



Mecanismos de crecimiento y desarrollo microestructural de cerámicas superconductoras texturadas

Ana Esther Carrillo Fernández

MEMÒRIA DE LA TESI DOCTORAL

Programa de Doctorat en Ciència de Materials

Directors:

Prof. Xavier Obradors i Berenguer

Prof. Teresa Puig i Molina

Tutor:

Catedr. J. Francesc Piniella Febrer

Institut de Ciència de Materials de Barcelona, ICMAB

Consejo Superior de Investigaciones Científicas, CSIC

Departament de Geologia

Universitat Autònoma de Barcelona, UAB

Bellaterra, desembre 2015



En **Xavier Obradors i Berenguer** i **Teresa Puig i Molina**, ambdós Professors Investigadors a l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona ICMAB-CSIC i **J. Francesc Piniella Febrer** Catedràtic del departament de Geologia, Unitat de Cristal·lografia i Mineralogia, UAB

CERTIFIQUEN

Que **Ana Esther Carrillo Fernández**, llicenciada en Geologia, ha dut a terme, sota la nostra direcció, el treball presentat que porta per títol “Mecanismos de crecimiento y desarrollo microestructural de cerámicas superconductoras texturadas”, i queda recollit com a memòria de la Tesi Doctoral per compendi de publicacions per optar al grau de Doctor en Ciència de Materials en el programa de doctorat en Ciència dels Materials. I perquè així consti, signen el present certificat.

Bellaterra, 1 de desembre de 2015

Prof. Xavier Obradors i Berenguer
Director

Prof. Teresa Puig i Molina
Directora

Catedr. J. Francesc Piniella Febrer
Tutor:



AUTORITZACIÓ DE PRESENTACIÓ DE TESI DOCTORAL EN MODALITAT DE COMPENDI DE PUBLICACIONS

En **Xavier Obradors i Berenguer** i **Teresa Puig Molina**, Professors Investigadors del Consejo Superior de Investigaciones Científicas a l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona ICMAB i **J. Francesc Piniella Febrer** Catedràtic d'universitat al departament de Geologia, Unitat de Cristal·lografia i Mineralogia, UAB.

AUTORITZEN

La presentació en la modalitat de compendi de publicacions de la Tesi Doctoral titulada **“Mecanismos de crecimiento y desarrollo microestructural de cerámicas superconductoras texturadas”**, presentada per la llicenciada en Geologia Ana Esther Carrillo Fernández, per optar al grau de Doctor en Ciència de Materials per la Universitat Autònoma de Barcelona (UAB), i certifica que ha estat realitzada sota la seva codirecció a l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona ICMAB, Consejo Superior de Investigaciones Científicas CSIC.

Bellaterra, 1 de desembre de 2015

Prof. Xavier Obradors i Berenguer
Director

Prof. Teresa Puig i Molina
Directora

Catedr. J. Francesc Piniella Febrer
Tutor:



En **Xavier Obradors i Berenguer** i **Teresa Puig i Molina**, ambdós Professors investigadors a l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona ICMAB-CSIC

CERTIFIQUEN

Que els coautors dels articles que integren aquesta tesi doctoral per compendi de publicacions posseeixen tots el grau de doctor.

Que aquestes publicacions no han estat ni seran utilitzades per a un compendi de publicacions d'una altra tesi de la UAB o de fora.

I perquè així consti, signen el present certificat.

Bellaterra, 1 de desembre de 2015

Prof. Xavier Obradors i Berenguer
Director

Prof. Teresa Puig i Molina
Directora

TESI COM A COMPENDI DE TREBALLS PRÈVIAMENT PUBLICATS

La present Tesi Doctoral d'acord amb l'informe corresponent, autoritzat pels Directors de Tesi i l'Òrgan Responsable del Programa de Doctorat en Ciència de Materials, es presenta com un compendi de treballs prèviament publicats.

Les referències completes dels articles que constitueixen el cos de la tesi i en les quals el doctorand apareix com a primer autor són:

- Y₂BaCuO₅-free melt textured YBa₂Cu₃O₇: a search for the reference sample
A.E. Carrillo, T. Puig, J. Plain, J. Figueras, X. Obradors
Physica C 336, 213-226 (2000) **Capítol 4, Article 1**
- Growth and microstructure of MTG REBa₂Cu₃O₇ / RE'₂BaCuO₅ with heavy Rare Earth elements
A.E. Carrillo, P. Rodrigues Jr, T. Puig, A. Palau, X. Obradors H. Zheng, U. Welp, L. Chen, B.W. Veal, H. Claus, G.W. Crabtree
Physica C 372-376, 1119-1122 (2002) **Capítol 7, Article 4**
- Pushing and trapping phenomena in YBa₂Cu₃O₇ melt textured composites with BaZrO₃ and Ag additions
A.E. Carrillo, T. Puig, X. Obradors
Superconductor Science and Technology. 18, 77-81, (2005) **Capítol 5, Article 2**

Així mateix, es considera oportú incloure en la present Tesi per tal de complementar el seu contingut els següents articles en els quals el doctorand participa com a coautor:

- Self-seeded YBCO welding induced by Ag additives
T. Puig, P. Rodriguez Jr, A.E. Carrillo, X.Obradors, H. Zheng, U. Welp, L.Chen, H. Claus, B.W. Veal, G.W. Crabtree
Physica C 363, 75-79 (2001) **Capítol 8, Article 5**
- Melt growth and microstructure development of high critical current REBa₂Cu₃O₇ superconductors with a natural mixture of Rare Earths
P.Rodríguez, T. Puig, A.E. Carrillo, A. Palau, X. Obradors
Supercond. Sci. Technol. 15, 60-66 (2002) **Capítol 6, Article 3**

Indicar que la present tesi doctoral s'ha redactat en castellà i els articles en anglès.

Agradecimientos

Agraïments

La part més bonica de la meva feina es mostrar el més sincer agraïment a totes aquelles persones sense les quals aquest treball no s'hauria pogut desenvolupar.

Al professor Xavier obradors i a la professora Teresa Puig, directors d'aquesta Tesi doctoral vull mostrar un agraïment molt especial per haver-me dirigit aquest treball amb el qual he rebut una formació d'inestimable valor científic i personal, i sobretot per la gran confiança, ànims i ajut que m'han donat en tot moment, que han sigut molts en tots aquests anys. Sense el seu suport, aquest treball d'investigació no hauria estat possible i moltíssimes coses més...Gràcies.

Al Catedràtic Joan Francesc Piniella del departament de Geologia, Unitat de Cristal·lografia i Mineralogia, UAB per haver acceptat ser tutor d'aquesta tesi. Moltes gràcies.

Als Doctors, Jordi Figueras, Jérôme Plain, Ernest Mendoza i Anna Palau per ajudar-me amb les mesures físiques i alguns d'ells hores al despatx i laboratori.

Al Doctor Pedro Rodríguez Jr del departament de Física, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Brazil per portar la Xenotima i les hores al laboratori.

Al Doctor Helmut Claus del “department of Physics, University of Illinois at Chicago and Materials Science Division, Argonne National Laboratory, USA” y al doctor G.W. Crabtree, “Materials Science Division, Argonne National Laboratory, USA” per la col·laboració i l'estada al laboratori.

A l'antic grup de “Materials Magnètics i Superconductors” que em va acollir quan vaig arribar a l'ICMAB i a tota “la gran família”, que tinc la sort de pertànyer de l'institut de Ciència de Materials de Barcelona, pel seu supor, companyerisme i germanor durant aquests anys... pels coneixements multidisciplinaris que m'han aportat en el camp de la Ciència de Materials.

Als companys de l'ICMAB, Administració, Manteniment, Servei d'informàtica, Difracció Raig X, Biblioteca, Neteja, etc... pel seu “saber fer”.

A aquells amb qui he compartit estones de xerrades, despatx i laboratori fent encara més agradable la feina. Han estat molt anys i moltíssims companys que van arribar i molts d'ells marxar... seria molt difícil anomenar a tots perquè segurament em deixaria algú...a tots vosaltres moltes gràcies.

A la meva família, en especial a la meva mare, per el seus ànims i la seva enteresa. A Juan Manuel, per la seva paciència i el seu recolzament incondicional i especialment a la meva filla Arianna, per les seves paraules, petonets, abraçades i el seu somriure que m'ha donat tot.

A la meva família...per tot.

ÍNDICE GENERAL

Resumen	1
Motivación	5
Capítulo 1. Introducción	9
Capítulo 2. Objetivos	49
Capítulo 3. Presentación	55
Capítulo 4. Artículo 1: Y_2BaCuO_5 -free melt textured $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$: a search for the reference sample	67
Capítulo 5. Artículo 2: Pushing and trapping phenomena in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ melt textured composites with BaZrO_3 and Ag additions	83
Capítulo 6. Artículo 3: Melt growth and microstructure development of high critical current $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ superconductors with a natural mixture of Rare Earths	91
Capítulo 7. Artículo 4: Growth and microstructure of MTG $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ / $\text{RE}'_2\text{BaCuO}_5$ with heavy Rare Earth elements	101
Capítulo 8. Artículo 5: Self-seeded YBCO welding induced by Ag additives	107
Capítulo 9. Conclusiones	115
Referencias	121
Anexo A (<i>Relación de Técnicas de Análisis y Caracterización</i>)	129
Anexo B (<i>Relación de Composiciones</i>)	133
Anexo C (<i>Relación de Procesos Térmicos</i>)	137
Anexo D (<i>Xenotima y Tulio</i>)	143
Anexo E (<i>Relación de Artículos Publicados y Patentes</i>)	151

Resumen

Este trabajo se ha enfocado hacia la obtención, optimización, estudio y caracterización microestructural de cerámicas superconductoras texturadas másicas de REBCO siendo RE; Y, *Tm* y *Xenotima**, así como sus soldaduras.

La técnica de crecimiento cristalino empleada ha sido la de solidificación direccional inducida por semilla, Top Seeding Melt Textured Growth (TSMTG).

Con el objetivo de mejorar las propiedades microestructurales, físicas y mecánicas se han optimizado las diferentes variables en el crecimiento y la composición por medio del uso de aditivos secundarios (Y211, óxidos de Zr: $BaZrO_3$ y $YBa_2ZrO_{5,5}$, RE, Ag, CeO_2).

Se han establecido diferentes modelos de crecimiento para muestras texturadas (TSMTG), ya que se ha producido una modificación en los mecanismos de crecimiento generada principalmente por los aditivos secundarios.

Por un lado se han producido espectaculares procesos de arrastre/atrapamiento de partículas en los monodominios superconductores generados por la presencia de óxidos de Zr. Hecho que ha permitido obtener novedosas muestras de referencia (monodominios texturados maclados superconductores de YBCO libres de inclusiones de Y211 y de características comparables a un monocristal).

Por medio de la adición de Ag a los materiales TSMTG con óxidos de Zr se han mejorado las propiedades mecánicas y superconductoras de estas muestras de referencia, al disminuir la densidad y propagación de grietas. De nuevo se ha obtenido una nueva muestra de referencia con inclusiones de partículas de Ag con una morfología elongada casi cilíndrica pero libre de inclusiones (Y211 y óxidos de Zr).

Por otro lado se ha producido una espectacular redistribución iónica entre partículas atrapadas y la matriz superconductora en muestras REBCO texturadas siendo RE: *Tm* y *Xenotima*. Generándose, de nuevo, novedosas muestras de referencia.

Finalmente debido a la demanda de materiales texturados monodominio de grandes dimensiones y geometrías diversas que tengan una densidad de corriente crítica (J_c) elevada, buenas propiedades superconductoras y también mecánicas se han realizado innovadores procesos de uniones superconductoras complejas utilizando compuestos (*TmBCO*, compuestos de plata (*YBCO/Ag* (TSMTG) e *YBCO/AG policristalino*) como agentes soldantes puesto que su punto de fusión es inferior al del material REBCO. Ello ha permitido establecer un nuevo proceso de soldadura que permite obtener morfologías complejas.

*Xenotima es una mezcla natural de tierras raras obtenida de Brasil. El contenido típico de esta mezcla natural es (% mol): 54% Y_2O_3 , 14% Yb_2O_3 , 11% Lu_2O_3 , 10% Re_2O_3 , 7% Dy_2O_3 , 2% Tm_2O_3 , 2% Ho_2O_3 .

Motivación

La principal motivación de esta Tesis es la obtención de cerámicas texturadas y su caracterización microestructural, definiendo, controlando y modificando los mecanismos de crecimiento de cerámicas texturadas másicas de $REBa_2Cu_3O_x$ (REBCO) donde RE es tierra rara (Y, Tm, Xenotima*) para la obtención de monodominios texturados másicos. La técnica de crecimiento cristalino empleada en la obtención de todas las muestras ha sido la de solidificación direccional inducida por semilla, Top Seeding Melt Textured Growth (TSMTG).

Optimizando las diferentes variables del crecimiento y la composición con el uso de aditivos secundarios (Y_2O_3 , $BaZrO_3$, RE, Ag, CeO_2), donde cada uno de ellos cumple una función específica, tanto a nivel de crecimiento como de propiedades físicas y mecánicas, se han podido obtener muestras novedosas y de gran calidad.

También serán descritos los procesos específicos de optimización a nivel de crecimiento así como los diferentes mecanismos de crecimiento presentes en las diferentes muestras obtenidas, estableciéndose diferentes modelos de crecimiento para muestras texturadas. Hay que hacer mención especial al profundo análisis que se mostrará del espectacular efecto de arrastre-atrapamiento entre partículas sólidas y/o líquidas en muestras texturadas superconductoras de REBCO.

El control de los mecanismos de crecimiento, así como el control de las variables, permite la elaboración de materiales cerámicos superconductores másicos adaptados y optimizados para su posible aplicación específica “Materiales a la carta”.

Debido a la demanda de materiales texturados monodominio de grandes dimensiones y geometrías diversas que tengan una densidad de corriente crítica (J_c) elevada, buenas propiedades superconductoras y también mecánicas se ha abordado un paso adelante en la de la utilización de compuestos (Tm123, Ag...) como agentes soldantes en procesos de soldaduras complejas puesto que su punto de fusión es inferior al del material REBCO. Ello ha permitido establecer un nuevo proceso de soldadura que permite obtener morfologías complejas.

Xenotima* es una mezcla natural de tierras raras obtenida de Brasil. El contenido típico de esta mezcla natural es (% mol): 54% Y_2O_3 , 14% Yb_2O_3 , 11% Lu_2O_3 , 10% Re_2O_3 , 7% Dy_2O_3 , 2% Tm_2O_3 , 2% Ho_2O_3 .

Capítulo 1

Introducción

ÍNDICE CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Breve historia de la superconductividad y contexto actual	13
1.2 Definición y tipos de superconductores	14
1.3 YBCO ($YBa_2Cu_3O_{7.8}$)	17
1.3.1 Estructura tipo perovskita del YBCO	18
Parámetros de celda	19
Anisotropía	21
1.4 Defectos Microestructurales	22
1.4.1 Precipitados de fases no superconductoras de Y_2BaCuO_5 (Y211) o $RE'BaCuO_5$ (siendo RE' tierra rara)	23
1.4.2 Planos de Macla	23
1.4.3 Defectos de apilamiento y dislocaciones	25
1.4.4 Fronteras de grano	25
1.4.5 Microgrietas	26
1.5 Texturación de cerámicas másicas. Método de Texturación Por Fundido (MTG)	27
Método Bridgman	29
Método solidificación direccional inducido por semilla (TSMTG)	30
1.6 Efectos de los aditivos secundarios	32
1.6.1 Y211	32
1.6.2 CeO_2	32
1.6.3 Óxidos de Zr: $BaZrO_3$ $YBa_2ZrO_{5.5}$	33
1.6.4 Ag_2O	34
1.7 Crecimiento de muestras texturadas YBCO y REBCO (TSMTG). Aspectos experimentales	34
1.8 Soldaduras	44

1.1 Breve historia de la superconductividad y contexto actual

La superconductividad fue descubierta, en el año 1911 por el científico holandés Heike Kamerlingh-Onnes quien midió la conductividad eléctrica del Hg [1] y descubrió que ciertos metales, por debajo de cierta temperatura característica de cada material (Temperatura Crítica, T_C) conducían la electricidad sin ningún tipo de resistencia eléctrica descubriendo la superconductividad a través de una de sus dos propiedades fundamentales, la resistencia nula al paso de la corriente eléctrica, es decir la corriente eléctrica puede circular sin disipar energía. La segunda propiedad fue descubierta en 1933 por Walter Meissner y Robert Ochsenfeld [2] los cuales descubrieron que los materiales superconductores tienen además la capacidad de expulsar el campo magnético de su interior, conocido también como efecto Meissner. Este diamagnetismo perfecto diferencia a los materiales superconductores de los materiales conductores perfectos que no poseen esta propiedad. Ellos descubren que no tan solo el campo no penetra en un material superconductor sino que éste expulsa el campo magnético de su interior al transitar del estado normal al superconductor y puede ser tan fuerte que puede hacer levitar a un imán colocado sobre un material superconductor.

En 1950 los físicos soviéticos L.D. Landau y V.L. Ginzburg desarrollaron la teoría de transición de fases termodinámicas con ayuda de la mecánica cuántica. Esta teoría se conoce con el nombre de “Teoría de Ginzburg-Landau” y permite deducir la energía libre de un sistema superconductor y sus propiedades magnéticas observadas en el laboratorio.

A pesar de los grandes avances realizados, la teoría del estado superconductor tardo más de 40 años en aparecer. Fue en 1957 cuando los científicos norteamericanos J. Bardeen, L.N. Cooper y T.R. Schrieffer postularon la teoría BCS [3], la cual explica de manera precisa los fenómenos microscópicos observados. Es esta una teoría con la cual se pueden explicar dichos fenómenos en superconductores de baja temperatura crítica (T_C) pero no en los de alta temperatura crítica (T_C) que aún se desconocían. Este trabajo les valió el Premio Nóbel de física en 1972.

Durante los años siguientes se fueron optimizando las propiedades de estos superconductores y descubriendo nuevos, pero ninguno era capaz de sobrepasar el record de los 23K que tenía el Nb_3Ge . [4]

Fue en el año 1986 cuando los físicos alemanes J.G. Bednorz y K.A. Müller [5] del IBM Research Laboratory (Rüschlikon, Suiza) descubrieron las propiedades superconductoras de un cuprato de lantano dopado con bario ($La_{1-x}Sr_xCu_2O_4$), sintetizado por Michel *et al* [6] en la universidad de Caen, Francia. Este compuesto tenía una T_C cercana a 35K y una estructura perovskita. Este compuesto revolucionó el mundo de la superconductividad, abrió nuevas vías de investigación, valiéndoles el Premio Nóbel en 1987.

Un año después, en febrero de 1987 un nuevo cuprato, $YBa_2Cu_3O_{7.8}$ (YBCO) con T_C superior a 92K fue descubierto por C.W. P. Chu de la Universidad de Alabama, (Huntsville, USA) en colaboración con W. Lu de la Universidad de Houston [7].

A este descubrimiento le siguieron compuestos con bismuto y talio $Bi_2Ca_2Sr_2Cu_3O_{10}$ con una T_C de 110K y el $Tl_2Ba_2Ca_3Cu_4O_{10}$ con una T_C de 128K. En la actualidad la mayor T_C a presión atmosférica es 138K en $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8.8}$ [8]. Para este compuesto, a altas presiones, la T_C alcanza valores de 160K.

Este interés se incrementó por la aparición de estos superconductores de alta temperatura crítica (SATC) los cuales por poseer una temperatura crítica T_C superior a la temperatura de licuefacción del nitrógeno líquido (77K) dieron un gran impulso a la superconductividad ampliando su rango de aplicación al ser un material tecnológicamente adaptable a las exigencias económicas.

Con el paso del tiempo los materiales superconductores por sus propiedades han adquirido gran importancia por el amplio espectro de aplicaciones tecnológicas que ofrecen. La investigación en el campo de los superconductores de alta temperatura crítica (SATC) ha estado enfocada hacia el desarrollo de dispositivos eléctricos de potencia, líneas de transporte eléctrico, motores e imanes[9], sensores SQUID, bobinas de campo magnético superconductoras, limitadores de corriente de falta superconductores. El status actual de los (SATC) y de los dispositivos magnéticos superconductores másicos, básicamente, están destinados en prototipos de cojinetes superconductores, en volantes de energía, sistemas de almacenamiento de energía (FESS) y sistemas de transporte por levitación magnética (Maglev)[10].

Todos estos dispositivos tienen un denominador común el uso de cerámicas texturadas másicas REBCO crecidas por métodos de texturación por fundido (MTG) [11] y la mayoría por las técnicas de método Bridgman y crecimiento inducido por semilla (TSMTG) [11-14]. Estos dos métodos de síntesis permiten la obtención de muestras grandes con una microestructura más compleja que los monocristales. En esta tesis todas las muestras se han obtenido por esta segunda técnica.

Los materiales para ser destinados en estas aplicaciones requieren densidades de corriente crítica (J_c) elevadas en presencia de campos magnéticos. La capacidad de atrapar campo en los superconductores texturados másicos depende de la densidad de corriente crítica (J_c) y el tamaño del monodominio libre de fronteras de grano y de otros defectos microestructurales que hagan disminuir sus propiedades superconductoras. Por ello todo el esfuerzo se ha centrado en el desarrollo de metodologías que incrementen las dimensiones así como el desarrollo de diseños con morfologías complejas que son requeridas para sistemas de levitación magnética, motores, rotores y limitadores de corriente. Actualmente el record lo tiene Masaru Tomita y Masato Murakami los cuales han logrado sintetizar un superconductor másico que puede atrapar campos magnéticos por encima de 17 teslas a 29K [11] no superado hasta la fecha.

La técnica de texturado por fundido (MTG) [12] se ha perfilado como la única técnica para la preparación de cerámicas másicas superconductoras libres de fronteras de grano.

Este proceso se encuentra limitado por la dificultad de producir grandes monodominios con complejas geometrías que son demandas para las aplicaciones. Para ello se ha optado por el uso de agentes soldantes para la realización de soldaduras.

1.2 Definición y tipos de superconductores

Un material superconductor es aquel que en determinadas condiciones, por debajo de una temperatura (Temperatura crítica, T_C), reúne básicamente las siguientes características:

1. Resistencia nula al paso de la corriente eléctrica, la corriente eléctrica puede circular sin disipar energía [1].

2. Efecto Meissner Ochsensfeld [2] capacidad de expulsar el campo magnético de su interior. En presencia de un campo externo, el material genera una imantación que contrarresta este campo (diamagnetismo perfecto).

Los superconductores tienen dos parámetros básicos para explicar su comportamiento:

$\lambda(T)$ *Longitud de penetración*, corresponde a la distancia a la cual es capaz de penetrar el campo magnético dentro de un superconductor.

$\xi(T)$ *Longitud de coherencia*, es la distancia en la que varía apreciablemente el parámetro de orden de un superconductor.

Si se toma el cociente entre las dos longitudes características de un superconductor $\xi(T)$ i $\lambda(T)$ se obtiene el *parámetro de Ginzburg-Landau* $\kappa = \lambda(T)/\xi(T)$. $\xi(T)$ y $\lambda(T)$ presentan la misma dependencia con la temperatura, el parámetro κ no depende y se convierte en una constante del material.

Hay dos tipos de superconductores:

Tipo I: Son aquellos que son capaces de mantener el campo magnético en su interior igual a cero hasta que el campo exterior aplicado rompe el estado superconductor. Son por lo general metales de punto de fusión bajos, muy puros y bastante libres de dislocaciones en su interior. Se caracteriza por el parámetro κ menor que $\frac{1}{\sqrt{2}}$ y se define como:

$$\kappa \equiv \frac{\lambda}{\xi} \leq \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (1.1)$$

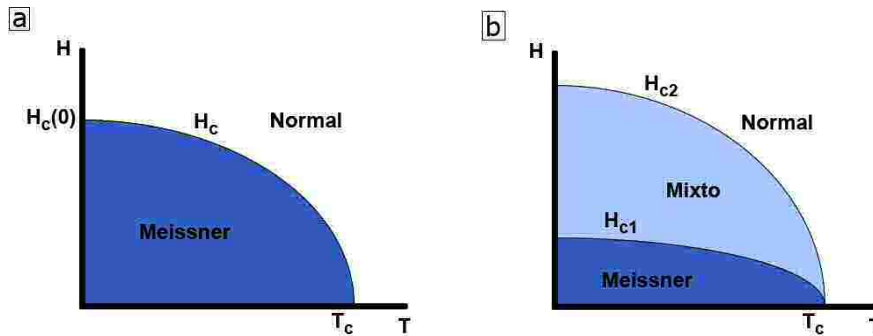


Figura 1.1 Diagramas de fase para los superconductores tipo I (a) y tipo II (b). La presencia del denominado estado mixto en los superconductores tipo II diferencia el comportamiento entre ambos materiales. Así como el estado Meissner se caracteriza por la expulsión total del campo magnético del interior de la muestra, el estado mixto se caracteriza por la presencia de vórtices en el material.

Tipo II: Son aquellos cuyo campo magnético en el interior pasa por un estado de transición en el cual ciertas líneas de flujo cuantizadas (*vórtices*) se introducen en él sin destruir su estado superconductor. Este estado se produce entre el estado superconductor y el normal, denominado estado mixto. En este caso:

$$\kappa \equiv \frac{\lambda}{\xi} \geq \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (1.2)$$

Un superconductor de tipo I se caracteriza por tener un campo crítico $H_c(T)$ por debajo del cual el material se encuentra en estado superconductor. Para campos superiores a $H_c(T)$ el material se encuentra en el estado normal (Fig. 1.1a). Para los superconductores de tipo II (pueden ser superconductores de baja corriente crítica o de alta corriente crítica (SATC)), en cambio presentan un diagrama de fases magnético más complejo, (Figura 1.1b).

Existen dos campos críticos: campo crítico inferior $H_{c1}(T)$ y campo crítico superior $H_{c2}(T)$. Para valores de campo inferior a $H_{c1}(T)$ el superconductor se encuentra en el estado Meissner-Ochsenfeld. Para valores superiores a $H_{c2}(T)$ el material pasa al estado normal, el campo magnético habrá destruido la superconductividad. Entre $H_{c1}(T)$ y $H_{c2}(T)$ existe una zona en que coexisten zonas con campo magnético nulo y zonas con campo magnético no nulo. Esta zona del diagrama de fases recibe el nombre de *Estado Mixto*. El diamagnetismo deja de ser perfecto y $H_{c1}(T)$ la expulsión del campo es parcial. El *Estado Mixto* se caracteriza por la presencia de vórtices en el material. Para campos superiores a H_{c1} e inferiores a H_{c2} existe penetración del campo magnético al interior del superconductor en forma de *vórtices*, el campo magnético penetra dentro del material en forma de pequeños tubos. Estos *vórtices* están formados por un núcleo compuesto de electrones que se encuentran en el estado normal y donde la densidad de los pares de Cooper es nula y por un anillo exterior donde circulan unas corrientes circulares superconductoras. Estas corrientes generan el campo del vórtice y circulan alrededor del núcleo en un radio del orden de la *longitud de penetración*, λ . Los vórtices por ser dominios de carácter magnético (transportan campo magnético a través del material), interactúan entre sí formando una red que minimiza su energía adquiriendo simetría triangular, que es la denominada red de vórtices o red de Abrikosof [15]. La presencia de defectos de dimensiones del orden de la longitud de coherencia ($\xi \sim 15\text{\AA}$ en el caso del $YBa_2Cu_3O_{7.8}$ (YBCO) 1.2nm a lo largo de los planos ab y 0.5nm a lo largo del eje c) dan lugar al debilitamiento de las propiedades superconductoras en estas zonas, de manera que los vórtices se anclarán en estos defectos. En los SATC, este fenómeno es muy importante por las reducidas dimensiones de la longitud de coherencia, dando lugar a posiciones preferenciales de los vórtices en estas muestras. De esta manera la existencia de defectos en las muestras superconductoras puede tener efectos importantes en el comportamiento magnético de estos materiales. En un material superconductor con inhomogeneidades los *vórtices* se pueden anclar en defectos microestructurales del propio material (*anclaje de flujo*). Se define así el valor máximo de *densidad de corriente* (J) que puede circular por un material superconductor sin disipación (sin movimiento de vórtices) como la *densidad de corriente crítica* J_c del material y a la fuerza que ejercen los defectos sobre el vórtice para evitar su movimiento se llama *fuerza de anclaje de vórtices* F_p (del inglés Pinning Force).

Dado el bajo valor de longitud de coherencia ξ en SATC, se espera un bajo valor de la fuerza de anclaje en comparación con los superconductores del tipo II convencionales. El alto valor de J_c que los SATC poseen es básicamente debido a la gran densidad de defectos presentes en su estructura cristalina [16].

La presencia o ausencia de centros de anclaje de flujo en el material serán determinantes a la hora de aumentar o disminuir la densidad de corriente crítica.

La línea de irreversibilidad es la línea que separa ambas fases (líquido-sólido de vórtices) representa una transición de fase de segundo orden en sistemas donde la red de vórtices se encuentra desordenada [17]. En la fase de líquido de vórtices el material disipa energía ante el paso de una corriente eléctrica por lo que la zona del diagrama $H(T)$ relevante para aplicaciones de superconductores (zona de trabajo sin disipación de energía) está determinada por la línea de irreversibilidad, es decir el límite al cual el superconductor pasa a tener $J_c \sim 0$ ($A \cdot cm^{-2}$) para una temperatura y un campo magnético aplicado determinado.

El YBCO es el material que cuenta con una línea de irreversibilidad más alta en temperatura y por consiguiente el más amplio rango de trabajo para aplicaciones [18] (Figura 1.2).

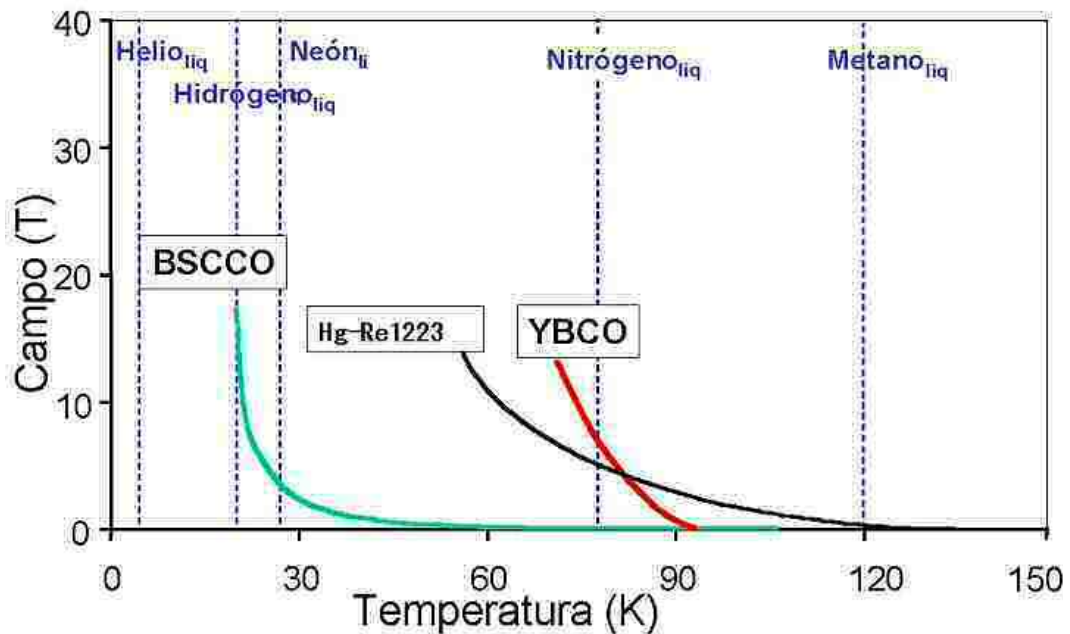


Figura 1.2 Curvas de Irreversibilidad de diferentes cupratos.

1.3 YBCO ($YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$)

Como ya hemos visto, YBCO ($YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$), es un superconductor de alta temperatura crítica, de tipo II y se caracteriza por tener una estructura laminar, o sea, planos bidimensionales conductores de $Cu-O_2$ en el plano ab separados por bloques estructurales de reserva de carga y cadenas metálicas de CuO situadas en la dirección del eje b, intercaladas en los bloques de reserva de carga. La evidencia de la superconductividad en los planos de los cupratos fue evidenciado por Cava et al [19-20].

1.3.1 Estructura tipo perovskita del YBCO

El YBCO ($YBa_2Cu_3O_{7.8}$) es un compuesto cerámico con estructura tipo perovskita (figuras 1.3 y 1.4). Tiene una simetría rómbica aunque cristalográficamente se suele tratar como tres celdas pseudocúbicas. La estructura cristalográfica de estos compuestos es muy importante ya que sus propiedades dependen directamente de ella. YBCO ($YBa_2Cu_3O_{7.8}$) es una triple perovskita deficiente en O_2 ($A_3BX_{9.3}$), o sea su celda unidad con simetría rómbica está formada por el apilamiento de tres bloques tipo (celdas pseudocúbicas). Las perovskitas tienen una fórmula general ABX_3 donde:

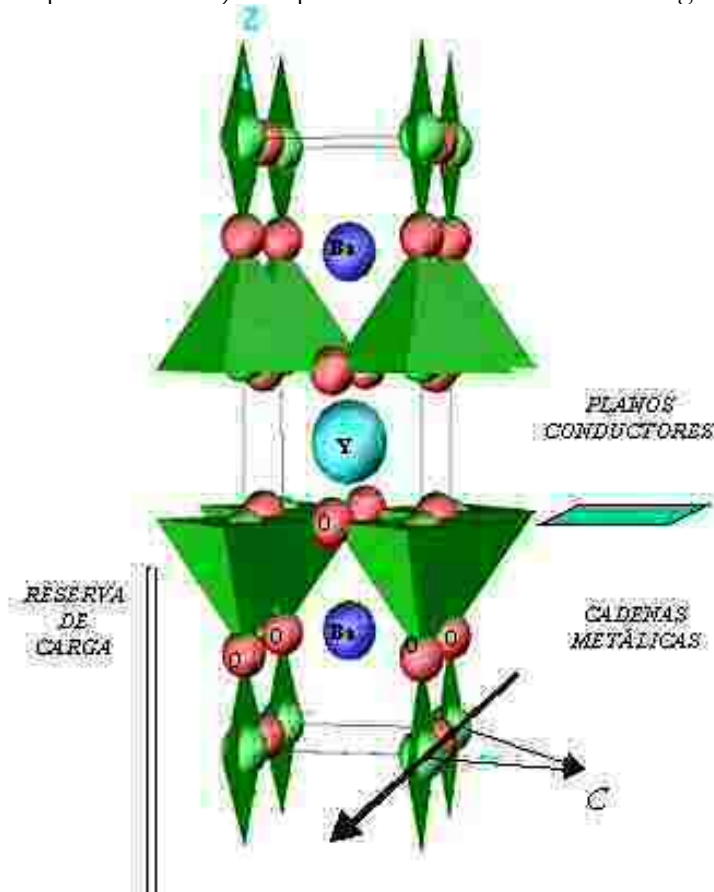


Figura 1.3 Estructura cristalina del YBCO superconductor.

A.- es un metal situado en el centro del cubo

Y.- bloque central

Ba.- bloque inferior y superior

B.- es otro metal de menor radio iónico localizado en los vértices del cubo

Cu. Forma capas de CuO_2 piramidales cuadradas y cadenas de CuO

X.- es un no-metal (O) situado en las aristas del cubo, entre los átomos B

Parámetros de celda

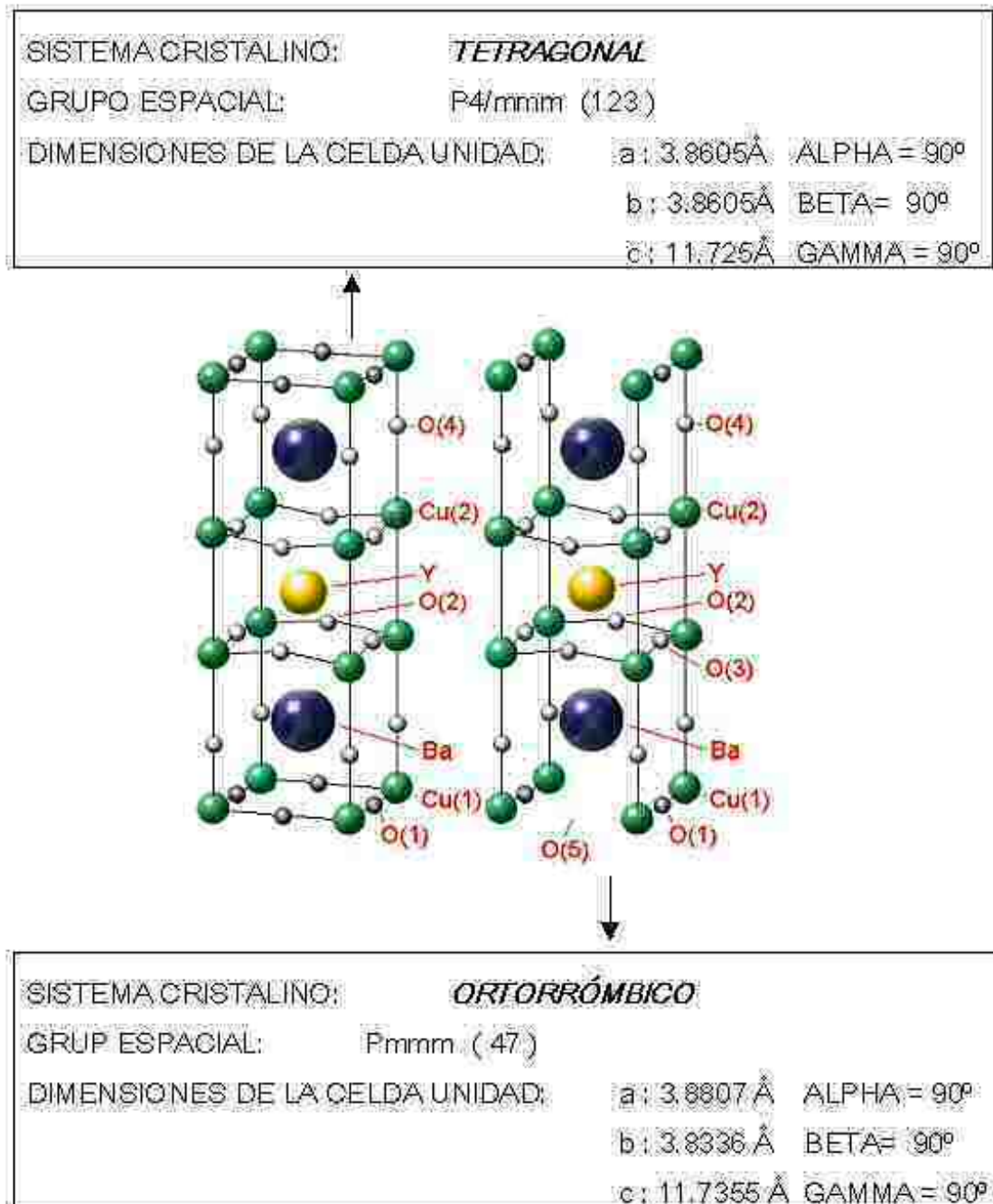


Figura 1.4 Modelos moleculares de la estructura perovskita del YBCO.

El contenido de O_2 en el YBCO es un factor importante con respecto a sus propiedades superconductoras. La celda unidad sería $YBa_2Cu_3O_9$ según el modelo teórico, pero el contenido máximo de oxígeno es de 7 átomos por celda unidad formando una estructura laminar típica de los superconductores de alta temperatura crítica. Su estructura, como ya se ha comentado anteriormente, consiste en una

secuencia sucesiva de planos $\text{CuO}/\text{BaO}/\text{CuO}_2/\text{Y}/\text{CuO}_2/\text{BaO}/\text{CuO}$ a lo largo de la dirección c. Esta variabilidad en el contenido de oxígeno genera una modificación de la estequiometría de los planos CuO que provoca que en la celda del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, δ tenga valores entre 0 (fase tetragonal y aislante) y 1 (fase rómbica y superconductora). Lo cual genera una alteración de los parámetros a, b y c. En la figura 1.5-a se puede observar como a partir de un contenido de oxígeno $\delta \sim 0.6$ ocurre la transformación de fase. También se observa un descenso en el parámetro de celda c al aumentar el contenido de oxígeno (figura 1.5-b). Obviamente, dentro de una transición superconductora-aislante se observa un cambio en la T_c del superconductor (figura 1.5 c). Entre $\delta \sim 0.4$ y 0.5 se observa una meseta la cual algunos autores asocian a dos tipos de fase rómbica, la I y la II.

La estequiometría del oxígeno puede variar por celda unidad en el rango 6-7 átomos de O distorsionando la estructura triple perovskita. El rango en que la estructura es superconductora y ortorrómbica es ($6.5 < \delta < 7.0$) y es semiconductor para ($\delta < 6.4$). $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ es ortorrómbico pero conforme el contenido en O desciende, la estructura deriva en una fase de transición con una simetría tetragonal y aislante. Las propiedades magnéticas y superconductoras de los superconductores de alta temperatura dependen principalmente del contenido de oxígeno de estos compuestos. Este contenido puede ser controlado por; la presión atmosférica, la temperatura de síntesis y el tratamiento de oxigenación. Siendo el tratamiento de oxigenación, en la práctica, uno de los más importantes.

Es conocido que la corriente en el estado superconductor fluye principalmente por los planos de CuO_2 en dirección paralela al plano ab. La temperatura crítica desciende con la no estequiometría de oxígeno. La superconductividad se pierde con un contenido de oxígeno menor que 6.5.

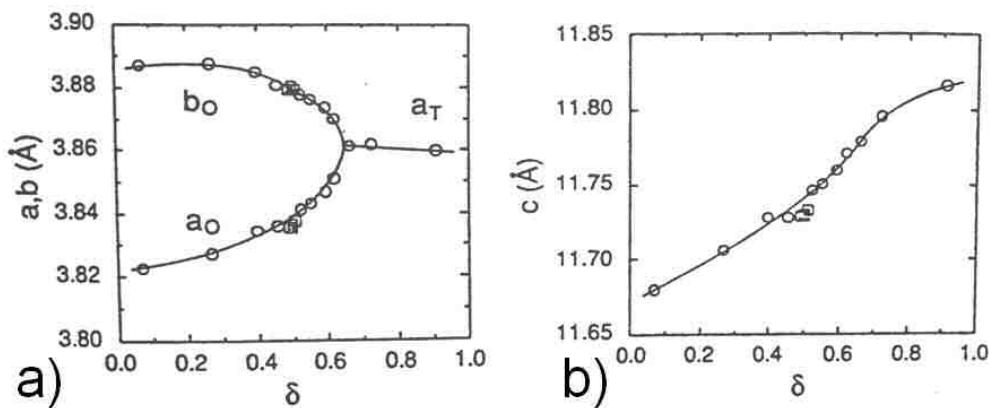


Figura 1.5(a y b) Representación de los diferentes parámetros de celda del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ frente al contenido de oxígeno.

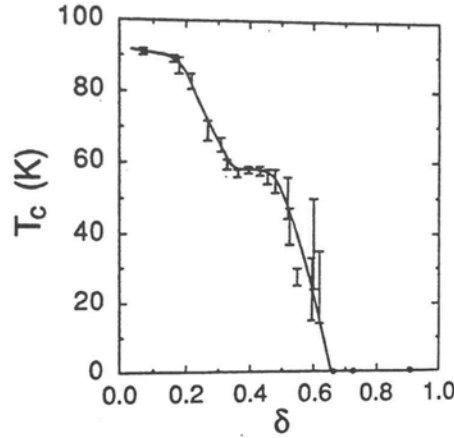


Figura 1.5c: Representación de la temperatura crítica del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ frente al contenido de oxígeno. Obsérvese la existencia de dos mesetas.

Anisotropía

La estructura cristalográfica del compuesto YBCO, y en general de los cupratos superconductores, es anisótropa tanto en el estado normal como superconductor, debido a la estructura laminar en capas que contienen cargas móviles, la presencia de cadenas metálicas favorece la reducción de la anisotropía de la muestra. Queda patente que la conductividad eléctrica en la dirección ab , que es la dirección de los planos de CuO_2 , es más elevada que la conductividad eléctrica en la dirección c , o sea, la dirección perpendicular a estos planos. Se diferencian dos resistividades: ρ_{ab} y ρ_c . La relación entre la resistividad en una dirección y la perpendicular determina la anisotropía del material. La anisotropía de un material se puede definir por un cociente de resistividades en el estado normal.

$$\gamma^2 = \rho_c / \rho_{ab} \quad (1.3)$$

El material YBCO es menos anisótropo que los otros cupratos siendo por ejemplo para el YBCO, considerado como moderadamente anisotrópico, $\gamma^2 \sim 50$. Si se compara con el $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ el cociente pasa a ser $\gamma^2 \sim 2 \times 10^5$, altamente anisotrópico. Los cupratos superconductores de Bi , Hg o Tl , debido a su estructura cristalográfica presentan esta alta anisotropía. Los planos de CuO_2 están separados por bloques aislantes que actúan como reservorios de carga. En el YBCO estos reservorios de carga del eje c contienen una cadena metálica lo que condiciona una mayor conductividad en esta dirección.

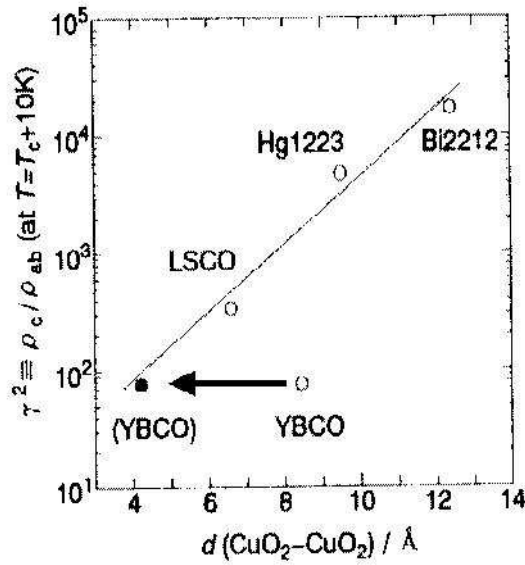


Figura 1.6 Dependencia del parámetro de anisotropía γ^{-1} con la distancia entre las capas de CuO_2 . En el YBCO la anisotropía está determinada por la distancia entre los planos de CuO_2 y las cadenas de CuO [21].

1.4 Defectos Microestructurales

Cómo ya se comentó anteriormente las imperfecciones en la microestructura del material superconductor pueden actuar como centros de anclaje de vórtices al deprimir localmente la superconductividad. Estos defectos dan lugar a una gran diversidad de comportamiento de los vórtices. Los defectos pueden actuar como centros de anclaje puntuales, lineales y planares según sea la relación entre la dirección del campo magnético y las dimensiones del defecto considerado. Hay que destacar que un mismo tipo de defecto puede actuar como centro de anclaje lineal o puntual según sea la dirección del campo magnético aplicado. Un compendio sobre los diferentes tipos de defectos en YBCO y los resultados obtenidos puede encontrarse en la siguiente referencia [22], ver figura 1.7.

Centros de anclaje puntuales, si el defecto tiene unas dimensiones del mismo orden que la longitud de coherencia del vórtice. De esta manera, la zona donde encontramos el defecto tendrá unas propiedades superconductoras deterioradas de manera que el vórtice está anclado puntualmente.

Centros de anclaje lineales, en que una de las dimensiones del defecto (la paralela al vórtice) más grande que la longitud de correlación, mientras que las otras dos pueden ser del mismo orden que la longitud de coherencia. El vórtice podrá estar anclado linealmente.

Centros de anclaje planares, planos de macla, pueden actuar como centros de anclaje lineal y centro de anclaje planar ($H//c$, $H//ab$) según sea la orientación del campo magnético aplicado.

1.4.1 Precipitados de fases no superconductoras de Y_2BaCuO_5 (Y211) o $RE'BaCuO_5$ (siendo RE' Tierra Rara)

Son precipitados secundarios cuya interfase con el YBCO actúan como centro de anclaje de vórtices lineales o puntuales según sea la dirección del campo magnético [23-24] debido a su naturaleza no superconductora y las dimensiones nanométricas de dichas interfase. Estos precipitados acostumbran a tener dimensiones $\sim 0.5-1\mu m$ a la vez que muestra una distribución homogénea en la matriz superconductora de YBCO o REBCO [25-26].

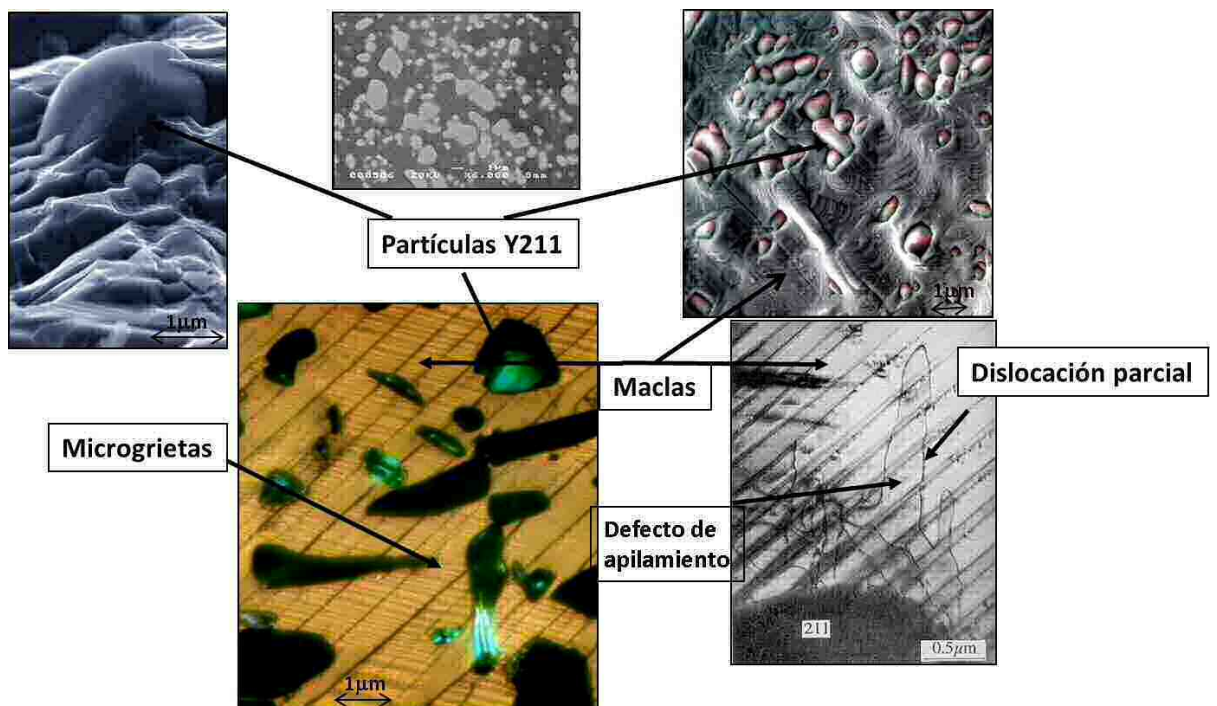


Figura 1.7 Conjunto de fotografías realizadas con diferentes técnicas y donde es posible identificar defectos microestructurales: SEM realizada con electrones retrodispersados donde son visibles las inclusiones secundarias de Y211 (pulida y sin pulir). Fotografía óptica de un texturado de YBCO con composición estándar donde se pueden observar las inclusiones de Y211 atrapadas en una matriz superconductora caracterizada por la presencia de maclas y de microgrietas paralelas al plano ab y fotografía TEM de una muestra de YBCO donde se identifican defectos de dislocaciones y defectos de apilamiento únicamente identificables con esta técnica

1.4.2 Planos de macla

La similitud en los parámetros de celda a y b en la estructura cristalina de YBCO y la transición estructural de la fase tetragonal a ortorrómbica a altas temperaturas $\sim 500-400^\circ C$ provoca la existencia de planos de macla en los cuales los parámetros de celda a y b se intercambian entre ellos. Los planos de macla están orientados a 45° respecto a los ejes cristalográficos a y b . Siendo este un defecto planar. Existen siempre dos familias de planos de macla los cuales son ortogonales entre ellos y que contienen la

dirección del eje c . La separación entre planos de macla, es del orden de $\sim 1000 \text{ \AA}$, en los texturados de YBCO [27-29] y en los monocristales de $\sim 5000 \text{ \AA}$. En las muestras de texturados de YBCO con aditivos de óxidos de Zr se pueden observar áreas de zonas macladas donde la separación de los planos de macla es del orden de ~ 5000 (Figura 1.8), comparables con la de los monocristales. Los planos de macla pueden actuar como centros de anclaje de vórtices y por lo tanto su estudio es del mayor interés [28,25-35].

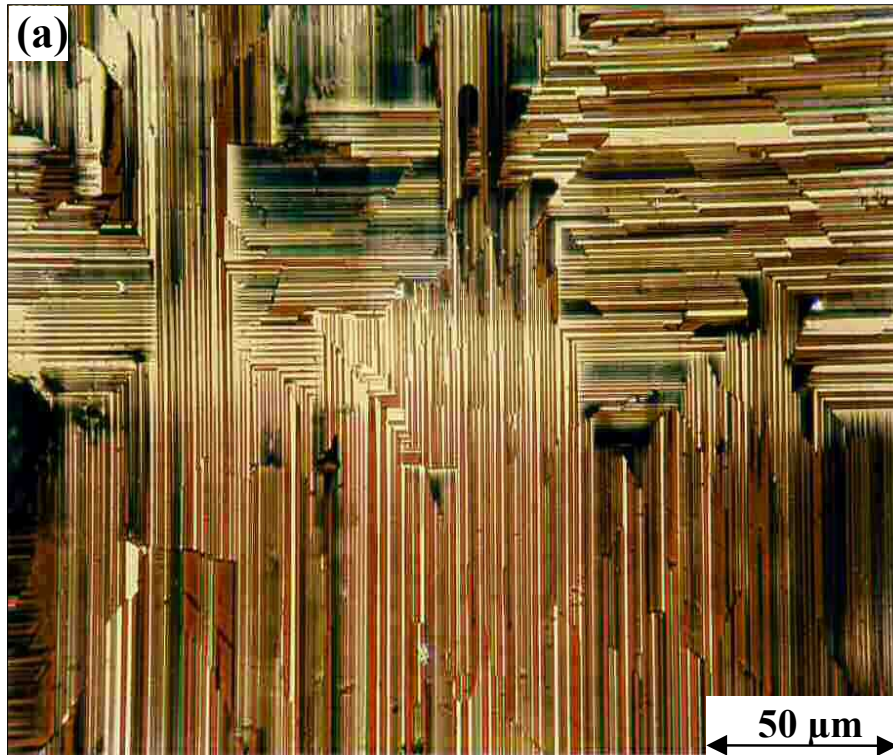


Figura 1.8 Fotografía óptica de maclas localizada sobre un plano ab de una muestra texturada de YBCO con aditivos de Zr , donde es posible diferenciar las dos familias del YBCO.

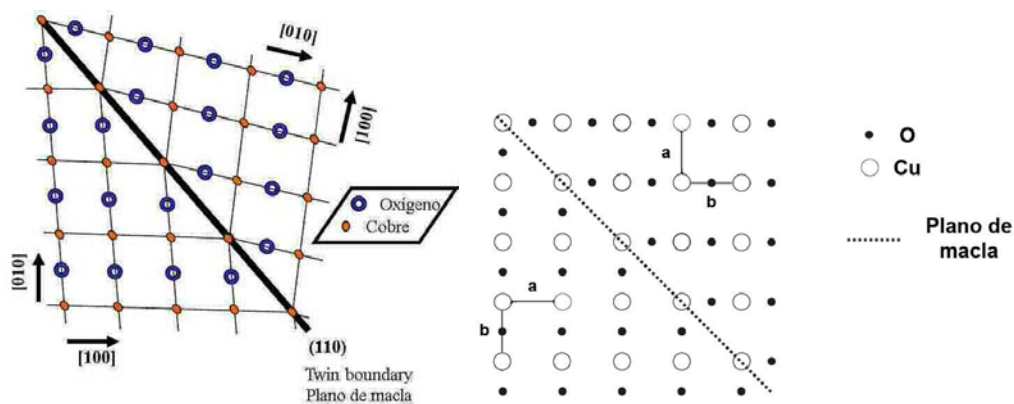


Figura 1.9 Esquematiza la formación de un plano de macla a partir de la posición de las cadenas en el plano a - b del material $YBa_2Cu_3O_7$.

1.4.3 Defectos de apilamiento y dislocaciones

En determinadas zonas de la matriz de YBCO es frecuente la formación de una doble cadena de CuO entre dos planos adyacentes de BaO dando lugar localmente a la fase $YBa_2Cu_4O_{8.8}$ (Y124). Esta fase es superconductora con una T_c de 80K inferior a la del YBCO que es del orden de 91K. Circunvalando a los defectos de apilamiento se encuentran las dislocaciones parciales que se sitúan por lo tanto paralelas al plano ab , como es posible apreciar en la figura 1.10. Las dislocaciones parciales pueden actuar como centros de anclaje lineales y centros de anclaje puntuales según sea la dirección del campo magnético.

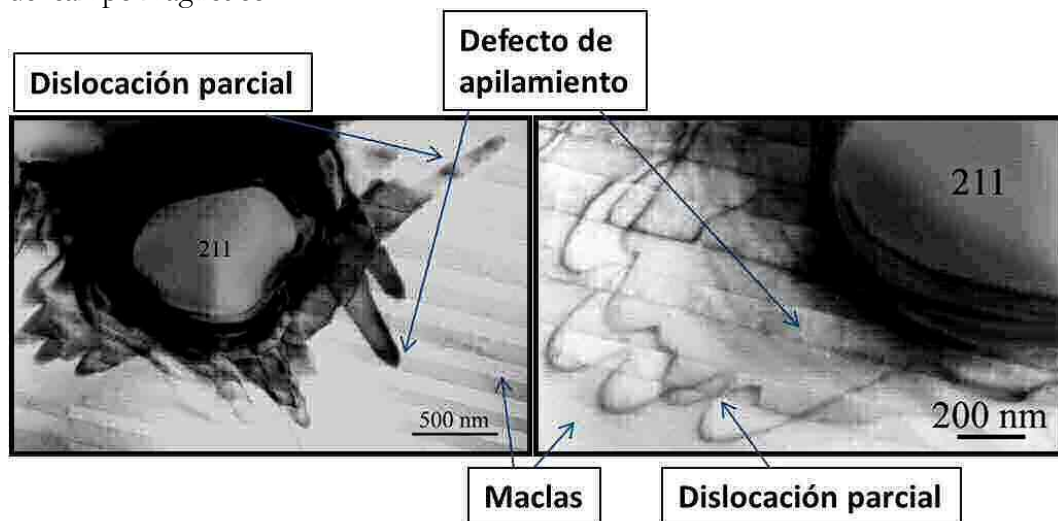


Figura 1.10 Microfotografías TEM donde es posible identificar planos de macla, los defectos de apilamiento y dislocaciones.

1.4.4 Fronteras de grano

Las fronteras de grano corresponden a las interfases entre dos granos que tienen diferente orientación y hay de dos tipos:

1º- de bajo ángulo (desorientaciones de 2-3º) que no afectan negativamente a las propiedades superconductoras del compuesto (como las que se muestran en la figura 1.11a



Figura 1.11a Fotografía óptica en el plano ab de fronteras de grano de bajo ángulo para una muestra texturada de YBCO.

2°.- de alto ángulo, (como las que se muestran en la figura 1.11b perjudiciales para las propiedades superconductoras. El objetivo, cuando se realiza el crecimiento, es evitarlas a toda costa. Pueden ir asociadas a nucleaciones heterogéneas.

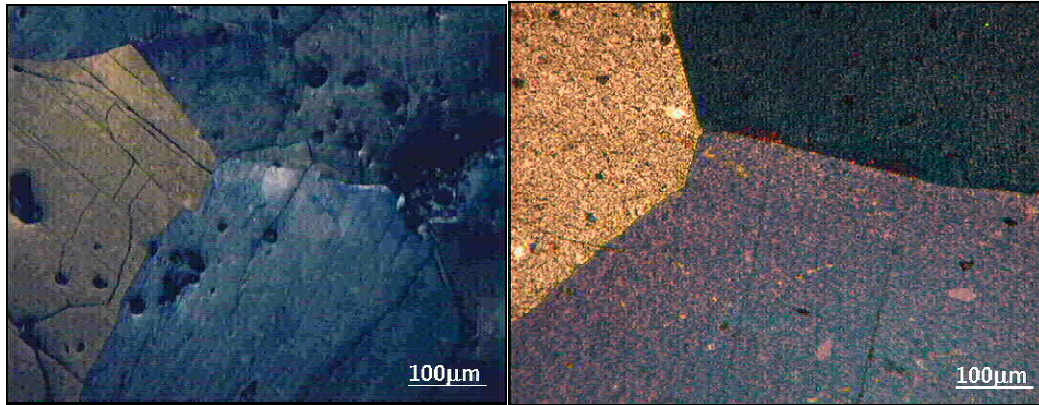


Figura 1.11b Fotografía óptica de fronteras de grano de alto ángulo, para una muestra texturada de YBCO.

1.4.5 Microgrietas

Las cerámicas texturadas másicas son de gran tamaño y poseen una gran densidad de microgrietas paralelas a los planos ab con una distancia media característica de algunos micrómetros como es visible en la figura 1.12b. Son difíciles de poder evitar en el crecimiento aunque con aditivos secundarios como Y211, Ag [36], $BaZrO_3$ [37-38] se han visto minimizados sus efectos.

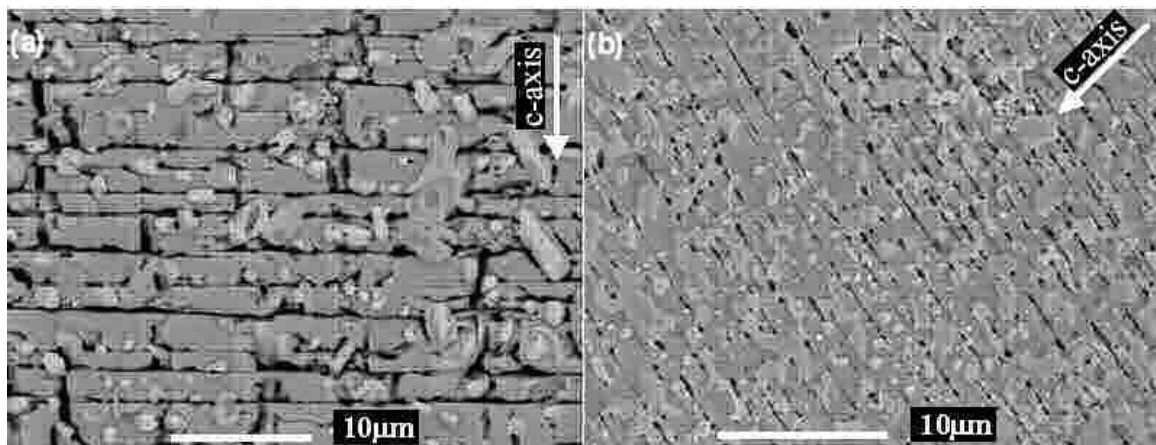


Figura 1.12 Microfotografías SEM mostrando los planos ac de las muestras químicamente atacadas de monodominios texturados de YBCO. (a) Muestra con un 25% en peso de Y211 crecidas con el tratamiento de densificación prefundido. Esta muestra se caracteriza por su perfecta y regular disposición de las grietas tanto paralelas como perpendiculares a los planos ab. (b) Muestra con 30% Y211 y 1% CeO_2 en peso crecida sin el proceso previo de densificación. Únicamente se pueden observar la típica disposición de las microgrietas ab paralelas a los planos ab y perpendiculares al eje c. También son visibles las inclusiones secundarias de Y211 en la matriz de YBCO.

Estas grietas paralelas a los planos ab se forman debido a las grandes tensiones durante la transformación de la fase tetragonal (T) a la fase ortorrómbica (O) [39]. Las microgrietas que crecen alrededor de las partículas de Y211 como resultado de

diferencias en los coeficientes de expansión térmica de la matriz superconductora y las partículas de Y211 durante los procesos de enfriamiento [40-41] no se propagan a través de las partículas de Y211 así las propiedades mecánicas de estos compuestos se ven mejoradas por la adición de partículas de Y211 [42-43].

Además, se pueden generar nuevos patrones micro/macrogrietas // a los planos $\{100\}$ (microgrietas c) por un proceso de pre-sinterización bajo atmósfera de O_2 anterior al proceso de cristalización por enfriamiento lento generando una red perpendicular. Las tres familias de plano macro/microgrietas forman una red casi pseudocúbica en tres dimensiones (figura 1.12a) [44].

Las características de las microgrietas paralelas al plano (001) (ab-microgrietas) son observadas en las superficies paralelas al eje [001] [45] (ver figura 1.12 a y b).

Una nueva clase de planos de macro/microgrietas paralelos a los planos $\{100\}$ (c-microgrietas), generan una red perpendicular.

1.5 Texturación de cerámicas másicas. Método de texturación por fundido (MTG)

En general, para incrementar la densidad de corriente crítica, es necesario la eliminación de las uniones débiles y la introducción de centros de anclaje. De los defectos descritos algunos candidatos a anclar vórtices son las maclas, defectos de apilamiento, vacantes de oxígeno, dislocaciones y por supuesto las inclusiones no superconductoras como la fase Y211.

Existen diferentes métodos de crecimiento para texturar cupratos superconductores másicos. Como se ha mostrado anteriormente han de eliminarse las fronteras de grano. El método de texturación por fundido (**MTG**) [13,46-47] es uno de los más efectivos. La técnica de **MTG** permite obtener superconductores másicos del orden de varios centímetros de longitud formados por un único grano o dominio eliminando la limitación sobre la densidad de corriente crítica, J_c , impuesta por las fronteras de grano de alto ángulo, aunque pueden formarse fronteras de grano de bajo ángulo ($\Delta\theta < 5^\circ$) que no influyen tanto en las propiedades superconductoras.

El método de procesado por fundido fue usado por primera vez por Jin et al. [13]. En general este método se basa en la fusión incongruente de los cupratos de alta T_c . Este método consiste en fundir y enfriar lentamente, bajo un gradiente térmico o isotérmico produciendo así la solidificación. Para controlar este proceso los diagramas de fase nos proporcionan la información necesaria. Ver figura 1.13.

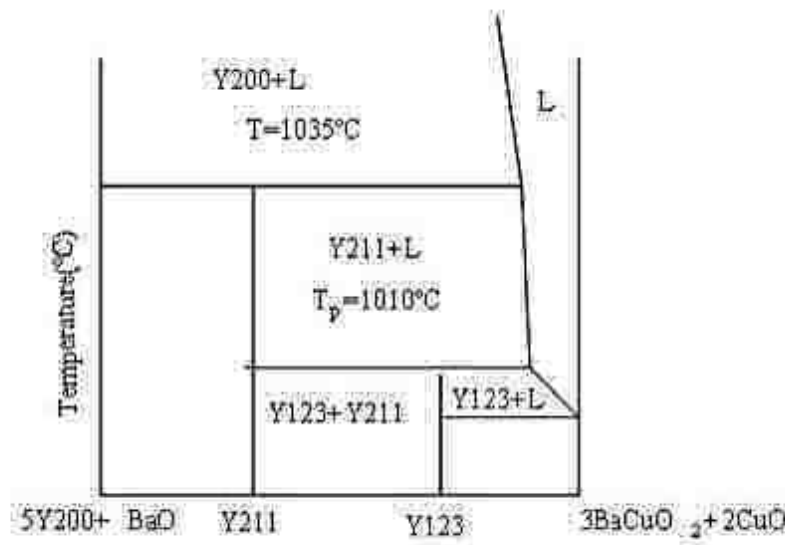


Figura 1.13 Diagrama de fases pseudo-binario a lo largo de la línea Y211-Y123, donde es posible observar dos transformaciones peritéticas [48].

Existen diferentes técnicas de crecimiento cristalino dentro del método de texturación por fundido como pueden ser: Procesado líquido-fase (**LPP**) [47], quench crecimiento fundido (**QMG**) [46], fundido-polvo fundido-crecimiento (**MPMG**) [49], proceso de reunión de polvo (**PMP**) [50-51], crecimiento fundido sólido-líquido (**SLMG**) [52] procesado por microondas de crecimiento texturado por fundido (**MMTG**) [53-55], método Bridgman y crecimiento inducido por semilla (**TS**).

Como hemos visto hasta el momento se han desarrollado diferentes métodos de procesado mediante la técnica del fundido. Todos estos métodos se pueden clasificar en cuatro categorías:

- 1.- Enfriamiento lento sin un gradiente impuesto de temperaturas (solidificación no-direccional).
- 2.- Enfriamiento lento con un gradiente impuesto de temperaturas pero sin un desplazamiento de la muestra (solidificación no-direccional).
- 3.- Enfriamiento lento con un gradiente impuesto de temperaturas y con un desplazamiento de la muestra (solidificación direccional).
- 4.- Enfriamiento lento con un gradiente de temperaturas y un inductor del crecimiento llamado semilla de nucleación (solidificación direccional).

Los métodos de texturación por fundido que pertenecen a las dos primeras categorías son esencialmente procesos no direccionales y los materiales superconductores resultantes están formados por múltiples dominios orientados. Las fronteras de separación entre estos dominios son fronteras de alto ángulo. Por esta razón las propiedades superconductoras son pobres.

Las dos segundas categorías son procesos direccionales de texturación por fundido y los dos métodos más comunes usados para el crecimiento de monodominios son:

Método Bridgman: Pertenece a la categoría 3. Este método consigue un control de la dirección de textura inducido por un desplazamiento. La mezcla de material en polvo es compactada (bajo presión isostática) en forma de barra. La principal característica de este método es el uso de un horno con gradiente térmico, (evitando los gradientes laterales que pueden generar multinucleación en los primeros estadios de crecimiento), por eso la temperatura máxima obtenida es ligeramente superior que la temperatura peritética de la mezcla. La barra se coloca en el horno y lentamente, a velocidad constante, se va desplazando en sentido ascendente. Una región de la barra, la que está situada en la región más caliente del horno, se encuentra en el estado fundido (la gran viscosidad de la mezcla, incluso en el estado líquido, evita que la barra se caiga). A medida que la región de líquido de la barra se aleja de la zona con una temperatura máxima, comienza a solidificar.

Diferentes granos aparecen en el comienzo de este proceso, pero la velocidad de crecimiento diferente entre ellos promueve la existencia de un solo grano bien texturado. Después de esta competencia inicial, el dominio induce a la solidificación orientada del líquido. Se obtiene un monodominio único ($l \sim 8-10$ cm, $\varnothing \sim 1$ cm) con los planos a-b forman un ángulo 60° con la dirección del gradiente térmico. Estos planos están orientados unos 45° con respecto al eje de la muestra [56-56]. Esta desorientación es consecuencia de los mecanismos de crecimiento del grano [58-60]. Nakamura et al. [59] correlaciona el ángulo δ entre los planos a-b y el eje de la barra con la relación R_{ab}/R_c donde R_{ab} y R_c son las velocidades de crecimiento a lo largo de las direcciones [110] y [001] respectivamente por la expresión:

$$R_{ab}/R_c = \cot g(\delta) \quad (1.4)$$

La dependencia de R_{ab} y R_c en el sobreenfriamiento fue determinada por Endo et al. [61] $R_{ab} \cong \Delta T^{1.9}$ y $R_c \cong \Delta T^{1.3}$ puede explicar la observación que el ángulo, δ , generalmente decrece cuando se incrementa la velocidad de solidificación [60] bajo gradiente térmico pequeño (para un horno clásico).

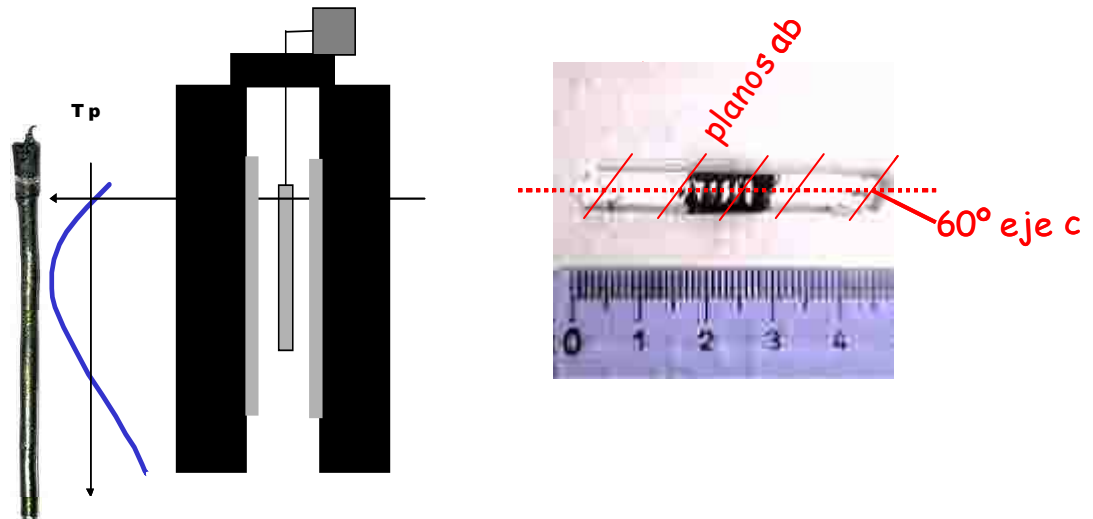


Figura 1.14 Esquema del modelo de crecimiento para el método Bridgman vertical y fotografía macroscópica de una barra obtenida mediante este proceso, donde se aprecia la disposición de los planos ab.

Muestras de YBCO crecidas por este método han sido caracterizadas física y microestructuralmente entre otros por Mendoza et al. [62] y Diko [63].

En esta Tesis, el material obtenido por esta técnica de solidificación direccional basado en la técnica de Bridgman vertical, ha sido empleado como inductor del crecimiento, o sea de semilla de $NdBa_2Cu_3O_7$ / $Nd_4Ba_2Cu_2O_{10}$, en el crecimiento inducido por semilla de $YBa_2Cu_3O_{7.8}$ [64-65].

Método solidificación direccional inducido por semilla: Dentro de la categoría cuatro se sitúa la técnica de solidificación direccional inducida por semilla (TSMTG) desarrollada inicialmente por Sawano et al. [66] objeto de esta Tesis.

Por medio de la técnica de solidificación direccional inducida por semilla (Top-Seeded Melt Textured Growth (TSMTG)) se obtiene unos mejores resultados debido al uso de semillas que actúan como inductores del crecimiento. El método de solidificación direccional inducido por semilla consiste en un proceso de crecimiento similar al MTG, con la diferencia esencial de que una semilla cristalina es colocada en la superficie superior de la pastilla prensada antes de su crecimiento. Las principales características que ha de reunir una semilla cristalina son las siguientes:

- 1.- Poseer una temperatura de fusión superior a la del material que se desea crecer.
- 2.- Una buena estructura cristalográfica con unos parámetros de celda similares a los del material que se desea crecer [67].
- 3.- Ha de tener una microestructura característica. Los planos ab de la semilla han de coincidir, con un buen contacto y orientación con el material a crecer.
- 4.- Ha de ser compatible químicamente.
- 5.- Ha de poseer una geometría y unas dimensiones adecuadas [68-69].

En general los materiales susceptibles para actuar como semillas en el crecimiento del YBCO han sido los siguientes: monocristales de $SrLaGaO_4$ [70], MgO (utilizados como inductor del crecimiento de $Nd123/Nd422$ por el método de solidificación direccional inducido por semilla) [71] o texturados de REBaCuO [72-74] entre otros y en particular: $Sm123$, $Nd123$, $Nd123/Nd422$ [64] debido a que sus parámetros de celda son muy similares a los del YBCO.

Esta semilla, localizada en la superficie de la muestra actuará como centro de nucleación heterogénea e iniciará la solidificación de un solo grano induciendo una orientación preferencial para el crecimiento del monodominio (nucleación simpatética) el cual crecerá homogéneamente. Se ha de limitar todo el proceso de enfriado lento (ventana de nucleación) entre la temperatura de nucleación heterogénea (crecimiento inducido por la semilla) y la nucleación homogénea temperatura en la cual pueden aparecer nucleaciones espontáneas indeseadas por cualquier parte de la muestra. Estas temperaturas están relacionadas con la energía de activación de cada proceso. En el caso del crecimiento de YBCO con semillas de $Sm123$ la temperatura máxima debe ser inferior a 1050°C y con semillas de $Nd123/422$ la temperatura máxima ha de ser inferior a 1060°C. Esto implica el no realizar un sobrecalentamiento a una temperatura mayor que ayudaría a evitar la multinucleación, a incrementar la formación de líquido y a eliminar la influencia de la microestructura del precursor [75]. La multinucleación ocurre como resultado de largos periodos de estancia en el estadio de

sobreenfriamiento y del crecimiento aleatorio de los cristales en diferentes partes de la muestra como pueden ser las paredes laterales o la zona que está en contacto con el sustrato o partículas. Morita et al. [64, 71, 75-76] investigó la temperatura de formación T_f de las diferentes fases $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ y encontró que las T_f se incrementaban con el radio iónico de los diferentes elementos de tierra rara RE como se puede apreciar en la tabla 1.1. La temperatura de fusión de las diferentes tierras raras ligeras RE, cuando forman el compuesto RE123, dependen de su radio iónico. La temperatura de fusión se ve incrementada cuando aumenta el radio iónico de las tierras raras [71]

Tabla 1.1 Radios iónicos y puntos de fusión de RE123 [71]. Los radios iónicos para número de coordinación igual a 8.

Tierra												
Rara	La	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
RE												
Radio												
Iónico	1.160	1.109	1.079	1.066	1.053	1.027	1.019	1.015	1.004	0.994	0.985	0.977
(Å)												
Punto	1090	1090	1060	1050	1030	1010	1000	990	980	960	900	880
De												
fusión												
(°C)												

Para un sistema con mezcla de tierras raras, T_f viene dado por el radio molar de cada una de las tierras raras presentes en el sistema. Por esto, T_f en RE123, debe ajustarse para cualquier cambio que se efectúe en la composición y esta propiedad puede usarse para reducir el área de sobreenfriamiento cuando se enfría lentamente (ventana de enfriamiento-solidificación) a una temperatura uniforme.

Cada compuesto tiene un diferente punto de fusión característico. Este hecho condiciona y beneficia en sus aplicaciones prácticas. Por ejemplo para el crecimiento de cerámicas másicas texturadas es un factor determinante en el crecimiento, tanto del compuesto a crecer como para las semillas que inducirán su posterior crecimiento. En el caso de Y123 su temperatura peritéctica está fijada experimentalmente en $\sim 1010^\circ\text{C}$, para el Nd123 y Sm123, 1090°C y 1060°C respectivamente. Estas temperaturas son superiores a la del Y123 por lo cual les convierte en buena candidata para ser semillas e inducir el crecimiento y hacer crecer estas cerámicas másicas texturadas con una perfecta orientación.

En esta Tesis todas las muestras se han sintetizado por la técnica de solidificación direccional inducida por semilla (TSMTG) en los laboratorios del Institut de Ciència de Materials de Barcelona ICMAB-CSIC y una muestra en Argonne National Laboratory de Chicago. En esta Tesis todos los compuestos monodominio texturados de YBCO/Y211 con/sin aditivos y REBCO han sido preparados por la técnica del crecimiento inducido por semilla (TSG) usando semillas de $NdBa_2Cu_3O_7/Nd_4Ba_2Cu_2O_{10}$

obtenidas por la técnica de crecimiento de solidificación direccional basado en la técnica Bridgman vertical que hemos visto en el apartado anterior.

1.6 Efectos de los aditivos secundarios

En esta Tesis hemos trabajado con distintos aditivos secundarios.

1.6.1 Y211

La microestructura de los materiales texturados de YBCO tiene como principal característica la presencia de precipitados de $Y_2BaCu_{3.5}$ (Y211) no superconductores dentro de la matriz superconductora provenientes de la mezcla inicial y del método de preparación [77] y tienen un papel muy relevante para mejorar las propiedades mecánicas. Además, la presencia de partículas de la fase Y211 tiene importantes efectos sobre el anclaje de los vórtices, mejorando de esta manera las propiedades superconductoras [78]. Las partículas de Y211 tienen una forma esférica ($r \sim 0.5-1\mu m$) cuya interfase tiene una efectividad de anclaje en todas las direcciones del campo magnético, aumentando por tanto la energía de activación térmica y la línea de irreversibilidad en todas las direcciones.

En general los efectos de la adición de Y211 en la matriz de YBCO o REBCO [24, 32, 79] son:

- Disminuir el tamaño de las partículas de Y211 provenientes de la descomposición peritética de la fase Y123 [74]. La adición de partículas properitéticas refina el tamaño de partículas de los precipitados de Y211 provenientes de la descomposición peritética de la fase Y123 (las partículas properitéticas de Y211 actúan como centros de nucleación).

- Previene de las pérdidas de líquido durante el proceso de fundido al incrementar la viscosidad del líquido. Permite mantener la geometría original de la muestra evitando algunas pérdidas de líquido a alta temperatura al dar consistencia sólida a la muestra.

- La difusión de los iones de Y^{3+} se verá delimitada favoreciendo así el suministro de este elemento en el frente de solidificación.

- Compensará las pérdidas de Y en los procesos de recombinación donde tiene lugar el atrapamiento de partículas de Y211.

- Actúa parando las fracturas e incrementando las propiedades mecánicas de las muestras [26] suprimiendo la formación de microgrietas [80-81].

- Las inclusiones de partículas de Y211 atrapadas en la matriz superconductora texturada de YBCO actúan como centro de anclaje de flujo de corriente de los vórtices [81] de esta manera la densidad de corriente crítica del material (J_c) es incrementada.

1.6.2 CeO₂

Adicionalmente, al introducir partículas de CeO₂ en la matriz de YBCO:

- Tiende a incrementar el número de centros de nucleación para las partículas de Y211 generadas durante la descomposición peritética. Forma partículas

nanométricas de Y_2O_3 a $800^\circ C$ [82] que actuarán como centros de Y211 durante el proceso de solidificación y por lo tanto el tamaño de estas partículas se reduce induciendo una distribución homogénea de las partículas de Y211.

- Incrementa la viscosidad del líquido en el estado semisólido [83] y por lo tanto se minimizan las pérdidas de líquido durante los procesos que tiene lugar a alta temperatura ayuda a mantener la estequiometría estable.

- A altas temperaturas el cerio reacciona localmente con el bario formando la fase cúbica con estructura perovskita de $BaCeO_3$.

El CeO_2 también se ha utilizado como substrato para crecer las pastillas texturadas de REBCO

1.6.3 Óxidos de Zr: $BaZrO_3$, $YBa_2ZrO_{5.5}$

La estructura perovskita del zirconato de bario, $BaZrO_3$, (ABO_3), es bien conocida desde hace tiempo por el interés de sus propiedades físicas y dieléctricas. La estructura es ortorrómbica con grupo espacial $Pm3m$ (221) y posee las siguientes dimensiones de celda unidad $a = b = c = 4.19300 \text{ \AA}$ y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

Posee un elevado punto de fusión ($\sim 2600^\circ C$), es bastante inerte (en su forma densa) respecto al ataque de ácidos y alcalinos, posee valores pequeños de constante dieléctrica. Al ser un óxido refractario, de características similares al CeO_2 , no es sencillo de sintetizar plenamente y además con elevadas densificaciones y tamaños de partícula relativamente pequeños, cosa que puede hacer variar las propiedades y no ser del todo significativas para este compuesto. Hay que mencionar que estudios recientes muestran que los óxidos de Zr son muy inertes en flujos $Ba-Cu-O$ haciéndolos buenos candidatos para ser utilizados como crisoles en el crecimiento de monocristales [84] y asimismo pueden ser considerados como buenos candidatos como fases secundarias para generar centros de anclaje en cerámicas texturadas de YBCO.

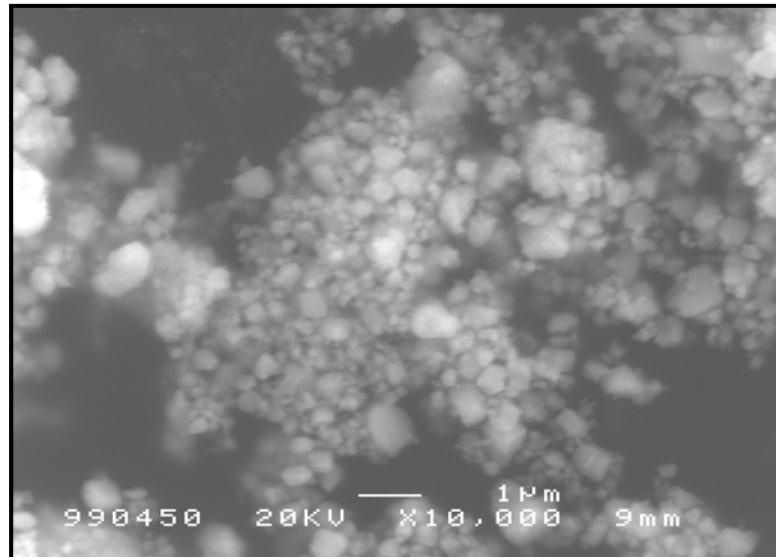


Figura 1.15 Fotografía SEM de partículas submicrométricas de $BaZrO_3$ (α).

La fase $YBa_2ZrO_{5.5}$ también posee estructura doble perovskita ($A_2BB'O_6$) siendo las dimensiones de la celda unidad el doble de la del zirconato de bario. Cristaliza en el

sistema cúbico centrado en las caras siendo el grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (225) con las siguientes dimensiones de celda unidad: $a = b = c = 8.42400\text{\AA}$ y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

Este material fue sintetizado para ser destinado como sustrato para el crecimiento de monocristales [85].

Los efectos de la adición de partículas de Zr serán expuestos en esta tesis.

1.6.4 Ag_2O

En muestras de YBCO/REBCO (TSMTG) debido a su carácter cerámico y por el método de crecimiento presentan una gran cantidad de defectos [42-43]. Las propiedades mecánicas son disminuidas y tienden a exfoliarse a lo largo de las grietas de los planos ab. Algunos estudios [36, 86-88] han confirmado que la adición de Ag tiene una influencia positiva en las propiedades mecánicas y en la resistencia a la fractura de los superconductores másicos procesados por fundido ya que son materiales cerámicos frágiles. En el ámbito de la microestructura Nakamura et al. [86], sobre la dispersión de la plata dentro de la matriz texturada superconductora de YBCO afirma que la plata no se difunde dentro de la matriz sino que tiende a formar inclusiones con una plasticidad superior al YBCO permitiendo relajar tensiones durante el proceso de oxigenación en el que el eje c se contrae. Todo ello conlleva una reducción del espaciado entre las microfracturas (ab-microfracturas y c-fracturas) debido a la alta plasticidad de los precipitados de Ag [36, 87] y reducción de la porosidad.

Además la adición de Ag reduce la temperatura peritética del YBCO 30°C [24, 89-91] lo que hace que sea buen candidato para la realización de soldaduras YBCO/Ag/YBCO [36, 92-93].

1.7 Crecimiento de muestras texturadas YBCO y REBCO (TSMTG). Aspectos experimentales.

El método de solidificación direccional inducido por semilla consiste en un proceso de crecimiento similar al MTG, con la diferencia esencial de que una semilla cristalina es colocada en la superficie superior de la pastilla prensada antes de su crecimiento como se ha descrito anteriormente.

El material a cristalizar, se mezcla y se prensa en estado sólido (polvo) y posteriormente se le somete al crecimiento inducido por semilla (Top-seeded Melt Textured Growth (TSMTG)). Una muestra estándar de YBCO inicialmente parte con una composición inicial de $(70\%Y_{123} + 30\%Y_{211}) + 1\%CeO_2$. En el apéndice B se muestra la relación de composiciones iniciales realizadas para la síntesis de las muestras que forman parte de esta Tesis.

En primer lugar los materiales precursores en polvo, son mezclados y homogeneizados en un molino de bolas por un período de una hora, tiempo que fue previamente optimizado.

Tabla 1.2 Tabla resumen – esquema de los diferentes materiales utilizados como precursores en las mezclas iniciales.

	METODOLOGÍA DE SÍNTESIS	TAMAÑO INICIAL DE PARTÍCULA	MÉTODO DE REDUCCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA	TAMAÑO FINAL DE PARTÍCULA, r
YBa₂Cu₃O_{7.8}	Reacción de estado sólido (SOLVAY/ICMAB)	$r \sim 4-5\mu\text{m}$	Molino de bolas	$r \sim 1-2\mu\text{m}$
REBa₂Cu₃O_{7.8}	Reacción de estado sólido (ICMAB)	$r \sim 4-5\mu\text{m}$	Molino de bolas	$r \sim 1-2\mu\text{m}$
TmBa₂Cu₃O_{7.8}	Reacción de estado sólido (Argonne)	$r \sim 4-5\mu\text{m}$	Molino de bolas	$r \sim 1-2\mu\text{m}$
Y₂BaCuO₅	Spray Drying (PRAXAIR)	Aglomerados de $r \sim 10\mu\text{m}$ Partículas esféricas $\leq 1\mu\text{m}$	Molino de bolas	$r \sim 0.5-1\mu\text{m}$
CeO₂	(SIGMA/ALDRICH)	$r < 10\mu\text{m}$	-	$r < 10\mu\text{m}$
BaZrO₃ YBa₂CuO_{5.5}	Reacción de estado sólido (ICMAB)	$\text{Ti} \Rightarrow$ $1\mu\text{m} \leq r \leq 10\mu\text{m}$	Molino de bolas + tamizadora	$\alpha \Rightarrow r \leq 1\mu\text{m}$ $\beta \Rightarrow 1\mu\text{m} \leq r \leq 5\mu\text{m}$ $\chi \Rightarrow 5\mu\text{m} \leq r \leq 10\mu\text{m}$ $\delta \Rightarrow r \geq 10\mu\text{m}$
Ag₂O	(SIGMA/ALDRICH)	-	-	-

El segundo estadio es densificar el polvo en forma de pastillas.

La densidad de las cerámicas máscas texturadas por el método de solidificación direccional inducido por semilla puede verse incrementada por diferentes procesos:

- 1.- Disminución del tamaño de partícula de los precursores
- 2.- Métodos mecánicos
- 3.- Métodos térmicos (Presinterizado)
- 4.- Métodos térmicos (Temperatura máxima-fundido)
- 5.- Densificación bajo atmósfera de O₂. (Argonne)

1.- Al disminuir el tamaño de partícula inicial ($< 1\mu\text{m}$) y favorecer una distribución uniforme y homogénea ayudamos a incrementar la densificación del material. Al incrementar la superficie específica de cada partícula, minimizamos el número de intersticios así como su tamaño. Evitando la formación de estos poros, evitaremos en la cerámica monodominio la presencia de porosidad así como las zonas inhomogéneas libres de partículas de Y211.

2.- Por medio del prensado isostático o uniaxial incrementamos aún más la densificación. La ayuda de líquidos lubricantes como pueden ser el etanol, polietilenglicol y la acetona favorecen una mayor compactación. El material precursor en polvo es prensado uniaxialmente en una prensa SPECAC con una presión de 5T/Cm^2 en un molde cilíndrico de acero inoxidable. Las muestras resultantes presentan un diámetro de 12mm y aproximadamente un 1cm de altura (ver figura.1.17).

3.- El presintetizado en un rango de temperaturas comprendido entre los 900°C y los 1000°C (siendo la temperatura óptima experimental de 925°C) durante periodos de tiempo que oscilan entre 24 y 48 horas ayudan a densificar las pastillas alrededor de un 75% para el YBCO.

4.- Al incrementar la temperatura máxima de sinterizado se tiende a generar la formación del fundido (líquido) siendo esta fase efectiva para promover la sinterización y por lo tanto para incrementar la densidad. En contrapartida se forma una fase líquida a alta temperatura (no superconductora) que tiende a acumularse en las fronteras de grano haciendo que los valores de J_c tiendan a decrecer al reducir e impedir el ensamblaje intergranular. Se pierde líquido (que formará la matriz superconductora) y por lo tanto se genera un exceso de fase 211 (fase aislante) y no se mantiene la relación estequiométrica inicial.

5.- Se realiza una densificación bajo atmósfera de O_2 previa al crecimiento lo que favorece una mayor densificación del material.

El siguiente paso es la propia fusión y obtención del semisólido y solidificación direccional. Sobre la pastilla compactada se coloca una semilla de un material con parámetros de celda similares a YBCO obtenidos mediante el método Bridgman. Para este estudio se han utilizado únicamente semillas de $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ / $\text{Nd}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ de dimensiones aproximadas de $2\text{X}2\text{X}2\text{mm}^3$ obtenidas por la técnica Bridgman vertical. Para evitar nucleaciones, contaminaciones y pérdidas de líquido se han de utilizar unos soportes que eviten la contaminación de la muestra, pérdidas de líquido y germinación de cristales en la internase de la muestra y el soporte.

Los substratos han de cumplir una serie de requisitos:

- Ser de alta pureza.
- Poseer una temperatura de fusión elevada (ser materiales refractarios).
- Densidad elevada ~70-90%.

Los substratos que se han analizado han sido los siguientes: CeO_2 , BaZrO_3 , MgO e Yb_2O_3 .

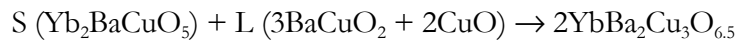
En el laboratorio se ha realizado el crecimiento de muestras estándar de YBCO con diferentes tipos de substratos y con el que mejor resultados se ha obtenido ha sido la combinación descrita en la figura 1.17. Pastilla de CeO_2 con una fina película de polvo de Yb_2O_3 en la parte superior. El cerio se ha obtenido prensando óxido de cerio CeO_2 en forma de pastillas con un diámetro igual al de la muestra a crecer y un espesor de 2-3mm. Lo suficiente para que no se deforme abombándose con forma cóncava y no se fracture radialmente. Para incrementar su densidad se ha sometido a tratamientos

térmicos a alta temperatura, superiores a 1400°C, durante un mínimo de 15h. Al ser de la misma composición que uno de los aditivos evita la contaminación del YBCO.

Las muestras crecidas directamente sobre el sustrato de CeO_2 han sido crecidas con éxito pero se ha producido una gran concentración de $BaCeO_3$ en la zona de contacto y la pastilla también tenía tendencia a soldarse con el sustrato. Al añadir una finísima película de Yb_2O_3 entre la pastilla de CeO_2 y la muestra se ha conseguido la eliminación de nucleaciones irregulares que pueden delimitar el tamaño del monodominio afectando mayoritariamente al sector de crecimiento c (c-GS). La temperatura peritética del Yb_2O_3 es inferior a la temperatura peritética del YBCO y por supuesto también a la de la semilla. Cuando se realiza el fundido y el posterior crecimiento al disminuir la temperatura el Yb_2O_3 reacciona con el líquido obteniéndose:



Posteriormente el Yb_{211} puede reaccionar con el líquido generando la fase Yb_{123}



Los sustratos de Al_2O_3 (crisoles) tienden a generar polinucleaciones no deseadas y a contaminar el YBCO dopando su estructura con aluminio haciendo disminuir su T_c . Los sustratos con monocristales de MgO también son utilizados pero generan nucleaciones, suelen utilizarse para muestras de gran tamaño.

También se han utilizado sustratos de $BaZrO_3$ para ello han de poseer una densidad superior a 85-90%. Con este material altamente densificado incluso se ha empleado para crecer monocristales de YBCO. En el ICMAE se han sinterizado pastillas con polvo nanométrico de $BaZrO_3$ prensadas uniaxialmente y sometidas a un tratamiento térmico de 1400°C durante 15h. Se alcanzó una densidad elevada pero no la óptima. En una colaboración con la universidad de Liege se prensaron barras cilíndricas con este polvo nanométrico con una técnica optimizada por ellos y se realizaron sustratos de 2-3mm de espesor sinterizados a 1600°C. Posteriormente se realizó el crecimiento de una pastilla de YBCO estándar. El monodominio creció bien pero soldado a la base. Como es posible observar en la figura 1.16.

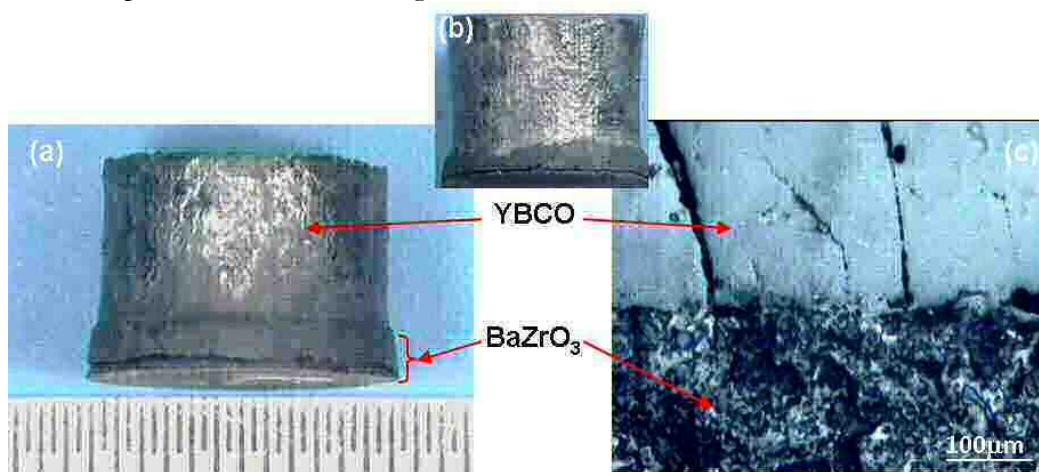


Figura 1.16 Muestras texturadas de YBCO sobre una pastilla de zirconato de bario.

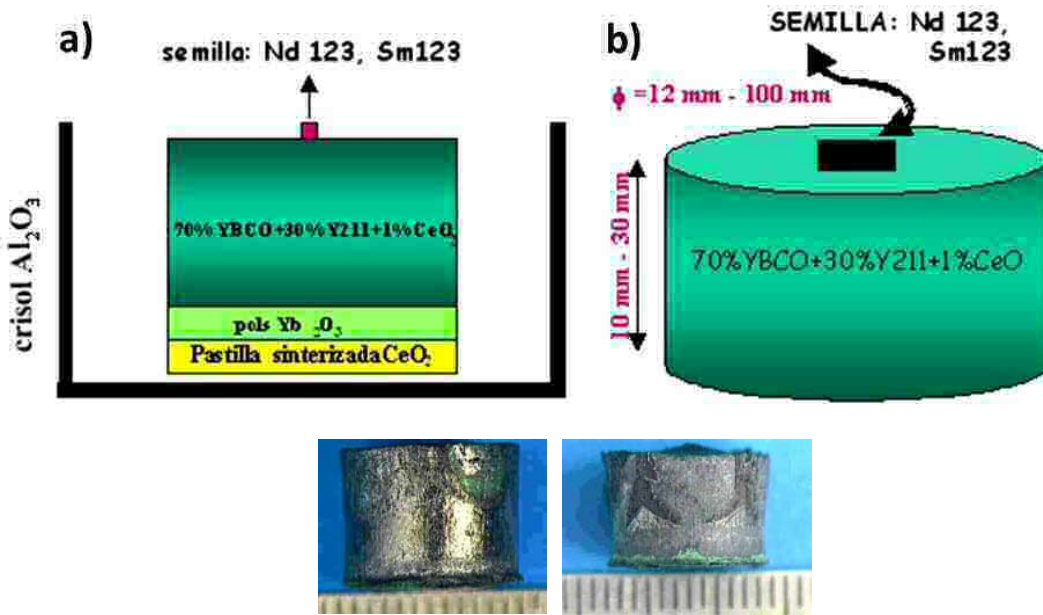


Figura 1.17 Figuras-esquema del modelo de crecimiento inducido por semilla (TSG) y macrofotografías, vista lateral, de monodominios estándar de YBCO.

Posteriormente se coloca la estructura de la figura 1.17 a) en un horno tipo mufla que posee una cámara isotérmica, y una calibración muy precisa para ello posteriormente a la calibración de la cámara del horno con un termopar, se ha realizado un estudio de la fusión de Ag metálica (punto de fusión de 960°C) en la posición óptima donde ha de ser depositado el material objeto de crecimiento. Las temperaturas experimentales se ajustan hasta que coincidan con la de fundido de la plata. Esta temperatura queda totalmente definida únicamente en el punto exacto donde se realizará el crecimiento. Acotado este punto (posición y temperatura), se colocan las pastillas a crecer en el lugar caracterizado térmicamente y se someten al proceso de crecimiento.

El proceso térmico de crecimiento se puede dividir en varios pasos escalonados, enlazados consecutivamente entre ellos.

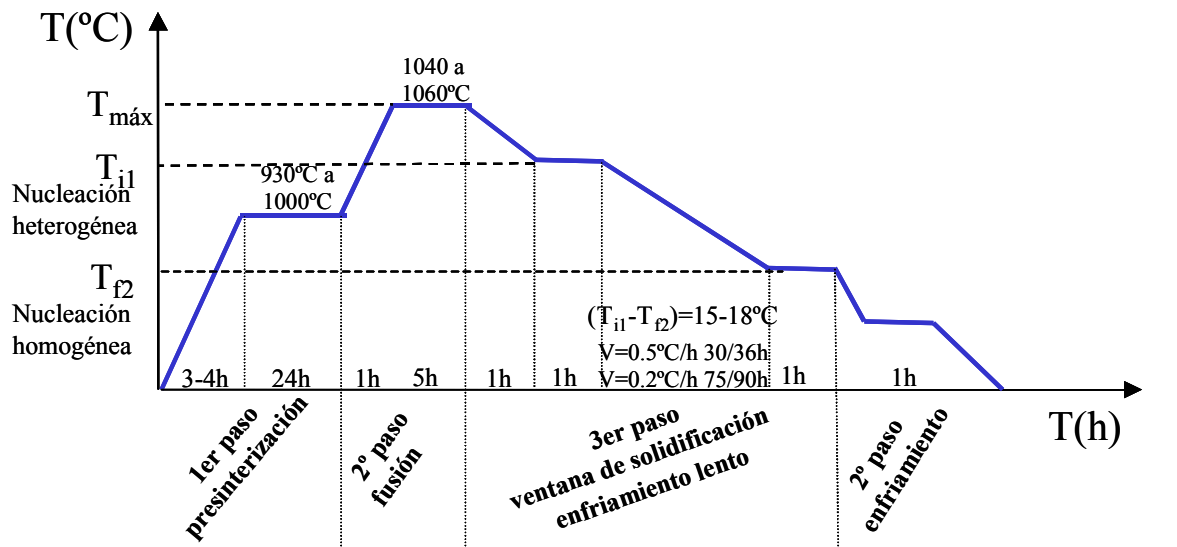


Figura 1.18 Esquema de un tratamiento térmico para el crecimiento óptimo de muestras texturadas de YBCO mediante la técnica de crecimiento inducido por semilla (TSG).

Pasamos ahora a describir las diferentes etapas de crecimiento descritas en la figura 1.18.

1ª paso: PRESINTERIZACIÓN

Se incrementa la temperatura gradualmente a una velocidad constante y uniforme hasta alcanzar un rango de temperaturas del orden de 930 a 1000°C. Consiste en someter a la muestra a un tratamiento de presinterización con el objetivo de acabar de compactar térmicamente el material previamente prensado uniaxialmente. Con el prensado mecánico se obtiene como máximo una densidad relativa del 50-60%. Con la densificación térmica se consigue incrementar la densidad relativa hasta un 70-85%. Incrementar la densidad supone una reducción considerable de la porosidad real y efectiva, casi imposible de eliminar únicamente con prensado mecánico.

El rango de temperaturas donde se hace efectiva la densificación experimentalmente oscila entre las temperaturas de 930°C hasta 1000°C. Concluyéndose que a más temperatura, mejor densificación. El tiempo es otro factor que ayuda en este proceso, si se incrementa el tiempo la densidad aumenta, aunque en menor medida que la temperatura. Experimentalmente se ha fijado un tiempo estándar de 24h.

2º paso: FUSIÓN

Se incrementa la temperatura a una velocidad constante y uniforme, hasta alcanzar un valor superior a la temperatura peritética (alrededor de 1010°C) y a su vez inferior a la temperatura peritética de la semilla, (alrededor de 1060°C). El rango de temperaturas donde podemos actuar queda acotado entre 1040°C y 1060°C.

En este proceso se genera una buena homogeneidad en el fundido donde coexisten partículas de Y211+ líquido. Es en este paso donde hay riesgos de pérdida de líquido,

pudiendo variar la estequiometría inicial. Es aquí donde el aditivo secundario CeO_2 juega su papel más importante. El óxido de cerio actúa incrementando la viscosidad del líquido evitando así sus pérdidas, favoreciendo la distribución homogénea de las partículas de Y211 y evitando a su vez el crecimiento de estas, así como su aglomeración. Un 1% M de CeO_2 en (YBCO+211) es suficiente para este efecto. Se ha de tener cuidado con el tiempo que sometemos a la muestra a este tratamiento a alta temperatura, ya que ha de ser suficiente para la descomposición de todo el YBCO pero no puede exceder el tiempo que provoca el crecimiento de la fase Y211.

3^{er} paso: VENTANA DE SOLIDIFICACIÓN

Para obtener monodominios texturados de YBCO de calidad y de grandes dimensiones, ha de ajustarse el proceso al crecimiento, en función de la composición inicial empleada. El uso de la semilla en el material permite definir el rango de temperatura que llamamos ventana de solidificación. Después de calentar por encima de la temperatura peritética se enfría hasta una temperatura que llamaremos T_i . Esta es levemente inferior a la temperatura peritética, 1.010°C para el YBCO, y posteriormente se reduce la temperatura a un ritmo constante inferior a 1°C/h . La nucleación ocurrirá únicamente en la zona en contacto con la semilla si la temperatura T_f es superior a la temperatura de nucleación homogénea con lo cual la nucleación se iniciaría en cualquier otro punto de la pastilla. T_i , T_f y la velocidad de enfriamiento definen el proceso de la ventana de solidificación. Un control muy preciso de esta ventana de temperaturas, en las que se deja crecer el material, permite asegurar la formación de un solo dominio en toda la muestra si sólo se ha producido la nucleación heterogénea y se ha evitado la nucleación homogénea.

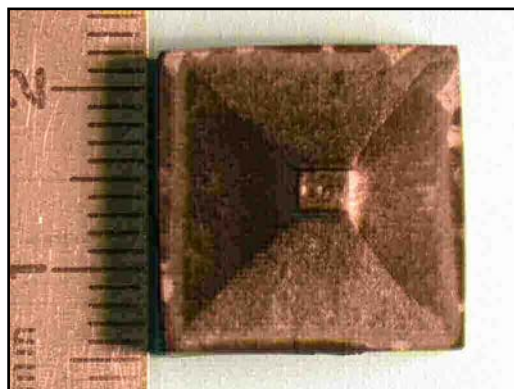


Figura 1.19 a) Macrofotografía de la parte superior de un texturado de YBCO estándar, con morfología cuadrada (cúbica) y crecimiento planar (a) de (70% YBCO + 30% Y211) + 1% CeO_2 (% en peso) donde es posible apreciar la zona de la semilla y la zona de crecimiento homogéneo del monodominio, esta última mostrando la típica cruz de las direcciones cristalográficas ab, solo visible en monodominios texturados de gran calidad.

Una vez que la nucleación heterogénea tiene lugar, los granos crecen gracias a la difusión de Y de las partículas de Y211 hacia el frente de crecimiento. En el rango de alta temperatura de la ventana de nucleación, la difusión es rápida y el núcleo no tiene dificultades para crecer. A bajas temperaturas algunos fenómenos pueden influenciar el crecimiento y la homogeneidad del monodominio.

El primer fenómeno es el del “empuje/atrapamiento” [94-95]. Los frentes de crecimiento se desplazan y van empujando más y más a las partículas sólidas de Y211, las cuales no han sido disueltas o atrapadas en los granos de YBCO. La viscosidad del fluido cerca de la interfase se incrementa, y las aglomeraciones de partículas son más susceptibles de ser atrapadas que empujadas [96].

Esto puede dar lugar a importantes inhomogeneidades de la distribución de inclusiones de Y211 en los granos de YBCO. En particular, algunos autores [69] han encontrado un incremento de la fracción molar de Y211 al desplazarse de la zona de la semilla hacia el borde de la parte superior del monodominio, por esta razón en el rango de bajas temperaturas, la velocidad de enfriamiento debe ser reducida con el objeto de eliminar inhomogeneidades debidas al fenómeno del empuje/atrapamiento.

Este fenómeno desde el punto de vista microestructural tiene mucha importancia como se verá en los resultados mostrados en este trabajo de investigación. En los capítulos siguientes se discutirá como se han podido controlar y optimizar todos los parámetros de crecimiento de cerámicas texturadas de YBCO con aditivos de óxido de Zr y óxido de Zr y Ag (capítulos 4 (artículo 1) y 5 (artículo 2)). Se propondrá un modelo de crecimiento para explicar este fenómeno del empuje/atrapamiento.

El segundo fenómeno, que se ha de tener en cuenta, es la evolución de las propiedades de la fase líquida con el tiempo ya que si se está mucho tiempo en el estado líquido, se reduce la fracción de YBCO y se favorece la formación de fases; $BaCuO_2$, CuO , $BaCeO_3$ e Y_{211} . Estas fases actúan limitando el crecimiento cristalino y favoreciendo las pérdidas de líquido variando de este modo la estequiometría final del monodominio. Si se disminuye la cantidad de $BaCuO_2 - CuO$ (líquido) y se incrementa la de Y211 y otros aditivos (sólido) se dificulta el crecimiento y a su vez se degradan las propiedades del monodominio. Para disminuir estas pérdidas es necesario incrementar la viscosidad del líquido. El óxido de cerio contribuye a evitar las pérdidas de líquido [82]. No obstante, para evitar este fenómeno debe limitarse la duración en la que se mantiene el estado fundido.

El crecimiento cristalino del monodominio de YBCO adopta la forma de un paralelepípedo con planos de hábitos (100), (010) y (001) [56] (ver figura 1.20 (a) y (b)).

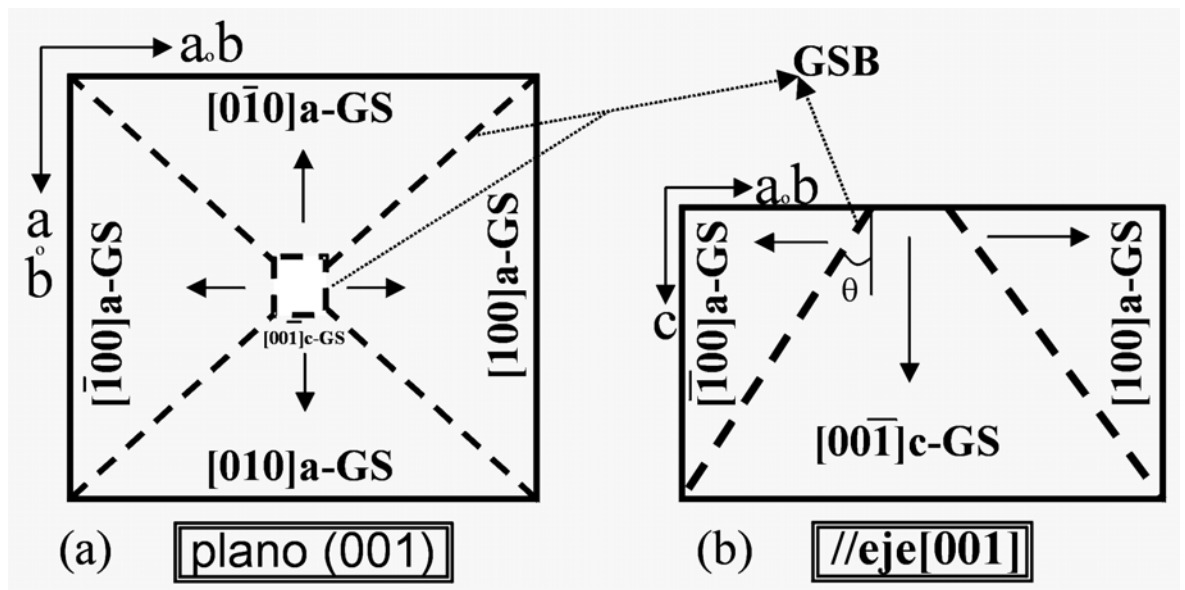


Figura 1.20 (a) Esquema del crecimiento de un monodominio de YBCO con la posición de la semilla en la parte superior de la muestra. El crecimiento del grano está formado por 4 a/c y 1 a/b plano de hábitos, los

cuales forman cuatro sectores de crecimiento a (a -GS) y un sector de crecimiento c (c -GS) separados por sus respectivas fronteras de sector de crecimiento (GSBs). El último representa las trayectorias de los límites de grano entre dos hábitos vecinos durante el crecimiento.

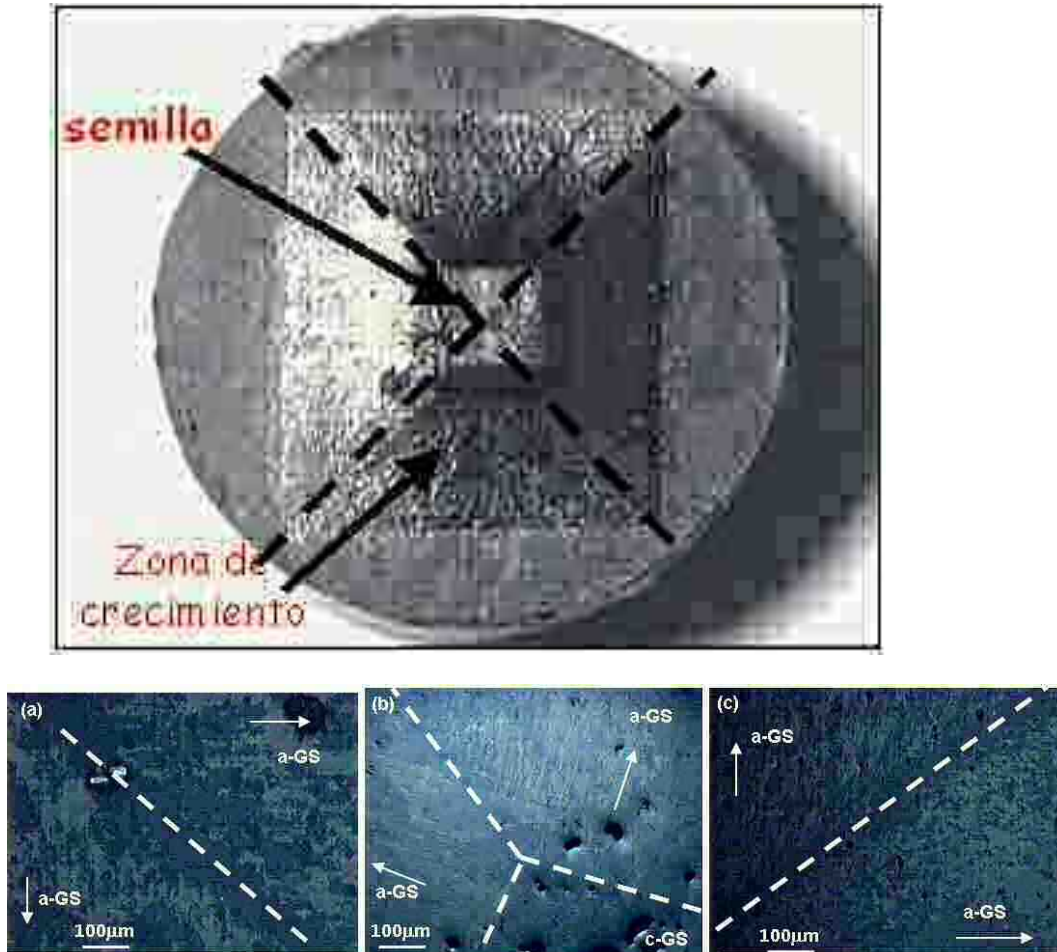


Figura 1.21 Fotografía macroscópica de la parte superior de un texturado de YBCO estándar (70% YBCO + 30% Y211) + 1% CeO₂ (% en peso), donde es posible apreciar la zona de la semilla y la zona de crecimiento del monodominio, ésta última mostrando la típica cruz de las direcciones cristalográficas ab , así como en los diferentes sectores de crecimiento (GSs) sólo visible en monodominios texturados de gran calidad. Conjunto de microfotografías ópticas (a, b y c) donde se señalan los distintos sectores de crecimiento de un monodominio texturado de YBCO estándar.

De acuerdo con la clasificación de crecimiento cristalino [97] diferentes sectores de crecimiento (GSs) pueden ser asociados con los cristales que exhiben diferentes planos de hábito. De hecho estos planos caracterizan diferentes direcciones de crecimiento. Estos GSs están separados por fronteras de sectores de crecimiento (GSBs), representando la trayectoria del límite del cristal entre dos hábitos vecinos durante el crecimiento. Los GSs, GSBs y planos de hábitos, frentes de crecimiento en cerámicas másicas texturadas está representado en el esquema de la figura 1.20 y figura 1.21.

La velocidad de crecimiento en las diferentes direcciones a y c depende de muchos factores: las condiciones de crecimiento, los gradientes de temperatura, la velocidad de enfriamiento, la cantidad, tamaño, morfología de Y211, las energías interfaciales entre la fase Y211 y Y123 con el fundido...etc. Las fronteras de los sectores de crecimiento

pueden curvarse, o ser perfectamente rectas, reflejando las variaciones de estos parámetros durante el crecimiento.

ISOTERMA

Esta es una variante del método de solidificación donde únicamente se varía el perfil de temperaturas. En lugar de definir una ventana de solidificación con una velocidad de enfriamiento lento impuesta, se acota una temperatura intermedia entre los dos valores de T_{i1} y T_{i2} y se realiza un tiempo de espera como muy bien indica el nombre de esta técnica. En este periodo es donde tiene lugar el crecimiento del monodominio inducido por la semilla.

Esta variante (isoterma) se puede combinar con el método de enfriamiento lento fijando isotermas a diferentes temperaturas. Con esta variante se han crecido muestras de YBCO relativamente grandes del orden de 3-5cm de diámetro en el ICMAB.

Para crecer muestras grandes se han realizado ensayos con la adición de diferentes tipos de óxidos: Sr_2O_3 , Sr , CuO y Er_2O_3 . El objetivo del Cu fue el de variar las temperaturas y el de contrarrestar las pérdidas de líquido. Se crecieron muestras con esta composición: YBCO+6% CuO (disminuir la temperatura peritética 10°C). El objetivo del Er fue el de incrementar la velocidad de crecimiento un factor 20. Se crecieron muestras con esta composición: YErBCO+YEr211 con y sin CeO_2 . El objetivo del Sr fue el de disminuir la temperatura peritética del YBCO. Se crecieron muestra con composición: $(Y_{1-x}Sr_x)Ba_2Cu_3O_7$ siendo $x=0.2$ y 0.1 el onset de 900°C y el pico de 990°C (desciende 20°C la temperatura peritética del YBCO).

4º paso: FINAL

Consiste en un enfriamiento rápido por debajo de la temperatura T_b que viene definida por la ventana de crecimiento. Hay un cambio en la velocidad de enfriamiento de muy lenta a rápida quedando así un registro in situ en la muestra del crecimiento efectuado hasta esta temperatura, T_f . Con este enfriamiento se congelan las condiciones favorables a cualquier tipo de crecimiento, tanto homogéneo como heterogéneo, estabilizándose la muestra y el monodominio crecido hasta esta T_f .

5º paso: OXIGENACIÓN

Con posterioridad todas las muestras crecidas han sido sometidas a un proceso de oxigenación para promover una difusión de oxígeno por toda la muestra. Este tratamiento tiene como objetivo el de pasar a ser superconductoras, induciendo la transición de fases, o sea, variando la estructura de la matriz de YBCO de tetragonal a ortorrómbica. El proceso de oxigenación para una pastilla de YBCO estándar consiste en hacer circular un flujo continuo y constante de O_2 a una atmósfera de presión por un tubo de cuarzo o bien alúmina, insertado en un horno tubular. El proceso térmico comienza con una rampa de calentamiento del orden de 100-300°C/h, hasta alcanzar la temperatura de 420-450°C por un periodo de tiempo de 120h, y una rampa de enfriamiento lento de 100°C/h hasta temperatura ambiente

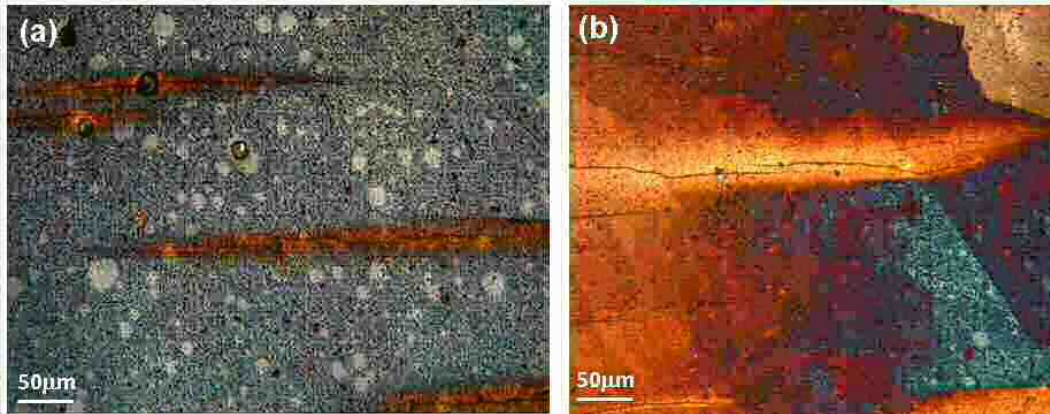


Figura 1.22 (a) y (b) En ambas fotografías ópticas es posible visualizar los efectos del proceso de oxigenación en diferentes estadios (a) inicial (b) final. Es posible observar las grietas que favorecen el proceso de oxigenación.

Los óxidos superconductores tienen una estructura cristalina anisotrópica y muchas de sus propiedades como pueden ser los coeficientes de expansión también lo son. En muestras sinterizadas donde la orientación de los diferentes granos es aleatoria, el estrés se tiende a acumular en las fronteras de grano durante los ciclos térmicos tendiendo a agrietar las muestras. También la transformación de tetragonal a ortorrómbico causa concentración de estrés de forma anisotrópica desde el alargamiento de la transformación del eje c asociado con la absorción de O_2 [98]. Hay que mencionar la dificultad que conlleva la total oxigenación en muestras muy densificadas.

La T_C del Y123 depende del contenido de O_2 y desciende cuando se incrementa la deficiencia de O_2 [99]. Se ha encontrado que la velocidad de difusión del oxígeno es más baja [100] y por lo tanto las zonas internas de las pastillas (núcleo de la pastilla) tienden a tener un contenido de oxígeno menor, reduciendo así los valores de J_C . Para solventar este hecho lo que se ha realizado ha sido incrementar los tiempos en los procesos de oxigenación obteniéndose unos resultados optimizados para una temperatura de 420-450°C durante un periodo de tiempo de 120h.

1.8 Soldaduras

Una de las mayores limitaciones de la técnica MTG es la restricción en la forma y en las dimensiones en las muestras que se pueden obtener (ver Figura 1.23). Con el objetivo de superar estas limitaciones, la comunidad científica ha propuesto diversas soluciones. Las más relevantes son:

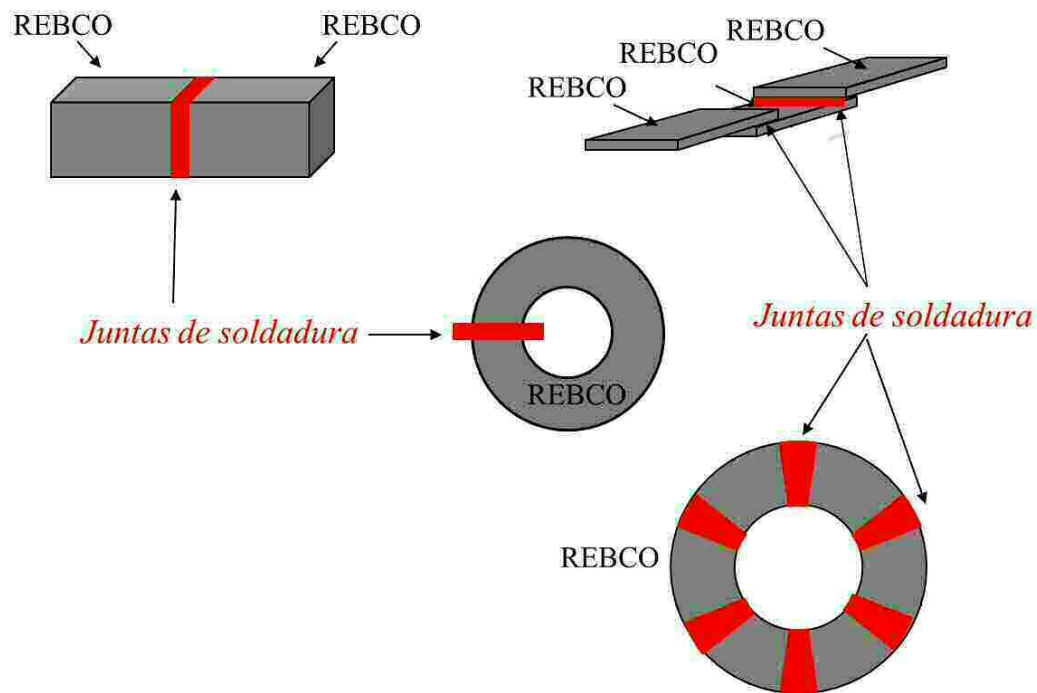


Figura 1.23 Algunos esquemas de ensamblajes con diferentes morfologías que pueden realizarse mediante las técnicas de soldadura. Los agentes soldantes ocupan la posición en rojo.

(a). *Utilización de diversas semillas* [101,102]. Esta técnica permite obtener monodominios con morfología diversa y compleja en un corto periodo de tiempo pero existe la limitación de la unión de los frentes de crecimiento. Existe el problema del líquido residual (CuO) que se ha de controlar para evitar la formación de fases secundarias. La orientación de la semilla, si no es la adecuada propiciaría una desalineación de los ejes cristalinos entre los diferentes monodominios.

(b). *Unión de diversos monodominios por sobrecalentamiento* [103]. Esta técnica se realiza por contacto mecánico a partir de monodominios texturados previamente. Se somete a una temperatura ligeramente superior a la temperatura peritética del YBCO fundiendo la superficie de los bloques. Posteriormente se aplica un enfriamiento lento para retexturizar la zona fundida.

(c). *Unión de diversos monodominios utilizando Ag en distintas formas (Ag_2O en polvo, Lámina Ag metálica y YBCO/Ag policristalino)* [36,92-93].

1.- Se basa en la disminución de la temperatura peritética con la plata. El YBCO/Ag presenta una T_p de 970°C la cual es inferior a la T_p del YBCO 1010°C . En la figura 1.24 se puede observar el ciclado térmico empleado para fabricar una unión superconductora así como una microfotografía de una unión de alta calidad donde no se aprecian precipitados de Ag ni porosidad residual y una misma orientación cristalográfica para las dos piezas soldadas.

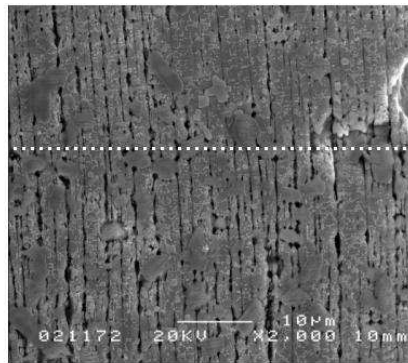
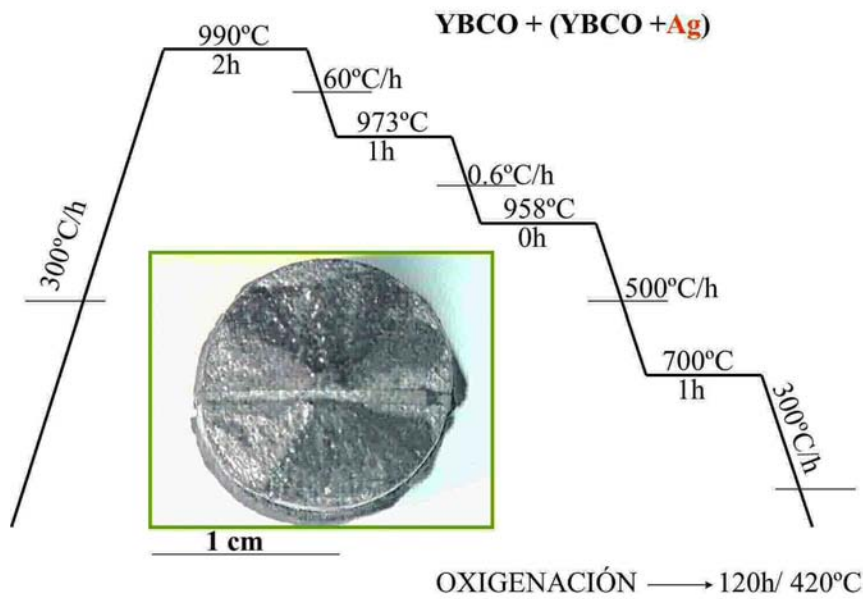


Figura 1.24 (a) Esquema del tratamiento térmico para una soldadura con YBCO/Ag policristalino. Indicar que las temperaturas se han de adaptar para cada agente soldante (b) imagen soldadura YBCO/Ag policristalino/YBCO. Imagen de un plano $\{100\}$ de una perfecta soldadura de dos piezas de MTG YBCO (línea discontinua) donde no hay signos visibles de segregación de plata metálica en la interfase.

2.- La técnica de soldadura ha sido desarrollada para unir piezas de YBCO monodominio. El proceso para la obtención de soldaduras esquematizado se puede observar en la figura 1.25.

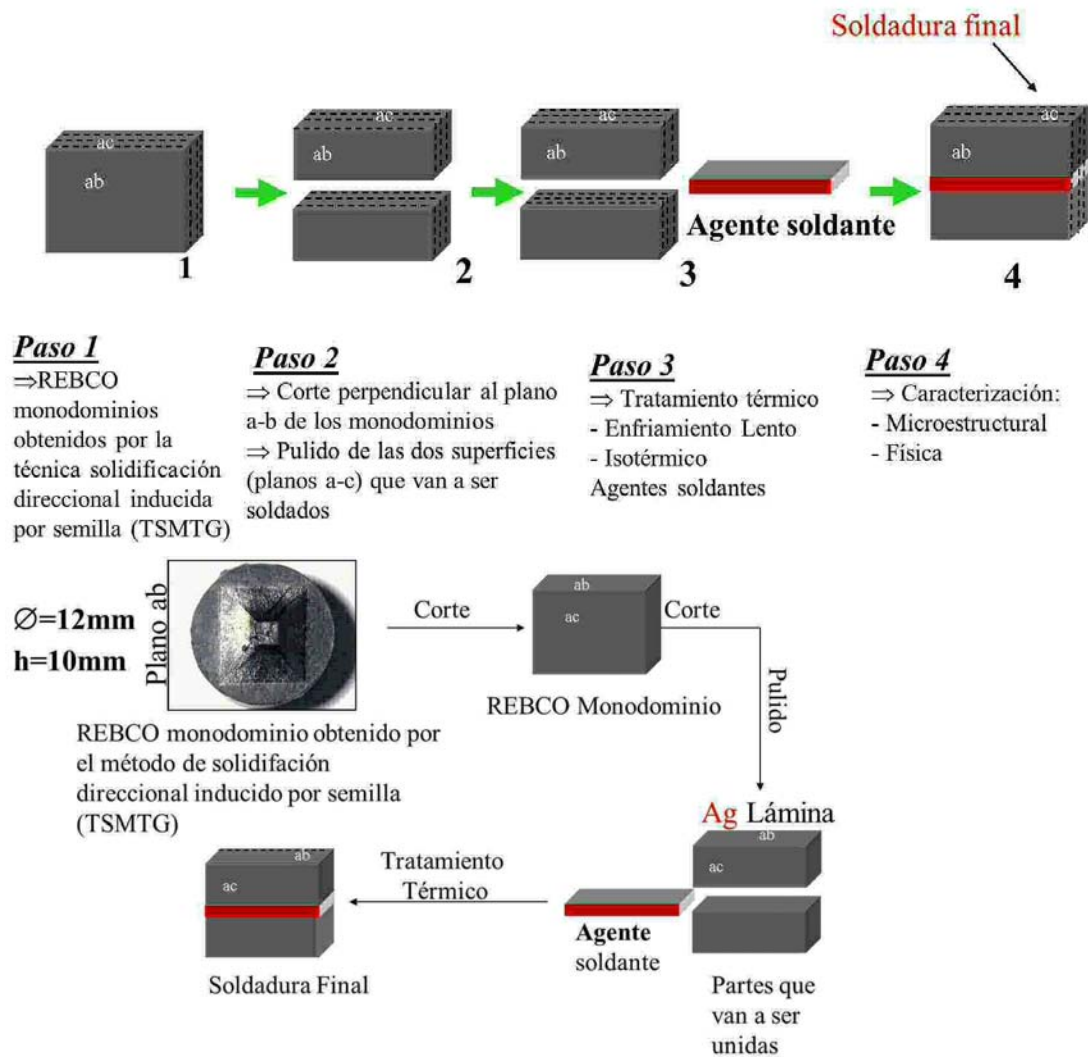


Figura 1.25 Algunos esquemas de los pasos para la realización del ensamble por medio de soldaduras de piezas cerámicas másicas. Indicar que las soldaduras se pueden realizar tanto en ac como en ab. Los agentes soldantes ocupan la posición en rojo.

Piezas monodominio han sido cortadas perpendicularmente al plano ab o al plano ac y pulidas para favorecer un buen contacto entre ellas y el agente soldante. Los agentes soldantes que se han utilizado en esta Tesis son:



3.- En esta Tesis se han realizado crecimiento de cerámicas texturadas por la técnica de (TSMTG) de monodominios texturados de YBCO con BaZrO_3 y adiciones de Ag (Capítulo 5) así como soldaduras donde el agente soldante ha sido Ag_2O (Capítulo 8).

(d). Unión de diversos monodominios utilizando REBCO (donde RE es una tierra rara) como agente soldante [104-107]. Se trata de una metodología parecida a la anterior. En esta el agente soldante es un material basado en REBCO (donde RE es una tierra rara como puede ser Yb, Er, Tm o Xenotima). Estos sistemas poseen un punto de fusión más bajo que el YBCO (ver figura 1.26 y tabla 1.1). De esta manera se adecua el tratamiento térmico a cada agente soldante para fundir nada más que al agente

soldante dejando intacto los monodominios a soldar. Desde el punto de vista mecánico permite una buena unión entre los dos bloques.

En esta tesis se han realizado crecimiento de cerámicas texturadas por la técnica de (TSMG) de REBCO siendo RE Xenotima y TmBCO (Capítulos 6 y 7 respectivamente) así como soldaduras donde el agente soldante ha sido TmBCO (Capítulo 7).

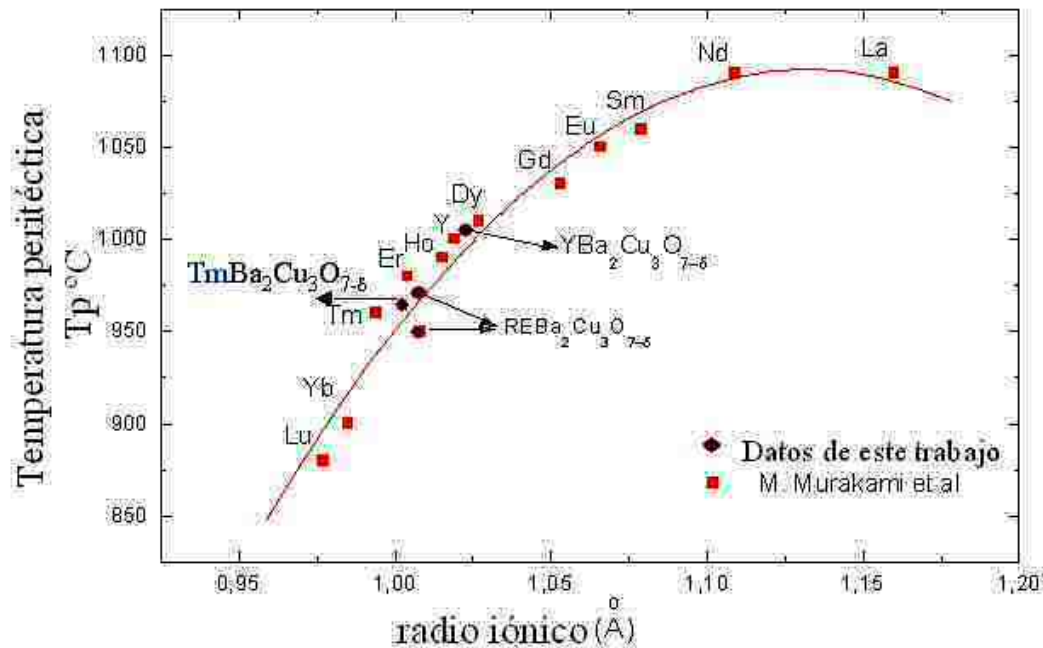


Figura 1.26 Gráfica de temperaturas peritéticas de los compuestos $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ en función del radio iónico de cada ión de tierra rara, RE. Los valores están extraídos de Murakami et al.[71]. La T_p medida para la mezcla natural de RE123 RE: Xenotima y Tm, está indicada.

Indicar que a estos procesos se puede añadir un dopaje al agente soldante de algún elemento alcalino-térreo o metal de transición cómo pueden ser Ca, Sr, Na, K, Sc, In, Li, etc. Con un objetivo concreto aumentar la corriente crítica.

Capítulo 2

Objetivos

El objetivo general de esta tesis consiste en obtener monodominios texturados de REBCO por el método de solidificación direccional inducida por semilla (TSMTG); optimización del crecimiento, composición (aditivos secundarios), caracterización microestructural y física de estas muestras, así como la obtención, optimización y caracterización de soldaduras superconductoras.

El trabajo de investigación desarrollado en esta tesis se ha basado en los siguientes objetivos concretos:

-Optimizar y adaptar la técnica de solidificación direccional inducida por semilla (TSMTG) para una serie de composiciones iniciales (apéndice B) con el fin de obtener monodominios texturados de gran calidad.

- Utilizar aditivos secundarios para mejorar las propiedades microestructurales, físicas y mecánicas de los TSMTG (Y211; CeO_2 ; Óxidos de Zr: $BaZrO_3$ y $YBa_2ZrO_{5,5}$; Ag).

Adición de óxidos de Zr: ($BaZrO_3$ y $YBa_2ZrO_{5,5}$)

El objetivo primario de la adición de óxidos de Zr era la de que actuaran como centros de anclaje de la corriente formando la fracción no-superconductora dentro de la matriz superconductora de YBCO. Sin embargo la adición de óxidos de Zr provocó un efecto de arrastre de las partículas, tanto de ellas como de las partículas de Y211, incluso las de origen peritético intrínsecas del material YBCO, dejando zonas libres de Y123 de la presencia de éstas. En vista de los sorprendentes resultados iniciales obtenidos, el objetivo cambió para pasar a ser el siguiente: la obtención de monodominios YBCO (TSMTG) libres de partículas de Y211 y obtener una muestra de referencia de características comparables a un monocristal que permita la realización de estos estudios.

Para ello se estudiaron los parámetros de crecimiento siguientes para potenciar el efecto de arrastre de las partículas basándonos en la Teoría Arrastre–Atrapamiento [94]: temperatura, tamaño de partícula del precursor, contenido inicial de $BaZrO_3$, tamaño $BaZrO_3$, contenido inicial Y211, contenido inicial CeO_2 y velocidad de crecimiento

La correlación entre microestructura-propiedades físicas de los compuestos texturados por fundido (MTG) obtenidos nos permitió evaluar por primera vez la contribución de los defectos microestructurales en el YBCO texturado sin el efecto de la fase Y211.

Adición de Plata (Ag)

El objeto de añadir plata a los materiales TSMTG con óxidos de Zr era mejorar sus propiedades mecánicas y superconductoras al disminuir la densidad y propagación de las grietas.

Los resultados se correlacionaron con la teoría de arrastre-atrapamiento para establecer un modelo teórico.

Se estudió la morfología de las inclusiones de plata y sus efectos en el comportamiento de los TSMTG.

Ello permitió comprobar la viabilidad de la plata y compuestos texturados con Ag (Temperatura peritética 30°C inferior YBCO) como agentes soldantes en los procesos de uniones YBCO/Ag/YBCO.

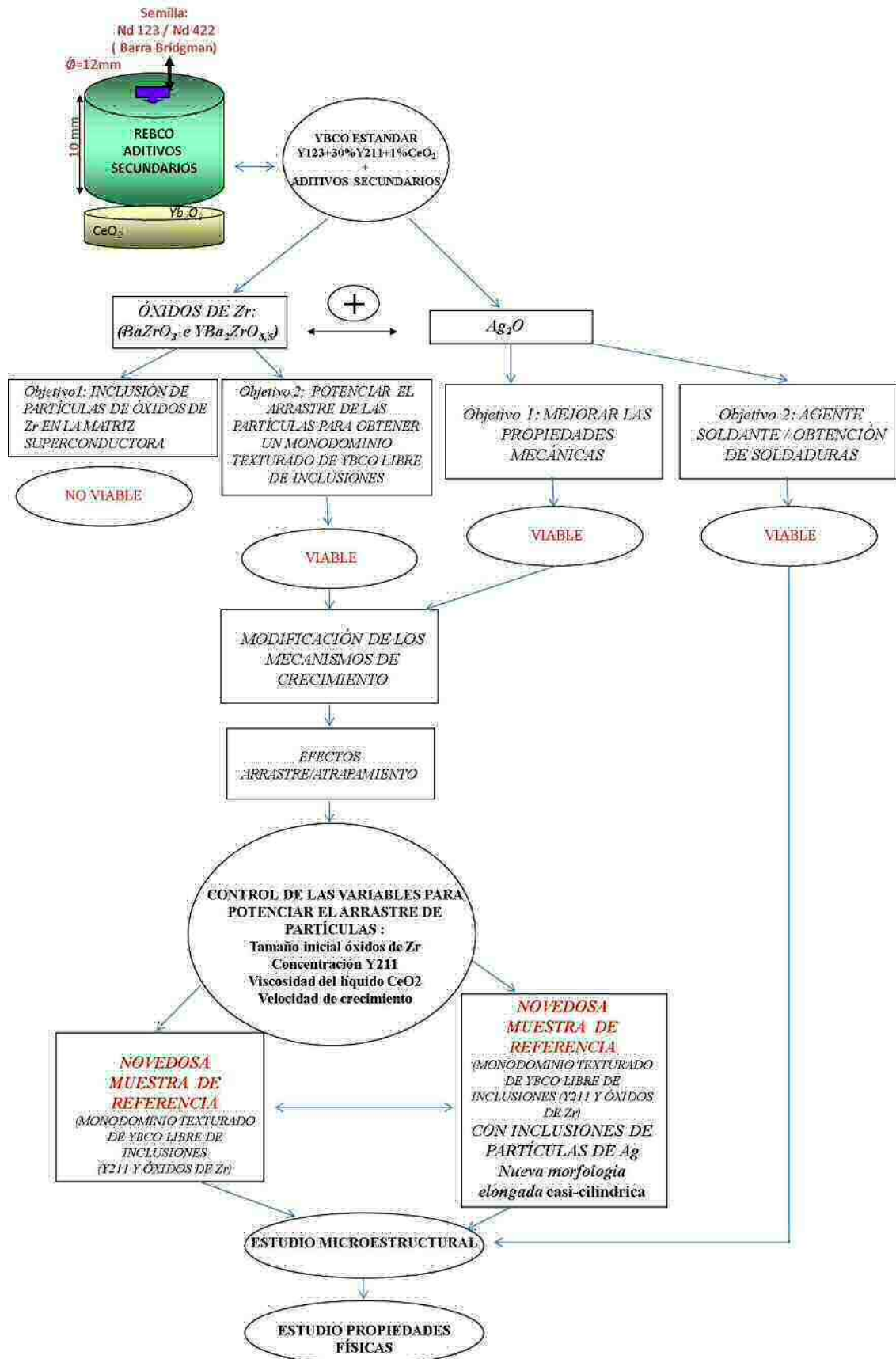


Figura 2.1. Esquema del plan de trabajo seguido en este estudio.

Compuestos con Tulio (Tm) y Xenotima (RE)

El objetivo era preparar por la técnica de texturación por fundido solidificación direccional inducida por semilla (TSMTG) compuestos con iones de *Tm* y compuestos con *Xenotima* (mineral natural mezcla de óxidos de tierras raras pesadas existente en Brasil, RE_2O_3) con el objetivo de realizar análisis microestructurales y físicos para poder ser comparados entre ellos y ambos a su vez con YBCO (TSMTG).

Por un lado se pretendió comprobar la viabilidad del proceso de fundido en el caso de la *Xenotima* que lleva a una separación natural de los diferentes elementos de tierras raras permitiendo, así, eliminar las costosas metodologías de separación de tierras raras, reduciendo el coste final de los materiales superconductores.

Por otro lado se quería comprobar la viabilidad del *Tm* y compuestos texturados con *Tm* así como *Xenotima* (ambos con temperatura peritética 40°C inferior YBCO) como agentes soldantes en los procesos de soldadura YBCO/TmBCO o REBCO/YBCO. Se observó una espectacular redistribución iónica debida a los fenómenos de difusión para ambos compuestos *Tm* y *Xenotima* en muestras monodominio texturadas REBCO (TSMTG).

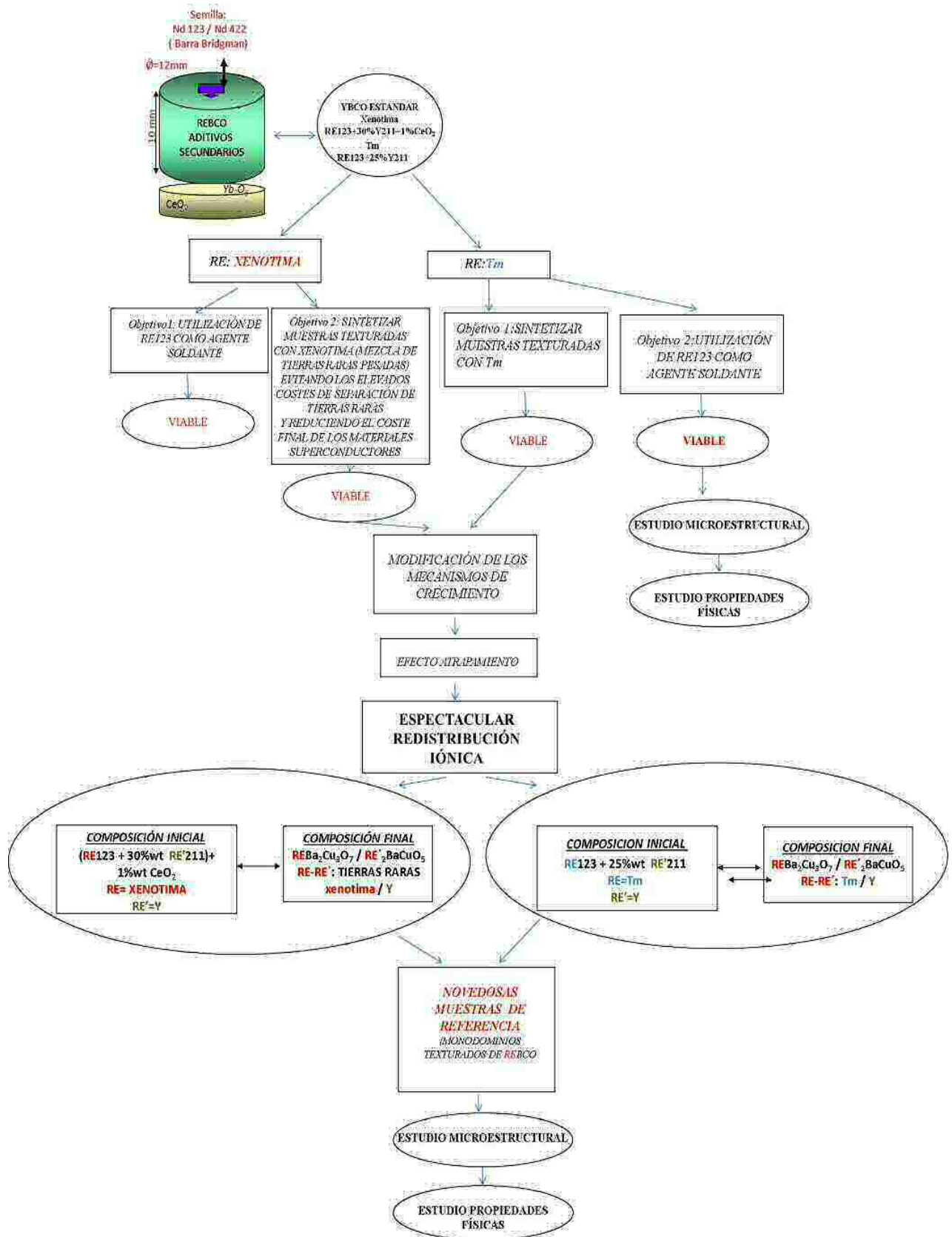


Figura 2.2. Plan de trabajo seguido en este estudio.

Capítulo 3

Presentación

En esta tesis se han seleccionado cinco artículos. Todos ellos están interrelacionados entre sí por una serie de nexos de unión:

- 1.- La modificación de los mecanismos de crecimiento de cerámicas superconductoras másicas texturadas por fundido con la técnica de solidificación direccional inducida por semilla (Top Seeding Melt Textured Growth (TSMTG)).
- 2.- Síntesis de novedosos monodominios de REBCO (TSMTG) para poder realizar un análisis comparativo a nivel microestructural y físico con muestras estándar de YBCO (TSMTG).
- 3.- Estudiar los mecanismos de crecimiento del REBCO (TSMTG) más profundamente.
- 4.- Establecer una nueva metodología para crear unos materiales inexistentes previamente. (Ej. TSMTG-YBCO sin aditivos, REBCO siendo RE xenotima).
- 5.- Controlar los parámetros y variables que actúan en los mecanismos de crecimiento. Algunos de estos parámetros pueden ser:

Tamaño de partícula/concentración inicial de los materiales precursores.

Naturaleza de aditivos secundarios.

Tamaño/concentración de aditivos secundarios.

Relación Temperatura/Tiempo en los procesos térmicos de síntesis.

Velocidad de solidificación.

Temperaturas.

- 6.- Estudiar y controlar el crecimiento de cerámicas texturadas de REBCO con aditivos secundarios.
- 7.- En función de la presencia/ausencia de inclusiones en monodominios de REBCO, analizar las propiedades microestructurales, mecánicas y superconductoras.
- 8.- Establecer la posibilidad de unir dos o más monodominios de REBCO mediante la técnica de soldadura superconductora.
- 9.- Establecer una correlación entre el proceso de síntesis (TSMTG) y el de soldadura.
- 10.- Determinar la idoneidad de diferentes agentes soldantes.
- 11.- Caracterizar la relación entre la microestructura de la unión con sus propiedades superconductoras.

Estos nexos de unión entre los diferentes artículos que componen esta tesis doctoral poseen un objetivo común:

La obtención de monodominios superconductores texturados por fundido (TSMTG) con alta Temperatura Crítica (T_c), tipo REBCO de grandes y complejas morfologías con elevadas corrientes críticas y a la vez con una fuerte consistencia mecánica

adaptables para las posibles aplicaciones eléctricas y de ingeniería como pueden ser dispositivos prácticos magnéticos, electromagnéticos y electromecánicos (cojinetes, rotores motores eléctricos, levitación).

En los apéndices A, B, C se muestran:

- Las técnicas de análisis y caracterización empleadas en este trabajo.
- La relación de todas las composiciones realizadas para la obtención de muestras cerámicas texturadas másicas superconductoras de todos los artículos aquí presentados.
- Esquemas gráficos con la relación de los tratamientos térmicos realizados en los procesos de TSMTG y soldadura realizadas para la obtención de muestras cerámicas texturadas másicas superconductoras de todos los artículos.

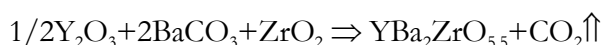
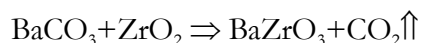
Capítulo 4. Artículo 1: Y_2BaCuO_5 -free melt textured $YBa_2Cu_3O_7$: a search for the reference sample

Compuestos monodominios texturados de $YBa_2Cu_3O_{7.8}$ (MTG YBCO) (Y123) libres de precipitados de Y_2BaCuO_5 (Y211) han sido crecidos con éxito por la técnica de solidificación direccional inducida por semilla al añadir óxidos de Zr ($BaZrO_3$, $YBa_2ZrO_{5.5}$) en la mezcla precursora inicial.

Los motivos de la utilización de óxidos de Zr han sido básicamente cuatro:

- Los óxidos de Zr son únicos para variar drásticamente la microestructura de los texturados de YBCO sin interferir con las propiedades intrínsecas de esta fase.
- En general, el elemento Zr no se incorpora en la estructura del YBCO, y por lo tanto, no varía propiedades físicas particulares ($T_c=92K$).
- Los óxidos de Zr son inertes a las fases líquidas generadas durante el proceso de crecimiento del YBCO.
- La modificación del mecanismo de crecimiento induciendo un efecto de arrastre de la fase 211 y generando monodominios libres de estos precipitados.

Los óxidos de Zr precursores han sido obtenidos por la técnica de síntesis vía reacción de estado sólido a partir de óxidos, según las siguientes reacciones:



Han sido sometidos a diferentes procesos térmicos a 1.400°C hasta sintetizar las fases puras habiéndose comprobado por la técnica de DRX. Hemos sintetizado el $BaZrO_3$ con sistema cristalino cúbico tipo perovskita (ABX_3) y el $YBa_2ZrO_{5.5}$ con sistema cristalino cúbico tipo doble perovskita ($A_2BB'X_6$).

Hay que mencionar que los efectos para ambos compuestos han sido similares, para simplificar, a partir de ahora se hará referencia únicamente al compuesto $BaZrO_3$.

La adición de este aditivo ha inducido una fuerte influencia en las características del estado líquido de alta temperatura generando un espectacular efecto de arrastre de las partículas de $BaZrO_3$ y Y211 fuera del monodominio de YBCO dejando amplias zonas macladas de YBCO y generando a su vez bandas de macrosegregaciones perpendiculares al frente de crecimiento pero sin variar la temperatura peritética del YBCO ($T_p=1.010^\circ\text{C}$).

Este proceso de arrastre está basado en la teoría “arrastre –atrapamiento” para un medio orgánico con una impureza metálica y donde describe el arrastre / atrapamiento de una inclusión por el avance de un frente sólido a través de un líquido de Uhlmann, Chalmers y Jackson [94].

Explica como dos fuerzas antagonistas están actuando en la partícula. Por un lado una *fuerza atractiva viscosa* (Drag Force) entre la partícula y el frente líquido de crecimiento viene dada por la fórmula:

$$F_{vis}=6\pi\eta Rr^2/d$$

y por otra una *fuerza repulsiva* debida a los efectos de tensión superficial definida por la fórmula:

$$F_{surf}=2\pi r\Delta\sigma (a_0/d)^n$$

Siendo d la distancia entre partícula e interfase sólido/líquido y n un parámetro libre cercano a 1.

El radio crítico de una partícula r_c para ser atrapada en un sólido definido por Vanderwalle, Ausloos y Cloots [95] viene dado por la fórmula:

$$r_c \sim \Delta\sigma a_0 / 3\eta R$$

Dónde

$$\Delta\sigma = \sigma_{PS} - \sigma_{PL} - \sigma_{SL}$$

Siendo σ_{PS} , σ_{PL} , σ_{SL} las energías libres de interfase, partícula/sólido, partícula/líquido y sólido/líquido respectivamente.

a_0 es la distancia promedio intermolecular

η viscosidad del líquido

R velocidad de solidificación

Esta ecuación se obtiene al resolver ambas fuerzas cuando se da la condición crítica

$$a_0 = d \quad y$$

Si el radio de la partícula es mayor que el radio crítico $r > r_c$ la partícula es atrapada, siendo dominante la F_{vis} , por el contrario, si $r < r_c$ la partícula es arrastrada por el frente de crecimiento, por la interfase, dominando el término F_{surf} .

En función de esta teoría se han variado los parámetros de crecimiento siguientes con el objetivo de conseguir maximizar el arrastre para obtener monodominios sin inclusiones:

- 1- Tamaño de partícula de las inclusiones de Y211 (inferior al r_c) $\rightarrow (r)$
- 2- Concentración inicial de $BaZrO_3 \rightarrow (\Delta\sigma)$
- 3- Tamaño inicial $BaZrO_3 \rightarrow (\Delta\sigma, r)$
- 4- Contenido inicial Y211
- 5- Contenido inicial de $CeO_2 \rightarrow (\eta)$
- 6- Velocidad de solidificación $\rightarrow (R)$

En este artículo se muestran los efectos del proceso de crecimiento y las modificaciones en la microestructura que se han obtenido al ir variando cada uno de los parámetros enumerados anteriormente hasta conseguir una muestra texturada de YBCO (TSMTG) libre de partículas Y211 hecho que hasta la fecha no se había logrado nunca.

Se ha podido obtener una muestra MTG YBCO libre de inclusiones Y211 para ser usada como muestra de referencia para estudios físicos y microestructurales.

Las propiedades superconductoras como densidad de corriente crítica, línea de irreversibilidad y anisotropía han sido determinadas y comparadas con monocristales de YBCO y estándar MTG YBCO, demostrando la alta calidad de este nuevo monodominio texturado de YBCO casi monocristalino.

Capítulo 5. Artículo 2: Pushing and trapping phenomena in $YBa_2Cu_3O_7$ melt textured composites with $BaZrO_3$ and Ag additions

En este capítulo monodominios texturados por fundido YBCO (TSMTG) con adiciones de $BaZrO_3$ ($r \leq 1\mu m$) y Ag_2O han sido crecidos con el objetivo de estudiar los procesos asociados de arrastre-atrapamiento y los espectaculares efectos generados en la microestructura de monodominios texturados superconductores de YBCO (TSMTG). Las temperaturas en el proceso térmico de fundido y crecimiento se han adaptado ya que la adición de Ag reduce la temperatura peritética del YBCO aproximadamente unos 30°C.

En función de los resultados obtenidos y mostrados en el capítulo anterior (ver capítulo 4) se perseguía el objetivo de mejorar las propiedades mecánicas de esta muestra de referencia YBCO (TSMTG) libre de inclusiones de Y211. Se ha realizado la adición de un nuevo aditivo Ag_2O en la composición precursora previamente optimizada. Las zonas libres de la matriz de YBCO superconductor no presentan inclusiones de Y211 ni de $BaZrO_3$ debido al fuerte arrastre de las partículas por el frente de crecimiento. Las inclusiones de Y211 en la matriz superconductora de Y211 mejoran las propiedades mecánicas y superconductoras al actuar como centros de anclaje de la corriente y atrapadores de grietas. Por medio de la adición de plata, Ag, se pretende mejorar las propiedades de estas zonas macladas libres de inclusiones de Y211.

Las inclusiones de Ag en TSMTG YBCO-Ag actúan reduciendo las fracturas, parando las microfracturas, incrementando la densidad y disminuyendo la porosidad mejorando así notablemente las propiedades mecánicas en todos los sectores de crecimiento debido a su naturaleza plástica.

Las partículas de *Ag* por una parte quedan atrapadas en la matriz maclada superconductora de YBCO libre de otro aditivo ($BaZrO_3$ y Y211) generando una nueva morfología de partículas de plata, elongadas casi cilíndricas, con una longitud de $\sim 60\text{-}120\mu\text{m}$ y una orientación muy anisotrópica no observadas previamente. Estas partículas de *Ag* atrapadas muestran una disposición del eje largo paralela a la dirección de crecimiento en todos los sectores de crecimiento generados por el crecimiento direccional inducido por la semilla.

Por otra parte una serie de partículas con morfología casi esférica son arrastradas por el frente de crecimiento y acumuladas conjuntamente con las partículas de Y211 y $BaZrO_3$ en unas bandas de segregación perpendiculares al frente de crecimiento, en todos los sectores de crecimiento, y a su vez paralelas entre ellas. Produciéndose una alternancia entre zonas macladas libres de partículas con bandas de segregación. Indicar que una vez que la banda de macrosegregación se ha formado, el crecimiento del monodominio se reanuda manteniendo la misma orientación cristalográfica que el dominio previo de YBCO libre de Y211.

La teoría de arrastre-atrapamiento es aplicada para explicar cualitativamente el inusual fenómeno de crecimiento que ha inducido esta particular morfología de las formas de las partículas incluidas y su distribución en la muestra. La morfología de las partículas de *Ag* revelan los mecanismos microscópicos de crecimiento controlado por el arrastre-atrapamiento cuando una partícula arrastrada está de hecho en estado líquido y por lo tanto puede ser deformada. La teoría de arrastre-atrapamiento, en este caso, no es aplicable totalmente para dos líquidos inmiscibles como es el caso.

Capítulo 6. Artículo 3: Melt growth and microstructure development of high critical current $REBa_2Cu_3O_7$ superconductors with a natural mixture of Rare Earths

En este artículo se presenta la obtención de nuevos compuestos superconductores texturados por fundido, $REBa_2Cu_3O_{7.8}$ / RE_2BaCuO_5 donde $RE=Xenotima$, obtenidos por la técnica de crecimiento direccional inducida por semilla (TSMGT). Los compuestos texturados REBCO/RE'211 con diferente composición iónica son unos materiales muy interesantes ya que ofrecen nuevas oportunidades para fomentar las propiedades de los materiales superconductores.

Los superconductores de alta temperatura crítica (SATC) como la fase RE123 $REBa_2Cu_3O_{7.8}$ necesitan ser sintetizados con cualquiera de los iones de tierras raras a excepción de *Pr*, el cual no es superconductor. Debido a este carácter no superconductor del *Pr* la mayoría de las mezclas naturales de tierras raras existentes en la naturaleza (Didymium, Misch Metal) han sido descartadas para la preparación de superconductores de alta temperatura.

Las propiedades físicas, químicas, microestructurales...etc, dependen en un primer grado de la tierra rara seleccionada. Por esta razón la fabricación de nuevos materiales que contiene elementos de tierras raras va unida a muy caros procesos de separación de estos elementos a partir de minerales que están formados por una mezcla de gran cantidad de elementos de óxidos de tierras raras.

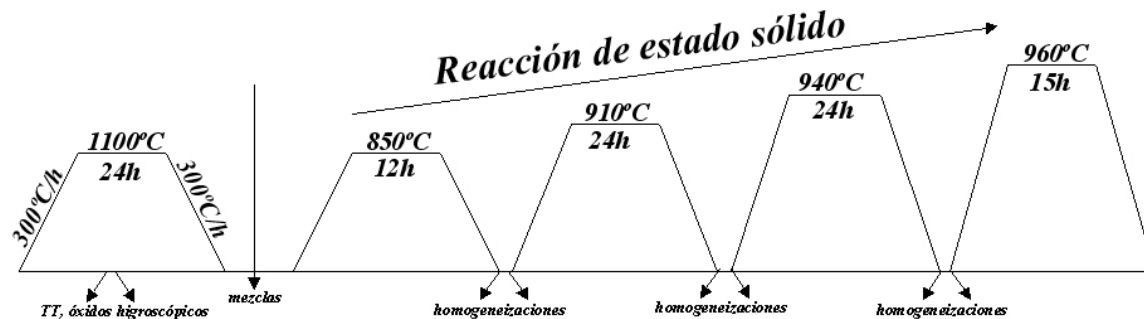
En la naturaleza existe una mezcla natural de tierras raras procedentes de Brasil llamada *Xenotima*. La *Xenotima* únicamente contiene iones de tierras raras pesadas (ver tabla 3.1) y por este motivo es un buen candidato para la preparación de superconductores REBCO con amplias posibilidades de ser utilizadas para aplicaciones prácticas. En este capítulo (capítulo 6, artículo 3) se demostrará que monodominios

texturados de REBCO con altas corrientes críticas pueden ser obtenidos usando la mezcla natural de óxidos de tierras raras procedentes del mineral *Xenotima* (esta mezcla natural de tierras raras no incluye tierras raras ligeras, en particular Pr)

Tabla 3,1 Composición en % en moles de los diferentes óxidos de tierras raras pesadas, RE, que componen la *Xenotima*.

Composición	% en moles	Composición	% en moles
Y_2O_3	54	Dy_2O_3	7
Yb_2O_3	14	Y_2O_3	54
Lu_2O_3	11	Ho_2O_3	2
Er_2O_3	10	Er_2O_3	10
Dy_2O_3	7	Tm_2O_3	2
Tm_2O_3	2	Yb_2O_3	14
Ho_2O_3	2	Lu_2O_3	11

Vía reacción de estado sólido se han sintetizado las fases $REBa_2Cu_3O_{7.8}$ siendo RE: *Tm*, *Xenotima*. Los tratamientos térmicos son los siguientes:



Los materiales resultantes han sido caracterizados por medio de la técnica de difracción de rayos X, DRX.

La inducción del crecimiento, por la técnica de crecimiento de solidificación direccional inducida por semilla, de un único grano requiere la determinación de la ventana de temperaturas existentes entre la temperatura de nucleación de la semilla y la temperatura homogénea de nucleación. Por este motivo se ha realizado análisis termodiferencial (ATD) a una velocidad de calentamiento y enfriamiento de $10^{\circ}C/min$ para el material en polvo de $REBa_2Cu_3O_{7.8}$ (*Xenotima*) y han sido comparados ambos con los resultados analíticos obtenidos para el $YBa_2Cu_3O_{7.8}$.

En el caso de RE los análisis muestran que la temperatura peritética, T_p , se ve reducida $\sim 40^{\circ}C$ si se compara con la del $YBa_2Cu_3O_{7.8}$.

Es necesario un profundo estudio de los mecanismos de crecimiento de los monodominios texturados $REBa_2Cu_3O_{7.8}$ / RE_2BaCuO_5 . Una de las principales

diferencias para los materiales texturados con diferentes iones de tierras raras radica en un detallado conocimiento de la termodinámica de alta temperatura y los parámetros de solubilidad de los iones de RE en el fundido y su dependencia con la temperatura.

En este artículo se han investigado los mecanismos de crecimiento de los monodominios texturados de $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ / $\text{RE}_2'\text{BaCuO}_5$ donde RE son iones pesados, xenotima y RE' es Y inicialmente y finalmente RE y RE' son diferentes mezclas de tierras raras pesadas e itrio, Y. Una distribución inhomogénea de RE debida a la diferencia de solubilidad de cada tierra rara en el estado semisólido de alta temperatura. Durante el proceso de cristalización se genera una profunda inversión de la composición de tierras raras entre la matriz superconductora y los precipitados aislantes. El Y se encuentra localizado preferentemente en la matriz 123 y las tierras raras RE está localizada en las partículas Y211. Los iones pesados RE pueden sustituir al Y sin producir degradación de las propiedades superconductoras. La matriz superconductora y el interior de las partículas grandes atrapadas de $\text{RE}_2'\text{BaCuO}_5$ son ricas en Y mientras que las partículas pequeñas (también atrapadas) de $\text{RE}_2'\text{BaCuO}_5$ son ricas en iones pesados. La diferencia de solubilidad de las tierras raras en el estado de alta temperatura semisólido tiende a generar una fuerte inversión de composición de las tierras raras entre la matriz superconductora y los precipitados aislantes que se han originado durante el proceso de crecimiento. Se propone un modelo de mecanismo de crecimiento para poder explicar este fenómeno.

Estas muestras se compararán con monodominios texturados de YBCO (Y123/Y211) estándar y se demostrará que las propiedades superconductoras son muy similares ya que la matriz superconductora es rica en Y. Así como el proceso de fundido y crecimiento tiende a generar una separación natural de los elementos de RE y por supuesto una modificación en los mecanismos de desarrollo microestructural si se compara con un monodominio de YBCO estándar.

Altas corrientes críticas han sido observadas en $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ con la mezcla natural de óxidos de tierras raras pesadas, RE, permitiendo así la supresión de las metodologías costosas de separación de RE. El potencial de esta nueva técnica para la reducción del coste final de los materiales superconductores texturados es muy elevado.

En resumen, el objetivo es obtener por la técnica del crecimiento inducido por semilla, nuevos monodominios texturados que contengan diferentes iones de tierras raras; *Xenotima*, *Tm*, etc, para realizarles caracterizaciones microestructurales y físicas con el objetivo de ser comparados entre sí y con el compuesto superconductor YBCO. Concluimos que el fundido tiende a generar una separación natural de los iones de tierras raras RE, generando globalmente una alta reducción del coste final de los materiales superconductores.

Capítulo 7. Artículo 4: Growth and microstructure of MTG $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ / $\text{RE}'_2\text{BaCuO}_5$ with heavy Rare Earth elements

En este artículo se realiza una comparación en el crecimiento y la microestructura de MTG $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ / $\text{RE}_2'\text{BaCuO}_5$ con elementos de tierras raras pesadas. Nuevas cerámicas másicas texturadas de $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ / $\text{RE}_2'\text{BaCuO}_5$ han sido obtenidas por la técnica de solidificación direccional inducida por semilla (TSMTG).

Dos mezclas iniciales de polvo superconductor $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$, siendo una RE:Xenotima (Y, Yb, Lu, Er, Dy, Tm, Ho) (ver tabla 3.1) y la otra RE=Tm han sido

sintetizadas mediante reacción de estado sólido con el mismo esquema de temperaturas (ver figura 3.1).

En ambos casos compuestos superconductores texturados de $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ / $\text{RE}_2'\text{BaCuO}_5$ han sido obtenidos donde RE y RE' son diferentes mezclas de tierras raras pesadas/Y y Tm/Y.

Para ambos compuestos los análisis de composición muestran diferentes áreas donde $\text{RE}_2'\text{BaCuO}_5$ muestra una distribución inhomogénea de RE debida a una diferencia de solubilidad de cada tierra rara en el estado semisólido de alta temperatura. Durante los procesos de cristalización se genera una profunda inversión de cada composición de tierra rara entre la matriz superconductora y los precipitados aislantes.

El Y es selectivamente localizado en la matriz de 123 y RE en las partículas de 211. Iones pesados de RE pueden sustituir al Y en REBCO (TSMTG) sin degradación de las propiedades superconductoras. Todas las muestras poseen propiedades superconductoras similares ya que la matriz es rica en Y. Se ha realizado una comparativa de ambos compuestos con YBCO estándar.

Un modelo de cristalización ha sido propuesto para explicar este fenómeno que se da con ambas composiciones *Xenotima* y Tulio.

Estudios de ATD demuestran que la temperatura peritética depende de los iones de tierras raras. Para ambos casos se observa una bajada de la temperatura peritética de aproximadamente 40°C si se compara con el YBCO. El hecho de poseer una temperatura peritética inferior al YBCO hace que sean buenos candidatos para convertirse en agentes soldantes.

Dando un paso más se han realizado soldaduras $\text{YBCO}/\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}/\text{YBCO}$ siendo el agente soldante TmBCO (TSMTG). Hemos obtenido formas complejas como anillos soldados.

El material inicial precursor de las muestras es $\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ (Tm123) + 25% (en peso) Y_2BaCuO_5 (Y211) que es sometido a solidificación direccional inducida por semilla (TSMTG).

Este monodominio ha sido cortado en láminas de 200µm de espesor e insertado en un anillo de YBCO texturado por la misma técnica de solidificación direccional inducida por semilla como podemos observar en la figura 3.2.

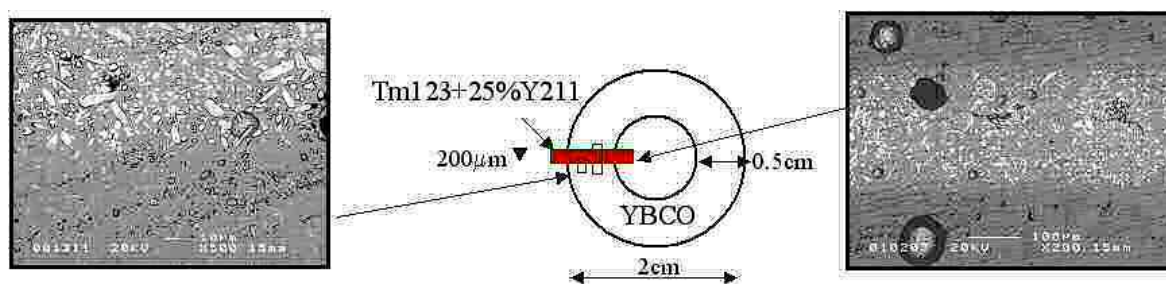


Figura 3.2 Esquema de un anillo de YBCO soldado con una lámina de $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ / $\text{RE}'_2\text{BaCuO}_5$, siendo RE: Tm. Es posible identificar, mediante fotografías SEM en modo retrodispersados, cambios de composición entre el anillo de YBCO y el agente soldante.

Este anillo de YBCO con el agente soldante TmBCO ha sido sometido a un proceso de soldadura situando el límite de la temperatura de fundido 40°C por debajo de la

temperatura peritética, T_p , del YBCO, lográndose así la formación de la soldadura superconductora.

Este estudio es extrapolable a la utilización de REBCO siendo RE:Xenotima. En el apéndice D se muestran gráficas, tablas y esquemas para los artículos: 3 (capítulo 6) y 4 (Capítulo 7).

Capítulo 8. Artículo 5: Self-seeded YBCO welding induced by Ag additives

En este artículo se presenta un nuevo procedimiento de soldadura para unir cerámicas másicas superconductoras texturadas de YBCO desarrollando uniones de alta calidad.

En este caso el agente soldante propuesto es un compuesto de YBCO-Ag (TSMTG) el cual posee una temperatura peritética 30°C inferior a la del YBCO. Condición indispensable para ser candidato a agente soldante, como se ha demostrado en el capítulo 5 artículo 2, al mejorar las propiedades mecánicas puesto que disminuye las micro y macrogrietas, así como la presencia de poros incrementando de esta manera la densidad del compuesto cerámico texturado superconductor [36].

Por medio de un optimizado y adaptado tratamiento térmico se realiza el proceso de soldadura, confinando el efecto de la adición de Ag a la zona de soldadura favoreciendo el proceso de crecimiento auto inducido siendo “la semilla” las piezas de YBCO texturado, manteniendo así un buen parámetro de celda entre la matriz y el material soldante. De esta forma se evitan segregaciones de fases que pudieran producir comportamiento de uniones débiles o desorientadas. Estos son dos de los hándicaps a evitar en las soldaduras ya que hacen disminuir drásticamente las propiedades superconductoras y mecánicas.

Las medidas de propiedades superconductoras locales analizadas por magneto-óptica y medidas de campo atrapado revelan la gran calidad de la soldadura.

Capítulo 4

Artículo 1

Y_2BaCuO_5 -free melt textured $YBa_2Cu_3O_7$: a search for the reference sample

A.E. Carrillo, T Puig, J. Plain, J. Figueras, X. Obradors

Physica C 336, 213-226 (2000)

ISSN: 09214534

CODEN: PHYCE

DOI: 10.1016/S0921-4534(00)00288-4

IF: 1.489



ELSEVIER

Physica C 336 (2000) 213–226

PHYSICA C

www.elsevier.nl/locate/physc

Y_2BaCuO_5 -free melt textured $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$: a search for the reference sample

A.E. Carrillo^{*}, T. Puig, J. Plain, J. Figueras, X. Obradors

Institut de Ciència de Materials de Barcelona, CSIC, Campus de la UAB 08193 Bellaterra, Spain

Received 22 February 2000; accepted 3 April 2000

Abstract

Melt textured $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (MTG YBCO) composites free of Y_2BaCuO_5 (211) precipitates have been grown by the top seeding method by adding a Zr-oxide to the starting precursor mixture. This addition has induced a pushing effect of the Zr-oxide and 211 inclusions out of the YBCO single domain. The effect on the growth process and modification of the microstructure has been analyzed. Growth parameters like particle size of the precursors, initial content of 211, BaZrO_3 , and CeO_2 and solidification growth rate have been tuned in order to enhance the pushing effect and be able to grow 211-free MTG YBCO composites to be used as reference sample, for physical and microstructural studies of MTG YBCO composites. The superconducting properties like critical current density, irreversibility line (IL), and anisotropy of the resulting material, have been determined and compared to YBCO single crystals and standard MTG YBCO. © 2000 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

PACS: 74.62 Bf; 74.80 Bj; 74.60 Jg; 74.72 Bk

Keywords: Melt processing YBCO; Zr-oxide additions; Microstructure; Critical currents

1. Introduction

Melt textured $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (MTG YBCO) composites have been shown to be very promising material for bulk superconducting applications [1,2], especially in rotating machinery systems and fault current limiters. Their prospective have further grown by recent demonstrations that the physical properties of this material can be tuned by tailoring its microstructure [3,4]. Work on Y_2BaCuO_5 (211) precipitate inclusions has demonstrated their use as structural cracks stoppers and improvement of the critical cur-

rent density [5–8]. Recent generation of artificial in-plane dislocations by scalable industrial processes have increased the critical current density by more than 100% [3,9,10]. For some applications, like fault current limiters based on bulk MTG YBCO, it is specially important to induce a controlled decrease of the critical current density to certain established values [11–14]. Several strategies like increasing the bath temperature or applying a magnetic field have been used [11,12]. The ability of this material to be doped by non-magnetic impurities like Mg gives further hope to this application [14]. In addition, recent investigations on Ag–RBCO composites ($R = \text{Y}, \text{Sm}$) have demonstrated that the superconducting [15] and mechanical properties [16] of MTG super-

^{*} Corresponding author.

conductors can be improved. Trapped fields up to 11 T at 77 K have already been generated [17,18].

The profit of all this success requires the knowledge of the physical properties of MTG YBCO. It is necessary to study the contribution to flux pinning of each type of defect naturally growing like twin boundaries, dislocations, oxygen vacancies, or artificially induced like second phase precipitates, in-plane dislocations, in order to select the microstructure for each desired application. Therefore, the cooperative and competitive nature of all these defects should be thoroughly investigated. Recently, work in this direction has also been started [19–21]. However, the difficulty in finding a good reference sample to compare with has not been solved yet. YBCO single crystals are usually used, though they are not the optimum solution. Recent investigations have already shown that MTG YBCO composites might have different properties than single crystals, mainly due to the accumulation of different types of defect, i.e. point, linear, planar [20,21]. For example, a partially entangled liquid vortex state has been identified induced by the competitive effect of twin boundaries and 211 precipitates [21]. One would dream in controlling one defect by one and start with a reference sample. Then questions like the irradiation effects in MTG YBCO [22], twin boundary pinning, and effect of 211 precipitates could be nicely tackled.

In view of the initial results observed from adding a Zr-oxide to MTG YBCO, we intended to produce this reference sample. Previous results on Zr-oxide additions [23], with the aim of studying the origin of inclusion segregations in MTG YBCO, showed that the growth conditions were strongly modified and that segregation of 211 and BaZrO_3 precipitates could be explained by the pushing-trapping theory [24]. The chemical inertness of BaZrO_3 in the $\text{BaCuO}_2/\text{CuO}$ melts was evidenced by Erb et al. [25], who demonstrated that BaZrO_3 crucibles were the best for clean YBCO single crystal growth.

In this paper, we have tried to enhance this pushing effect in order to produce a MTG YBCO composite free of 211 precipitates with single crystalline quality. The most straightforward way, like to avoid the addition of 211 precipitates in the precursor mixture, is known to fail. MTG YBCO single domains with 10–15 wt.% of 211 inclusions are always

generated due to the sluggish character of the reverse peritectic reaction $211 + \text{L} \rightarrow 123$. We show that the growth conditions to produce a MTG YBCO reference sample free of 211 precipitates by the addition of a Zr-oxide to the starting mixture are very critical and that a good tuning of the starting precursor mixture and growth rate is required. BaZrO_3 and 211 segregations have been controlled and confined in regular and elongated bands perpendicular to the growth direction. We have been able to prepare $3 \times 2 \times 0.25 \text{ mm}^3$ crystals completely free of 211 precipitates to be used as a reference sample for MTG YBCO. We have also investigated the effect of a second Zr-oxide, i.e. $\text{YBa}_2\text{ZrO}_{5.5}$, which was also found to be non-reactive with YBCO [26].

Section 3 describes the induced modifications on the growth process and corresponding changes of microstructure. Section 4 compares superconducting properties, like critical current density, irreversibility line (IL), and anisotropy of MTG YBCO composites having the 211 phase completely segregated with standard MTG YBCO/211 composites and single crystals.

2. Experimental

MTG YBCO/211 composites have been prepared by the Top Seeding Growth (TSG) method using melt textured $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{Nd}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ seeds. Details on preparation have been published elsewhere [27]. Briefly, YBCO with 30 wt.% of 211 and 1 wt.% of CeO_2 precursor powder is uniaxially pressed in the shape of pellets of 12 mm in diameter and 1 cm in thickness. CeO_2 addition is used to increase the liquid viscosity and to avoid coarsening of 211 particles [28]. The 211 particles had a mean size diameter of $\sim 0.5\text{--}1 \mu\text{m}$. Typical growth process consisted of heating the samples in an isothermal furnace up to a presintering temperature of $\sim 960^\circ\text{C}$ for 24 h. Subsequently, the temperature was risen $\sim 30^\circ\text{C}$ above the peritectic temperature ($T_p \sim 1010^\circ\text{C}$) for 5 h, rapidly cooled down until a temperature T_1 , characteristic of the heterogeneous nucleation at the seed, and slowly cooled down at 0.5°C/h within a temperature window $[T_1 - T_2] \sim 15^\circ\text{C}$, where T_2 is the characteristic temperature for homogeneous nucleation without seed. Single do-

main samples up to the border of the pellet were obtained which top surface showed the typical cross shape of the *ab* crystallographic directions.

This starting composition was then modified by the addition of Zr-oxides, i.e. BaZrO_3 or $\text{YBa}_2\text{ZrO}_{5.5}$ in a 0.5, 1, 5, and 10 wt.%. The Zr-oxides were prepared by solid state reaction and treated at 1400°C. Single phase formation was confirmed by X-ray analysis. The effect on the growth process and microstructure was studied by polarized optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM-EDX) and the superconducting properties were analyzed by measurements of SQUID magnetometry up to 5.5 T and angular dependent magnetoresistance up to 9 T. Sample microstructure was analyzed by SEM-EDX with prior chemical etching. Differential thermal analysis did not reveal any modification of the peritectic temperature with Zr-oxides addition, hence, the growth temperature window was not essentially modified for the Zr-oxide YBCO composites. In addition, the effect of BaZrO_3 and $\text{YBa}_2\text{ZrO}_{5.5}$ oxides on the growth modes has been found to be similar, thus only results from BaZrO_3 will be reported here.

3. Zr-oxide additions: effect on the growth process and microstructure

Fig. 1a and b shows an optical picture of the top surface of a TSG YBCO pellet with the addition of 1 and 10 wt.% of BaZrO_3 , respectively. Notice that whereas for the 1 wt.% of BaZrO_3 , the single domain grows till the borders of the sample with the typical cross shape, for the 10 wt.% BaZrO_3 sample an irregular single domain growth is obtained. The latter was initially thought to be a consequence of the enrichment of 211 and BaZrO_3 particles observed at the interface of the single domain already reported by other authors [23]. Below, we will show that, actually, the growth conditions can be improved. A larger magnification of the *ab* plane of the 10 wt.% BaZrO_3 sample (see Fig. 2a) shows elongated macrosegregations of BaZrO_3 and 211 particles and cellular-like growth mode at the side of the single domain [23].

Fig. 2b shows an optical picture of the *ab* plane at the center of the single domain for the 10 wt.%

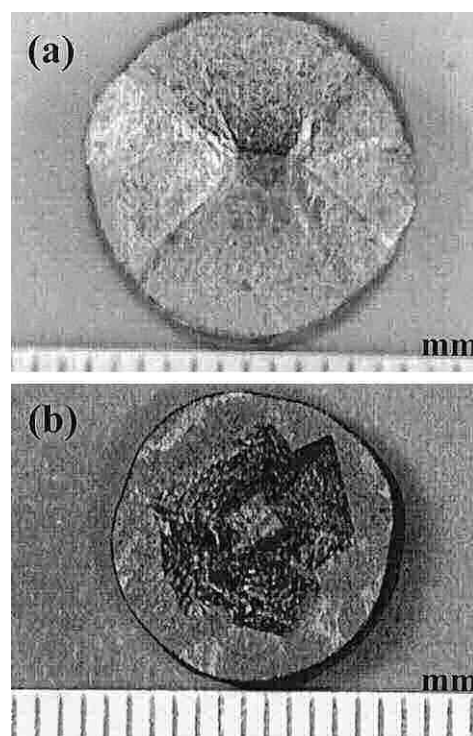


Fig. 1. Optical picture of a YBCO composite with (a) 1wt.% and (b) 10 wt.% of BaZrO_3 addition.

BaZrO_3 sample. A very perturbed growth, with a high concentration of cracks and growth terraces, is observed together with large single domain regions free of 211 particles where the twin structure can be observed. However, large BaZrO_3 precipitates, i.e. $> 5 \mu\text{m}$ in size, can still be found trapped inside the 211-free YBCO single domains (see Fig. 2c). The repulsive interaction between the 211 particles and the YBCO solid interface, in the presence of BaZrO_3 addition, was claimed by Cloots et al. [23], who also showed that 211 macrosegregations were enhanced in samples with BaZrO_3 . The tendency of BaZrO_3 addition to push 211 particles aside from the YBCO single domain can be confirmed from observation of Fig. 2d. This is an optical picture of one side of the single domain of MTG YBCO with 10 wt.% BaZrO_3 , where long macrosegregations of BaZrO_3 and 211 particles are seen separated by YBCO single domain regions free of precipitates. Arrows are indicating the direction of enhanced pushing of 211 precipitates generated by the Zr-oxide introduced in the melt.

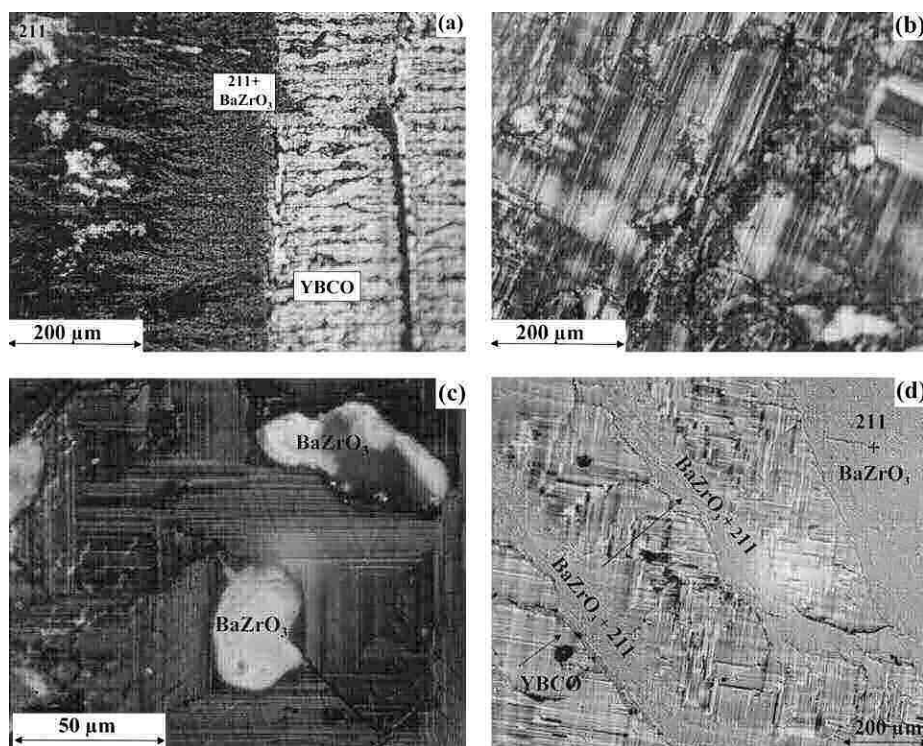


Fig. 2. Optical picture of the *ab* plane of the 10 wt.% BaZrO_3 sample showing (a) elongated macrosegregations of BaZrO_3 and 211 particles and cellular-like growth mode at the side of the single domain and (b) a very perturbed growth at the center of the single domain. (c) Optical picture of a magnification of the 211-free YBCO single domain region where large BaZrO_3 precipitates can be seen trapped inside. (d) Optical phase picture of the *ab* plane of a 10 wt.% BaZrO_3 sample showing the pushing effect of 211 particles induced by the Zr-oxide indicated by arrows.

Samples with lower content of BaZrO_3 diminished this effect. Notice that the crystalline orientation of the YBCO phase is preserved through the macrosegregation bands.

Next, MTG YBCO pellets with 10 wt.% of BaZrO_3 particles with sizes kept below $1\text{ }\mu\text{m}$ were grown ($\alpha\text{-BaZrO}_3$ sample). Remarkably, the growth quality strongly improved and gave rise regions of $\sim 500\text{ }\mu\text{m}^2$ completely free of 211 and BaZrO_3 particles, only the twin structure of the YBCO phase could be observed (see Fig. 3a). Notice that the twinned spacing is $\sim 5000\text{ }\text{\AA}$ which is much larger than that observed in YBCO melt textured material with 30 wt.% of 211 particles, $\sim 1000\text{ }\text{\AA}$ [4,8,19]. In addition, it has been reported that the presence of porosity in MTG-YBCO composites grown by TSG may be closely related to low contents of 211 precipitates [29]. This is certainly not the case in MTG-

YBCO $\alpha\text{-BaZrO}_3$ where a decrease of porosity has been observed for the 211-free regions.

Fig. 3b shows a SEM lower magnification of the central part of the single domain of the MTG YBCO with 10 wt.% $\alpha\text{-BaZrO}_3$ sample. Straight and long macrosegregations of BaZrO_3 and 211 particles are seen forming squared narrow bands enclosing twinned YBCO regions free of 211 particles in a quite regular way. A magnification of one of the elongated segregations indicated that BaZrO_3 and 211 particles are completely separated within the band. The repulsion interaction between the 211 particles and the YBCO matrix when in the presence of BaZrO_3 is explained by the pushing-trapping theory initially developed by Uhlmann et al. [24] for an organic medium with a metallic impurity. Parameters like solidification growth velocity, particle size, interfacial energies between solid and liquid phases

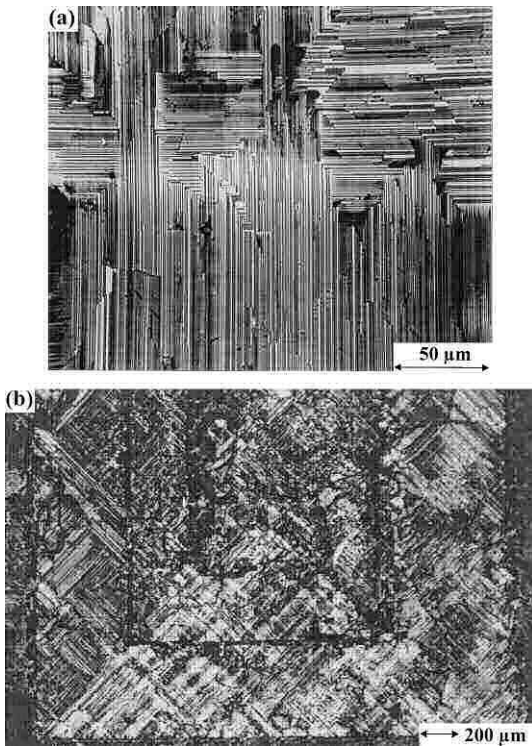


Fig. 3. (a) Optical picture of the *ab* plane of the 10 wt.% α -BaZrO₃ sample showing a nicely grown twinned YBCO single domain free of 211 particles. (b) A SEM-EDX picture of the central part of the MTG YBCO with 10 wt.% α -BaZrO₃ single domain sample where straight square spiral macrosegregations of BaZrO₃ and 211 particles are separating twinned YBCO regions.

are crucial in this theory [24], which describes trapping or pushing of an inclusion by an advancing solid front through a liquid. It is based on the existence of a critical particle radius, r_c , for a particle to be trapped in the solid, given by [30]

$$r_c \sim \Delta\sigma a_0 / 3\eta R, \quad (1)$$

where $\Delta\sigma = \sigma_{PS} - \sigma_{PL} - \sigma_{SL}$, and σ_{PS} , σ_{PL} , σ_{SL} are the particle/solid, particle/liquid, and solid/liquid interface free energies, respectively. a_0 is the average intermolecular distance, η is the liquid viscosity, and R is the solidification growth rate. Eq. (1) indicates that if the particle is larger than r_c ($r > r_c$), it is trapped by the growing front. Instead, if the radius of the particle is smaller than r_c ($r < r_c$), the particle remains indefinitely pushed by the interface.

Two antagonist forces acting on the particle are considered: a repulsive force due to surface tension effects, $F_{\text{surf}} = 2\pi r \Delta\sigma (a_0/d)^n$, where d is the distance between the particle and solid/liquid interface and n is a free parameter close to 1. The second force is an attractive viscous drag force, $F_{\text{visc}} = 6\pi\eta R r^2/d$ arising from the fresh liquid flowing between the particle and the advancing front. Then Eq. (1) is obtained by equating both forces at the critical condition $a_0 = d$ [30].

This theory was first applied to YBCO/211 composites by Endo et al. [31] to study the anisotropic pushing of 211 particles and lately by [29,32] also in relation to the 211 precipitates in MTG YBCO composites. Recent studies on Ag inclusions in MTG YBCO crystals [33] and Al₂O₃-SiO₂ impurities in KCl crystals [30] have also used the same theory.

In view of the results presented above, we intended to prepare large YBCO single domains free of 211 particles by enhancing and promoting the pushing effect of 211 particles. These single domains would bring information on the MTG YBCO properties independent of the 211 particle effect. They could act as the so desired reference sample in MTG YBCO and the role of 211 particles, ion irradiation, or even twin boundaries could be definitely studied and properly compared to single crystals.

3.1. Pushing of particles ahead of *ab* plane growth front

Following Eq. (1), the pushing effect should be enhanced by decreasing the inclusion particle size below the critical radius, or increasing the critical radius by reducing the growth rate or melt viscosity or also by increasing the interfacial energy and melt viscosity. It is clear that the BaZrO₃ inclusions modify the properties of the liquid by promoting an increase of $\Delta\sigma$ and thus, of the critical radius, r_c , of the trapped 211 particles (Eq. 1). Further enhancement of the effect has been obtained by first, decreasing the grain size of BaZrO₃ particles because a higher surface to volume ratio should maximize the effect of reduction of the σ_{PL} and σ_{SL} interface free energies. This term should allow the increase of r_c above 3 μm , which is the highest size of 211 particles in our composites. Thus, a complete pushing of 211 particle occurs. Additionally, the size

reduction of BaZrO_3 particles below $1\text{ }\mu\text{m}$ enables to push them also effectively.

Secondly, we decreased the starting 211 composition from 30 down to 20 and 10 wt.%, expecting that the pushing effect should be easier if less particles had to be pushed. However, results showed that the growth conditions were deteriorated and the crystalline quality decreased, thus numerous terrace steps and macrocracks were again observed within the ab plane. In addition, the dimensions of 211 free regions were unexpectedly reduced and no regular growth fronts were obtained. In fact, samples with small amounts of 211 inclusions are known to have growth problems related to strong liquid loss [1,2,32] and additionally, the grain size of the 211 particles increases by decreasing the 211 content, hence approaching the critical radius.

Third, we tried to reduce the melt viscosity, η , (Eq. 1) by decreasing the content of CeO_2 in the precursor mixture. However, the elimination of CeO_2 additives would generate some 211 particle coarsening which could then have a radius above r_c and thus, trapping occur [32,34]. Remarkably, samples prepared with initial composition: $\text{YBCO} + 30\text{ wt.}\% \text{ 211} + 10\text{ wt.}\% \alpha\text{-BaZrO}_3 + 0\text{ wt.}\% \text{ CeO}_2$ showed a regular growth front. Optical analysis of this sample indicated single domain growth almost till the borders of the pellet and evidenced the cross shape of the crystallographic ab axis only observed for good quality samples. Pushing of 211 and BaZrO_3 particles was also produced in this case and a centered single domain of $0.5 \times 0.5\text{ mm}^2$ (ab plane) free of inclusions, followed by regular elongated macrosegregations of 211 and BaZrO_3 , separated by $\sim 150\text{--}200\text{ }\mu\text{m}$ of YBCO material free of inclusions was obtained.

Finally, we reduced the growth rate down to 0.2°C/h . This is the last parameter influencing Eq. (1). The resulting samples clearly displayed the highest growth quality encountered so far. Again the single domain grew until the border of the pellet (see Fig. 4a) and a sample with initial composition $\text{YBCO} + 30\text{ wt.}\% \text{ 211} + 10\text{ wt.}\% \alpha\text{-BaZrO}_3 + 1\text{ wt.}\% \text{ CeO}_2$ displayed a centered crystal, free of inclusions, with dimensions of $0.7 \times 0.7\text{ mm}^2$ (ab plane). The elongated macrosegregations were extremely regular turning 90° at the $\{110\}$ directions as seen in Fig. 4b. The mean distance between these macrosegregations

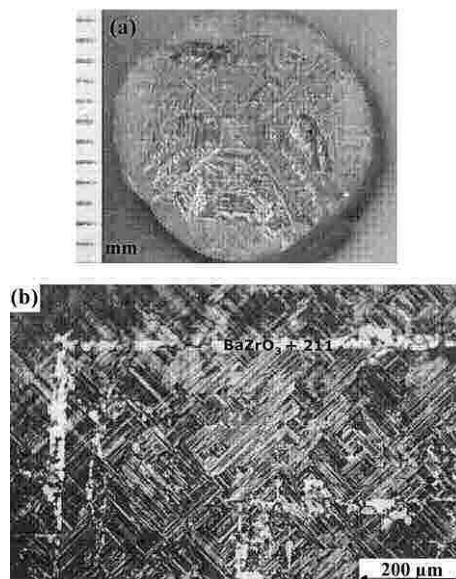


Fig. 4. (a) Optical picture of the MTG YBCO pellet with initial composition: $\text{YBCO} + 30\text{ wt.}\% \text{ 211} + 10\text{ wt.}\% \alpha\text{-BaZrO}_3 + 0\text{ wt.}\% \text{ CeO}_2$ grown at 0.2°C/h . (b) Optical picture of the ab plane of this sample indicating the 90° turn of the macrosegregations when reaching the $\{110\}$ direction within the ab plane.

along the ab planes was $\sim 200\text{--}300\text{ }\mu\text{m}$ and they were $\sim 25\text{ }\mu\text{m}$ wide. Samples with and without CeO_2 were prepared at the growth rate of 0.2°C/h . Results showed that the growth rate has a stronger influence on the growth quality and pushing efficiency than the modification of the melt viscosity by a 1 wt.% of CeO_2 .

3.2. Pushing of particles ahead of c -axis growth front

At this stage, we analyzed the macrosegregation effect along the c -axis growth front. Fig. 5 shows a comparison between two ac planes of MTG YBCO samples grown at 0.2°C/h : one with 30 wt.% of 211 final composition, the other free of 211 precipitates prepared with 10 wt.% $\alpha\text{-BaZrO}_3 + 30\text{ wt.}\% \text{ 211} + 1\text{ wt.}\% \text{ CeO}_2$ of starting composition. In Fig. 5a, the typical SEM morphology of an ac plane of a $\text{YBCO} + 30\text{ wt.}\% \text{ 211}$ sample, with 211 particles and microcracks laying parallel to the ab plane, is shown. Notice also that only slight 211 macrosegregations are visible. The microcrack spacing may be esti-

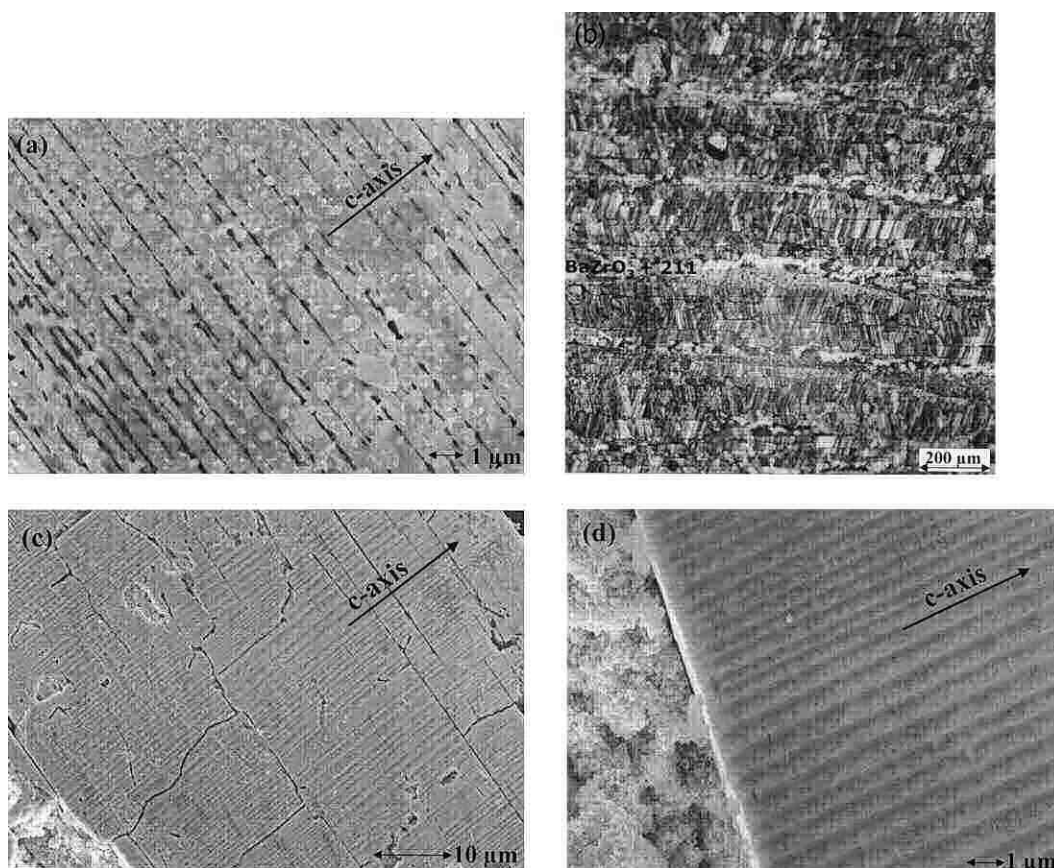


Fig. 5. (a) SEM cross-section of a chemically etched MTG YBCO sample with 30 wt.% of 211 grown at $0.2^{\circ}\text{C}/\text{h}$ (b) Optical cross-section of sample YBCO + 30 wt.% 211 + 10 wt.% $\alpha\text{-BaZrO}_3$ + 1 wt.% CeO_2 grown at $0.2^{\circ}\text{C}/\text{h}$. This sample is characterized by extremely regular and parallel elongated macrosegregations parallel to the ab planes (c) SEM magnification of a MTG YBCO region of image (b) indicating cracks parallel and perpendicular to the ab planes. (d) SEM magnification of one interface between a macrosegregation and a YBCO single domain region.

mated in $\sim 1\ \mu\text{m}$ in agreement with other works [8,15]. Contrary, Fig. 5b shows an optical image of the cross-section of the MTG YBCO single domain with 10 wt.% $\alpha\text{-BaZrO}_3$ addition. Instead, the sample is characterized by extremely regular and parallel elongated macrosegregations parallel to the ab planes with typical dimensions of 4 mm in length, $\sim 25\ \mu\text{m}$ in thickness, and separated by an average of $\sim 200\text{--}250\ \mu\text{m}$ thick YBCO single domain. Again, the pushing phenomenon, now along the c -axis direction, seems to drive the macrosegregations. A larger magnification of this sample cross-section, observed by SEM, indicates the distribution of microcracks parallel to the ab planes. However, also

some microcracks perpendicular to the ab planes are observed (see Fig. 5c), while single particles of 211 inclusions are not seen within the YBCO matrix. Analysis of the same sample before oxygenation demonstrated that the cracks perpendicular to the ab planes are generated during the oxygenation process of 120 h at 450°C . Notice also that the spacing of the cracks parallel to the ab planes is now even a factor 10 larger than in the sample with the 30 wt.% of 211 inclusions, however their width and length is much larger, evidencing once more that the submicron 211 precipitates are effective crack stoppers [8,35]. Finally, Fig. 5d shows a SEM magnification of one interface between a macrosegregation and a YBCO

single domain region. Notice the sharpness of the interface and the growth quality of the single domain as indicated by the straight contrast bands, which have been confirmed to indicate the sample twin structure. The twin separation in this region is $\sim 5000\text{--}10000\text{ \AA}$. This twin structure, also observed in Fig. 5c, is clearly observed by SEM due to the chemical etching effects.

Further evidence that the pushing phenomenon of macrosegregations is driven by the YBCO single domain growth front is acquired from close observation of the sample *ac* plane. In this case, a YBCO + 10 wt.% $\alpha\text{-BaZrO}_3$ + 30 wt.% 211 + 0 wt.% CeO_2 sample grown at 0.5°C/h is used as representative sample. Shown in Fig. 6a is a schematic representation of the macrosegregation bands arrangement when observing the *ac* plane of this sample. Two regions with different directions of the macrosegregated

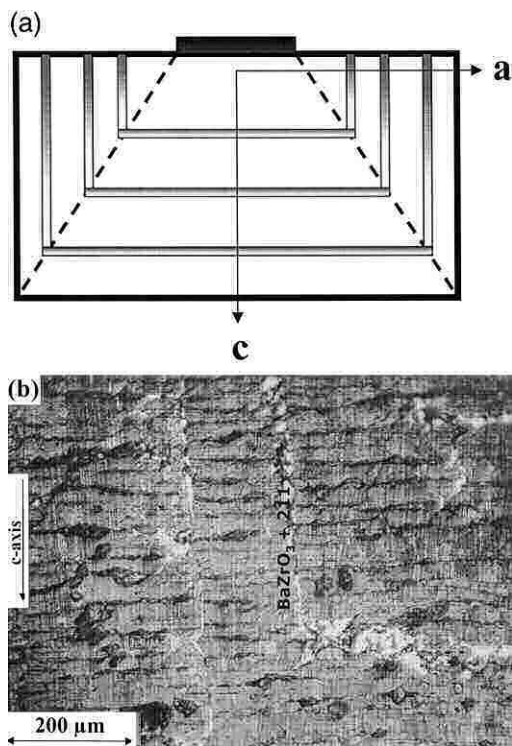


Fig. 6. (a) Schematic representation of the macrosegregation bands arrangement in the *ac* plane. Indicated are the growth front directions. (b) Optical picture of an *ac* plane of a YBCO + 30 wt.% 211 + 10 wt.% $\alpha\text{-BaZrO}_3$ + 0 wt.% CeO_2 sample grown at 0.5°C/h , where the two growth fronts are observed.

bands, i.e. $\parallel\{001\}$ and $\parallel\{100\}$, may be found. Indicated are the directions of the growth front. In Fig. 5b, an optical picture of a growth front parallel to the *c*-axis, thus with macrosegregation bands parallel to the *ab* planes was shown. Fig. 6b presents an optical picture of an *ac* plane where both growth fronts are indicated. Macrosegregation bands parallel to the *c*-axis and parallel to the *ab*-plane are observed correspondingly. Measurements on both types of regions have allowed us to determine the effect of the macrosegregation bands on the superconducting properties of MTG YBCO composites, as discussed below.

Finally, overall determination of the 211 content in these MTG YBCO composites was acquired from measurements of the paramagnetic susceptibility above the superconducting transition temperature and induced by the 211 phase. The expected Curie–Weiss behavior enables determination of the final content of 211 phase captured in the sample [5]. Sample pieces of $0.5 \times 0.5 \times 1\text{ mm}^3$ were cut and measured. Results showed that between 9–13 wt.% of 211 phase is present in the macrosegregation bands. These values agree with volume estimations performed from microstructural observations. The superconducting properties of these MTG YBCO $\alpha\text{-BaZrO}_3$ samples and the effect of the macrosegregations are reported below.

4. Superconducting properties

4.1. Critical current density

A typical superconducting transition temperature of a MTG YBCO $\alpha\text{-BaZrO}_3$ sample is shown in the inset of Fig. 7. T_c is found at $\sim 91\text{ K}$ and $\Delta T_c \sim 0.7\text{ K}$, which are expected values for YBCO and confirms that no Zr substitution occurs in the YBCO structure. An initial comparison of the superconducting properties of Zr-oxide YBCO composites with standards MTG-YBCO composites is performed in Fig. 7. The temperature dependence of the critical current density at zero field, $J_c^{\text{ab}}(T)$, of a YBCO + 30 wt.% 211 + 10 wt.% $\alpha\text{-BaZrO}_3$ + 1 wt.% CeO_2 sample is represented together with that of a YBCO + 30 wt.% 211. Also shown is the result of a YBCO single crystal [5]. Notice that the three samples pos-

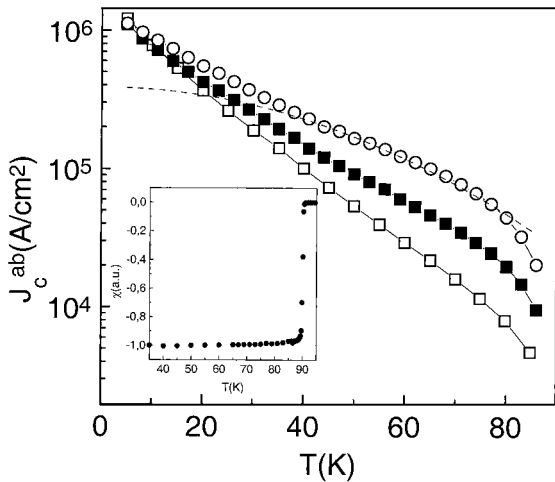


Fig. 7. Temperature dependence of the inductive critical current density for $H//c$, i.e. $J_c^{ab}(T)$, for (■) YBCO + 30 wt.% 211 + 10 wt.% α -BaZrO₃ + 1 wt.% CeO₂ grown at 0.5°C/h, (○) YBCO + 30 wt.% 211 + 1 wt.% CeO₂ grown at 0.5°C/h, (□) YBCO single crystal. Dashed line is a fitting to Eq. (2). Shown in the inset is the superconducting transition temperature of a YBCO + 30 wt.% 211 + 10 wt.% α -BaZrO₃ + 1 wt.% CeO₂ grown at 0.5°C/h.

sess practically the same value of $J_c^{ab}(T = 5 \text{ K})$, thus suggesting that other pinning effects, like oxygen vacancies, dislocations, stacking faults, ..., are strong in the MTG YBCO α -BaZrO₃ sample. In addition, the critical current density of this sample lies in between the other two. Whereas $J_c^{ab}(T)$ of a single crystal decreases exponentially with temperature, two distinctive behaviors have been reported for $J_c(T)$ of MTG YBCO: at low temperatures ($T < 40 \text{ K}$) an exponential decrease with a smaller slope than that of the single crystal has usually been reported [5] indicating the presence of a large amount of defects like dislocations. Instead, at high temperatures ($T > 40 \text{ K}$) results are fitted to a modified exponential law developed for correlated disorder pinning [36] and given by

$$J_c(T) = J_c^0 \exp\left[-3(T/T^*)^2\right], \quad (2)$$

where J_c^0 and T^* are fitting parameters. The interfaces between the 211 precipitates and the YBCO matrix have been confirmed as effective correlated flux pinning centers, and their behavior has been described by Eq. (2) [5,6]. The dashed line of Fig. 7 for the YBCO + 30 wt.% 211 + 1% CeO₂ sample is a fit to Eq. (2).

One would expect to loose this high temperature contribution in MTG YBCO samples free of 211 precipitates homogeneously distributed within the YBCO matrix. This is the case not only for the single crystal data but also for the YBCO + 30 wt.% 211 + 10 wt.% α -BaZrO₃ + 1 wt.% CeO₂ sample (see Fig. 7). This result confirms now from a superconducting point of view, the pushing effect induced by the Zr-oxides and the generation of 211-free MTG YBCO composites. Only a few macrosegregation bands, which will be tackled later, are found in these single domains. In addition, the smaller slope of $J_c^{ab}(T)$ for the MTG YBCO α -BaZrO₃ sample, in comparison with that of the single crystal, evidences that the MTG composite still have a high concentration of defects. Further analysis of these samples by transmission electron microscopy (TEM) will be reported elsewhere.

Microstructure and superconducting properties are intimately correlated also in these MTG YBCO α -BaZrO₃ samples and the influence of 211 content in the starting mixture is easily detected. Results for $J_c^{ab}(T)$ from YBCO + X wt.% 211 + 10 wt.% α -BaZrO₃ + 1 wt.% CeO₂ samples with $X = 30$ and 20 are shown in Fig. 8. A decrease of $J_c^{ab}(T)$ is observed by decreasing the amount of initial 211 phase. Notice that none of the samples show the correlated interface pinning bump at $T > 40 \text{ K}$. However, in order to discard the possibility that this decrease could be linked to a minority interface pinning risen by hypothetical micron 211 particles

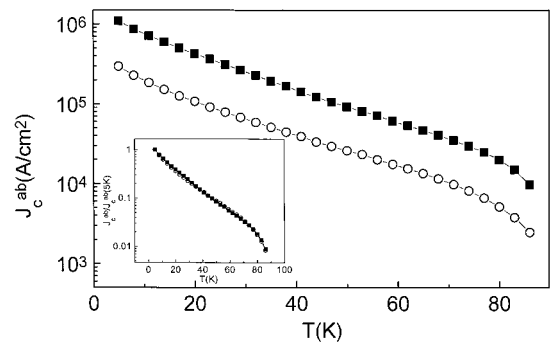


Fig. 8. Temperature dependence of the inductive critical current density for $H//c$, i.e. $J_c^{ab}(T)$, for YBCO + X wt.% 211 + 10 wt.% α -BaZrO₃ + 1 wt.% CeO₂ grown at 0.5°C/h with (■) $X = 30$, (○) $X = 20$. Shown in the inset are these data normalized to the value of $J_c^{ab}(T = 5 \text{ K})$.

trapped within the matrix, we plot in the inset of Fig. 8 the normalized $J_c^{ab}(T)/J_c^{ab}(T=5\text{ K})$. The two data sets collapse to the same curve, thus emphasizing that the decrease in $J_c^{ab}(T)$ should not be linked to the amount of 211 precipitates within the matrix, but to the crystalline quality of the YBCO matrix, thus corroborating the microstructure results.

We have further analyzed the MTG YBCO α -BaZrO₃ composites by determining the magnetic field dependence of the inductive critical current for both directions of the magnetic field, $H//c$ and $H//ab$, i.e. $J_c^{ab}(H)$ and $J_c^c(H)$, respectively. Whereas Eq. (3) should be used to determine $J_c^{ab}(T, H)$, Eq. (4) is utilized for $J_c^c(T, H)$ as previously reported [5,7].

$$J_c^{ab} \sim 20\Delta M [b(1 - b/3a)], \quad (3)$$

where ΔM is the irreversible sample magnetization in Gauss, $a \times b \times c$ is the sample volume, and a and b ($a > b$) are the sample dimensions perpendicular to the magnetic field direction.

$$J_c^c \sim 20\Delta M/a, \quad (4)$$

where a is the larger side of the sample surface perpendicular to the applied magnetic field now parallel to the ab planes. However, this equation is only valid if $J_c^c a \ll J_c^{ab} c$ is satisfied where c is the side parallel to the c -axis.

Fig. 9a shows the results for $J_c^{ab}(H)$ at 5 and 77 K for the YBCO + 30 wt.% 211 + 10 wt.% α -BaZrO₃ + 1 wt.% CeO₂ and YBCO + 30 wt.% 211 + 1 wt.% CeO₂ samples. Notice that whereas almost no difference is observed for $J_c^{ab}(5\text{ K}, H)$, indicating once more the high quality of the single domain, a strong decrease of $J_c^{ab}(77\text{ K}, H)$ is observed for the MTG YBCO α -BaZrO₃, which further decreases with the increase of magnetic field and which reaches values below $\sim 10^3\text{ A/cm}^2$ at $H = 3\text{ T}$. This decrease could be explained by the absence of 211 interface pinning.

Shown in Fig. 9b are the $J_c^c(H)$ results for the configuration $H//ab$. A slight decrease of $J_c^c(H)$ for the MTG YBCO α -BaZrO₃ sample is observed already for the data at 5 K with values down to $\sim 9 \times 10^4\text{ A/cm}^2$ at $H = 0$. At 77 K, this decrease is more pronounced and values for $J_c^c(H = 0) \sim 4 \times 10^3\text{ A/cm}^2$ and $J_c^c(H = 1\text{ T}) \sim 10^3\text{ A/cm}^2$ are reported. These extremely low values are difficult to

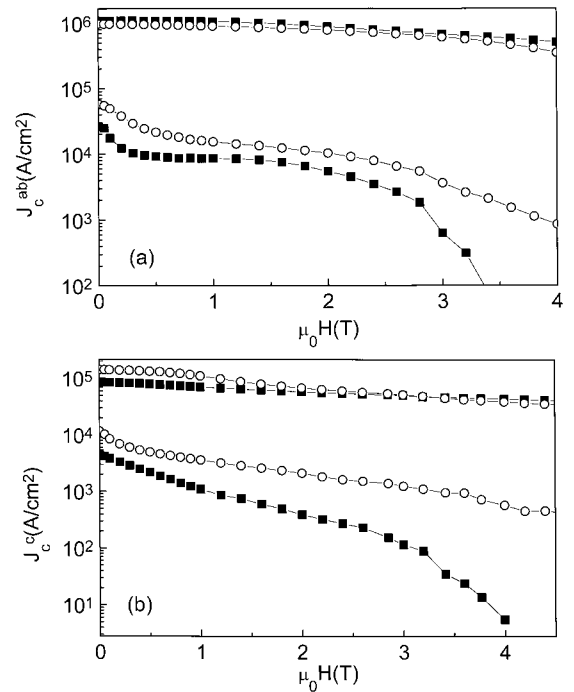


Fig. 9. Magnetic field dependence of the inductive critical current density measured at 5 and 77 K for (■) YBCO + 30 wt.% 211 + 10 wt.% α -BaZrO₃ + 1 wt.% CeO₂ grown at 0.5°C/h and (○) YBCO + 30 wt.% 211 + 1 wt.% CeO₂ grown at 0.5°C/h for (a) $H//c$, i.e. $J_c^{ab}(H)$, and (b) $H//ab$, i.e. $J_c^c(H)$.

interpret in the same terms as before. It is more likely that the macrosegregation bands observed parallel to the ab planes in these samples do strongly influence the superconducting properties of these composites for the $H//ab$ configuration. It has been shown by flux mapping studies [37] that magnetic flux may easily penetrate through microcracks parallel to the ab planes, thus decreasing the sample magnetization and consequently decreasing the critical current density estimation determined from the Bean critical state model, $J_c^c \sim 20\Delta M/a$. This argument was recently confirmed by comparing MTG YBCO composites where a strong reduction of the microcracks was induced by an addition of 20 wt.% of Ag₂O [15]. In the present case, though microcracks could also affect, the extended macrosegregation bands parallel to the ab planes should carry out the main effect.

The influence of the macrosegregation bands on the critical currents is confirmed in Figs. 10 and 11.

In Fig. 10, we display the $J_c^c(77\text{ K}, H)$ characteristics of several MTG YBCO α -BaZrO₃ samples with different growth quality, as regards the concentration and sharp definition of the macrosegregation bands. Comparison of two samples grown at 0.5°C/h, though one with 1 wt.% of CeO₂ and the other without CeO₂, further confirms an improved macrosegregation effect in samples grown without the addition of CeO₂ and thus having reduced liquid viscosity (see Eq. 1). Additionally, comparison with one sample grown at 0.5°C/h and the other at 0.2°C/h, clearly shows an increase of $J_c^c(77\text{ K}, H)$ for the latter sample, which correlates with an enhanced pushing effect in the latter and hence confirms the growth rate as one of the major parameters. Notice that the best value of $J_c^c(77\text{ K}, 0\text{ T}) \sim 10^4\text{ A/cm}^2$ for MTG YBCO α -BaZrO₃ are comparable to that observed for the YBCO + 30 wt.% 211 + 1 wt.% CeO₂ sample (see Fig. 9b), which indicates the growth quality of the 211-free MTG YBCO samples. A correlation between enhanced $J_c^c(T, H)$ values and the growth quality, as defined by a sharp definition of the macrosegregation bands, seems to be clear.

The most conclusive result on the important effect of the macrosegregation bands is presented in Fig. 11. As reported in the microstructure analysis (see Fig. 6), the direction of the macrosegregation bands is defined by the plane growth front. Thus, two distinctive directions for the macrosegregation bands could be found in the same sample grown under

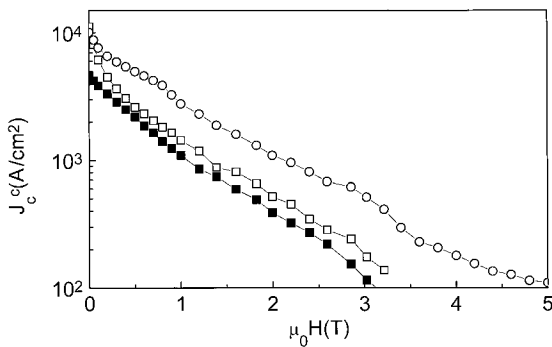


Fig. 10. Magnetic field dependence of the inductive critical current density measured at 77 K for $H//ab$, i.e. $J_c^c(H)$, for (■) YBCO + 30 wt.% 211 + 10 wt.% α -BaZrO₃ + 1 wt.% CeO₂ grown at 0.5°C/h, (○) YBCO + 30 wt.% 211 + 10 wt.% α -BaZrO₃ + 1 wt.% CeO₂ grown at 0.2°C/h, (□) YBCO + 30 wt.% 211 + 10 wt.% α -BaZrO₃ + 0 wt.% CeO₂ grown at 0.5°C/h.

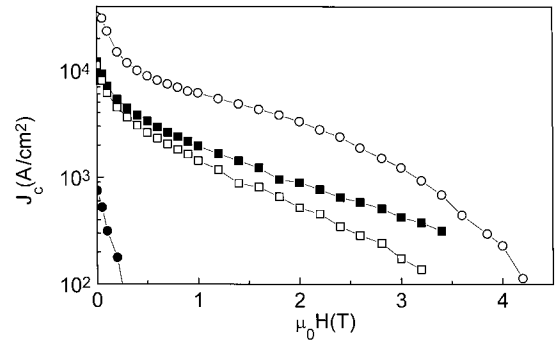


Fig. 11. Magnetic field dependence of the inductive critical current density measured at 77 K for YBCO + 30 wt.% 211 + 10 wt.% α -BaZrO₃ + 0 wt.% CeO₂ grown at 0.5°C/h, for (○) $H//c$, i.e. $J_c^ab(H)$, and macrosegregations $//ab$, (□) $H//ab$, i.e. $J_c^c(H)$, and macrosegregations $//ab$, (■) $H//ab$, i.e. $J_c^c(H)$, and macrosegregations $//c$ -axis, (●) $H//c$, i.e. $J_c^ab(H)$, and macrosegregations $//c$ -axis.

specific conditions: $//\{100\}$ (a -axis growth) and $//(001)$ (c -axis growth). In Fig. 11, we show the results of $J_c^ab(77\text{ K}, H)$ and $J_c^c(77\text{ K}, H)$ for two samples, one with macrosegregation bands $//\{100\}$, the other with macrosegregation bands $//(001)$. Notice that when the macrosegregations are parallel to the ab plane, a strong decrease is observed in $J_c^c(77\text{ K}, H)$, i.e. configuration $H//ab$, as reported above. However, if the macrosegregations are along the c -axis, a strong decrease is then observed in $J_c^ab(77\text{ K}, H)$ which has decreased down to $J_c^ab(77\text{ K}, 0\text{ T}) \sim 800\text{ A/cm}^2$, whereas $J_c^c(77\text{ K}, H)$ show values typical of YBCO single crystalline material. This is certainly a manifestation of the strong reduction of the dimensions of irreversible magnetization loops due to macrosegregation bands.

4.2. Irreversibility line

Fig. 12a shows the IL for both magnetic field orientations (H_{irr}^c and H_{irr}^ab) of the sample YBCO + 30 wt.% 211 + 10 wt.% α -BaZrO₃ + 1 wt.% CeO₂ grown at 0.5°C/h, for a piece where the macrosegregation bands are parallel to the ab plane. These ILs are compared to those of standard YBCO + 30 wt.% 211 + 1% CeO₂ samples. Notice that H_{irr}^c for the MTG YBCO α -BaZrO₃ lies below that of the standard sample as an indication of the absence of 211 precipitates [38]. However, surprisingly, H_{irr}^ab of the

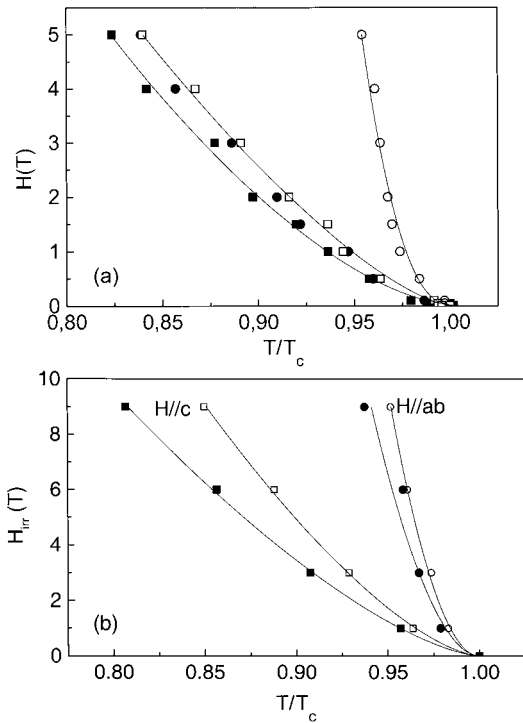


Fig. 12. (a) Inductive irreversibility line of YBCO+30 wt.% 211+10 wt.% α -BaZrO₃+0 wt.% CeO₂ grown at 0.5°C/h for (■) $H//c$ and (●) $H//ab$, and of YBCO+30 wt.% 211+1 wt.% CeO₂ grown at 0.5°C/h for (□) $H//c$ and (○) $H//ab$. (b) Transport irreversibility line for (■) $H//c$ and (●) $H//ab$ and for (□) $H//c$ and (○) $H//ab$ for the same samples, respectively.

MTG YBCO α -BaZrO₃ is drastically decreased even reaching the same values of H_{irr}^c , as if these samples were isotropic. In order to confirm that this is once more an effect induced by the macrosegregation bands and not intrinsic to the YBCO matrix, we show results for the IL obtained from transport measurements. Notice that transport results behave as expected for an anisotropic material, i.e. $H_{irr}^c \ll H_{irr}^{ab}$. Transport measurements are subjected to percolative behavior and therefore the effect of separated macrosegregation bands should not influence them. Comparison of the transport IL of MTG YBCO α -BaZrO₃ with standard MTG YBCO shows a typical anisotropic ratio, thus confirming that inductive measurements may be strongly fouled by the macrosegregation effects.

In order to confirm the crystalline quality of the MTG YBCO α -BaZrO₃ samples, we have deter-

mined their anisotropy from a recent reported method [20], based on angular dependent magnetoresistance measurements, when rotating the magnetic field from the c -axis ($\theta = 0^\circ$) to the ab -plane ($\theta = 90^\circ$). These $\rho(T, H, \theta)$ data have been used to determine the angular dependence of the IL, $T_{irr}(\theta)$, defined with a criteria of $\rho/\rho_n \sim 0.003$, shown for $H = 3$ T in Fig. 13 for the YBCO+30 wt.% 211+10 wt.% α -BaZrO₃+1 wt.% CeO₂ sample grown at 0.5°C/h. Two contributions are distinguished in $T_{irr}(\theta)$: a broad background and an abrupt cusp emerging for $|\theta| < 20^\circ$, identified as an upward shift of the IL due to anisotropic twin boundary pinning [20]. The continuous line is the fit of the background contribution to the 3D Ginzburg–Landau expression for the IL assuming the anisotropic scaling approach of Blatter et al. [39] given by

$$\varepsilon(\theta) H_{irr} = H_0 \left(1 - \frac{T_{irr}}{T_c} \right)^\alpha, \quad (5)$$

where $\varepsilon(\theta) = \cos^2\theta + \gamma^2 \sin^2\theta$ is the anisotropy factor, and $\gamma^{-1} = (m_c/m_{ab})^{1/2}$, H_0 and α are fitting parameters. This method has been shown to be very effective to determine the anisotropy parameter $\gamma^{-1} = (m_c/m_{ab})^{1/2}$ by avoiding misleading effects of twin boundary pinning [20]. For this particular MTG YBCO α -BaZrO₃ sample, the values obtained for the fitting parameters H_0 , α and γ^{-1} are 129 T, 1.6 and 7, respectively. The $\gamma^{-1} \sim 7$ value obtained certifies that 211-free MTG YBCO composites have the same anisotropy as standard MTG YBCO com-

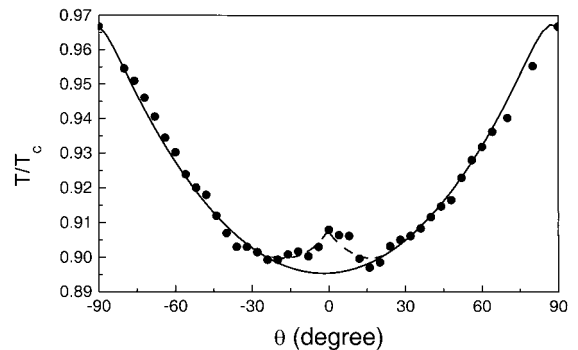


Fig. 13. Angular dependence of the irreversibility line for $H = 3$ T for YBCO+30 wt.% 211+10 wt.% α -BaZrO₃+1 wt.% CeO₂ grown at 0.5°C/h. The continuous line is a fitting to Eq. (5).

posites [20] and YBCO single crystals [40,41]. Therefore, we confirm that MTG YBCO α -BaZrO₃ composites have a very high crystalline quality and that this intrinsic parameter is not modified by the presence of the macrosegregation bands. Therefore, we can conclude that the YBCO α -BaZrO₃ samples, as long as its thickness is kept below ~ 200 μm , can be used as the indicated reference sample: 211-free MTG YBCO composite.

5. Conclusions

MTG YBCO composites free of 211 precipitates homogeneously distributed within the YBCO matrix have been prepared by the addition of a Zr-oxide in the precursor mixture. This addition has modified the growth conditions of the YBCO single domain by inducing a pushing effect of the BaZrO₃ and 211 particles to the solid–liquid interface of the single domain, thus generating YBCO composites free of 211 precipitates. The growth conditions and best starting composition to enhance these phenomena have been found and some superconducting properties of the resulting material have been analyzed. We have been able to grow $8 \times 8 \times 3$ mm³ crystals composed of YBCO single domain regions separated by regular elongated macrosegregation bands of BaZrO₃ and 211 inclusions. From these domains, $\sim 1 \times 1 \times 0.3$ mm³ YBCO crystals free of macrosegregation bands can be cut and utilized as reference samples for MTG YBCO composites. The superconducting properties of these pieces have been shown to evolve towards those of YBCO single crystals, but a deep analysis of the relationship among microstructure, determined by TEM, and superconducting properties is required to fully understand the behavior of 211-free MTG YBCO ceramics.

Acknowledgements

Financial support from CICYT (MAT96-1052), Generalitat de Catalunya (1997 SGR 26), Supercurrents (EU-TMR Network ERBFMRXCT98-0189), and BYFAULT (EURAM BRPR-CT98-0713) is acknowledged. T.P. and J.F. wish to thank Ministerio

de Educación y Cultura and D.G.U. Generalitat de Catalunya, respectively, for financial support.

References

- [1] M. Murakami, in: S. Jin (Ed.), *Processing and Properties of High T_c Superconductors* vol. 1 World Scientific, Singapore, 1993, pp. 215–268, Chap. 6.
- [2] K. Salama, V. Selvamanickan, D.F. Lee, in: S. Jin (Ed.), *Processing and Properties of High T_c Superconductors* vol. 1 World Scientific, Singapore, 1993, pp. 155–211, Chap. 5.
- [3] T. Puig, J. Plain, F. Sandiumenge, X. Obradors, J.A. Alonso, J. Rabier, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 1952.
- [4] F. Sandiumenge, B. Martínez, X. Obradors, *Supercond. Sci. Technol.* 10 (1997) A93.
- [5] B. Martínez, X. Obradors, A. Gou, V. Gomis, S. Piñol, J. Fontcuberta, H. Van Tol, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 2797.
- [6] M. Murakami, K. Yamaguchi, H. Fujimoto, T. Taguchi, N. Koshizuka, S. Tanaka, *Cryogenics* 32 (1992) 930.
- [7] B. Martínez, T. Puig, A. Gou, S. Piñol, J. Fontcuberta, X. Obradors, G. Choteau, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 15198.
- [8] P. Diko, in: A. Narlikar (Ed.), *Studies of High Temperature Superconductors* vol. 28 Nova Science Publishers, 1999, pp. 1–42.
- [9] B. Martínez, F. Sandiumenge, T. Puig, X. Obradors, L. Richard, J. Rabier, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 73.
- [10] F. Sandiumenge, T. Puig, J. Rabier, J. Plain, X. Obradors, *Adv. Mater.*, in press.
- [11] M. Morita, T. Tokunaga, O. Miura, D. Ito, *Supercond. Sci. Technol.* 12 (2000) 375.
- [12] P. Tixador, L. Porcar, D. Bourgault, X. Chaud, R. Tournier, *Cryogenics* 39 (1999) 77.
- [13] P. Tixador, X. Obradors, R. Tournier, T. Puig, D. Bourgault, X. Granados, J.M. Duval, E. Mendoza, X. Chaud, E. Varesi, E. Beaunon, D. Isfort, *Supercond. Sci. Technol.* 13 (2000) 493.
- [14] X. Obradors, T. Puig, E. Mendoza, J. Plain, J. Figueras, X. Granados, A.E. Carrillo, E. Varesi, F. Sandiumenge, P. Tixador, *Supercond. Sci. Technol.*, in press.
- [15] E. Mendoza, T. Puig, E. Varesi, A.E. Carrillo, J. Plain, X. Obradors, *Physica C*, in press.
- [16] P. Schätzle, G. Krabbes, S. Gräß, G. Fuchs, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 9 (1999) 2070.
- [17] S. Gruss, G. Fuchs, P. Schätzle, G. Krabbes, J. Fink, K.H. Müller, L. Schultz, in: X. Obradors, J. Fontcuberta, F. Sandiumenge (Eds.), *Applied Superconductivity '99*, Inst. of Phys., in press.
- [18] H. Ikuta, A. Mase, U. Mizutani, Y. Yanagi, M. Yoshikawa, Y. Itoh, T. Oka, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 9 (1999) 2219.
- [19] S. Sanfilippo, A. Sulpice, O. Laborde, D. Bourgault, Th. Fournier, R. Tournier, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 15189.
- [20] T. Puig, F. Galante, E.M. González, J.L. Vicent, B. Martínez, X. Obradors, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 13099.

- [21] T. Puig, X. Obradors, *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 157.
- [22] L. Gozzelino, R. Gerbaldo, G. Ghigo, E. Mezzeti, B. Minetti, E. Carlino, G. Krabbes, P. Schaetzle, G. Cuttone, A. Rovelli, *Supercond. Sci. Technol.* 12 (1999) 1075.
- [23] R. Cloots, B. Robertz, F. Auguste, A. Rulmont, H. Bougrine, N. Vandewalle, M. Ausloos, *Mater. Sci. Eng., B* 53 (1998) 154.
- [24] D.R. Uhlmann, B. Chalmers, K.A. Jackson, *J. Appl. Phys.* 35 (1964) 2986.
- [25] A. Erb, E. Walker, R. Flukiger, *Physica C* 258 (1996) 9.
- [26] Y.P. Yadava, D.A. Landinez Tellez, M.T. de Melo, J.M. Ferreira, J. Albino Aguilar, *Appl. Phys. A* 66 (1998) 455.
- [27] X. Obradors, R. Yu, F. Sandiumenge, B. Martínez, N. Vilalta, V. Gomis, T. Puig, S. Piñol, *Supercond. Sci. Technol.* 10 (1997) 884.
- [28] N. Vilalta, F. Sandimenge, S. Piñol, X. Obradors, *J. Mater. Res.* 12 (1997) 38.
- [29] M.P. Delamare, H. Walter, B. Bringmann, A. Leenders, H.C. Freyhardt, *Physica C* 323 (1999) 107.
- [30] N. Vandewalle, M. Ausloos, R. Cloots, *J. Cryst. Growth* 197 (1999) 317.
- [31] A. Endo, H.S. Chauhan, T. Egi, Y. Shiohara, *J. Mater. Res.* 11 (1996) 795.
- [32] C.J. Kim, G.W. Hong, *Supercond. Sci. Technol.* 12 (1999) R27.
- [33] Y. Nakamura, K. Tachibana, S. Kato, T. Ban, S.I. Yoo, H. Fujimoto, *Physica C* 294 (1998) 302.
- [34] G. Desgardin, I. Monot, B. Raveau, *Supercond. Sci. Technol.* 12 (1999) R115.
- [35] F. Sandiumenge, S. Piñol, X. Obradors, E. Snoeck, Ch. Roucau, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 7032.
- [36] D.R. Nelson, V.M. Vinokur, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 13060.
- [37] Th. Schuster, M.R. Koblishka, H. Kuhn, M. Glücker, B. Ludescher, H. Kronmüller, *J. Appl. Phys.* 74 (1993) 2207.
- [38] M. Wacenosky, R. Miletich, H.W. Weber, M. Murakami, *Cryogenics* 33 (1993) 70.
- [39] G. Blatter, M.V. Feigel'man, V.B. Geshkenbein, A.I. Larkin, V.M. Vinokur, *Rev. Mod. Phys.* 66 (1994) 1125.
- [40] L.M. Paulius, J.A. Fendrich, W.K. Kwok, A.E. Koshelev, V.M. Vinokur, G.W. Crabtree, B.G. Glagola, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 913.
- [41] W.K. Kwok, S. Fleshler, U. Welp, V.M. Vinokur, S. Downey, G.W. Crabtree, *Phys. Rev. Lett.* 69 (1992) 3370.

Capítulo 5

Artículo 2

Pushing and trapping phenomena in YBa₂Cu₃O₇ melt textured composites with BaZrO₃ and Ag additions

A.E. Carrillo, T. Puig, X. Obradors

Superconductor Science and Technology. 18, 77-81, (2005)

ISSN: 09532048

CODEN: SUSTE

DOI: 10.1088/0953-2048/18/2/017

IF: 1.896

Pushing and trapping phenomena in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ melt-textured composites with BaZrO_3 and Ag additions

A E Carrillo, T Puig and X Obradors

Institut de Ciència de Materials de Barcelona, CSIC Campus U A Barcelona,
08193 Bellaterra, Spain

Received 3 September 2004

Published 15 December 2004

Online at stacks.iop.org/SUST/18/S77

Abstract

A new Ag trapped particle morphology has been discovered in melt-textured $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{Ag}$ composites where the interface energy between particle inclusions and a solid matrix has been enhanced with BaZrO_3 additives. The enhanced pushing effect generates square-like macrosegregation bands where the secondary additives Y_2BaCuO_5 , BaZrO_3 , and Ag are accumulated. It is shown that elongated Ag particles with a long axis $\sim 60\text{--}120\text{ }\mu\text{m}$ and aspect ratios as high as a ~ 12 can be trapped in the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ matrix free of any other additive with a very anisotropic orientation. It is demonstrated that the elongated Ag particles lie with the long axis parallel to the growth direction in all the growth sectors generated by the top seeding growth. The pushing–trapping theory is used to explain qualitatively the unusual phenomenon of a growth-induced morphological shaping of inclusion particles.

(Some figures in this article are in colour only in the electronic version)

1. Introduction

Melt-textured growth (MTG) of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO) superconductors is a widely developed technique to prepare bulk ceramic samples free of grain boundaries and hence having high critical currents as required for practical power applications. The influence of additives on the growth-related microstructural development and on the superconducting and mechanical properties has been widely investigated by several authors. However, there are still many interesting opportunities for modifying the microstructure of these materials, which are worth being investigated. In a recent work [1, 2], we have further investigated the growth mechanism of MTG-YBCO by means of top-seeding growth (TSG) and we have demonstrated that zirconium oxides, such as BaZrO_3 , induce a strong enhancement of particle pushing and allow the preparation of Y_2BaCuO_5 (Y211)-free MTG YBCO.

The introduction of BaZrO_3 particles in the starting oxide mixture has allowed us to prepare for the first time MTG-YBCO single domain samples completely free of Y211 inclusions, and these materials have been used as reference samples in the investigation of vortex pinning mechanisms and vortex matter properties in the liquid state of MTG

YBCO/Y211 composites [3, 4]. It is well known, however, that MTG-YBCO samples with a low content of Y211 precipitates have a strong tendency to display macrocracking, which might influence the superconducting properties. A well known methodology to reduce microcrack formation and to improve the mechanical properties in MTG-YBCO is to grow materials with Ag inclusions, which strongly reduce crack propagation due to their higher ductility.

In the present work we extend our previous investigations of the influence of BaZrO_3 additives on growth mechanisms of TSG-YBCO by also including Ag additives in the initial mixture. We show that Ag inclusions are trapped in the Y211-free regions but with an extremely elongated shape along the growth direction, which thus allows us to easily identify these growth sectors and their boundaries. Also it is beautifully evidenced that these new inclusions are very effective macrocrack attractors in all the different growth sectors.

2. Experimental details

MTG YBCO/Y211 composites have been prepared by TSG using melt-textured NdBCO seeds. The starting composition

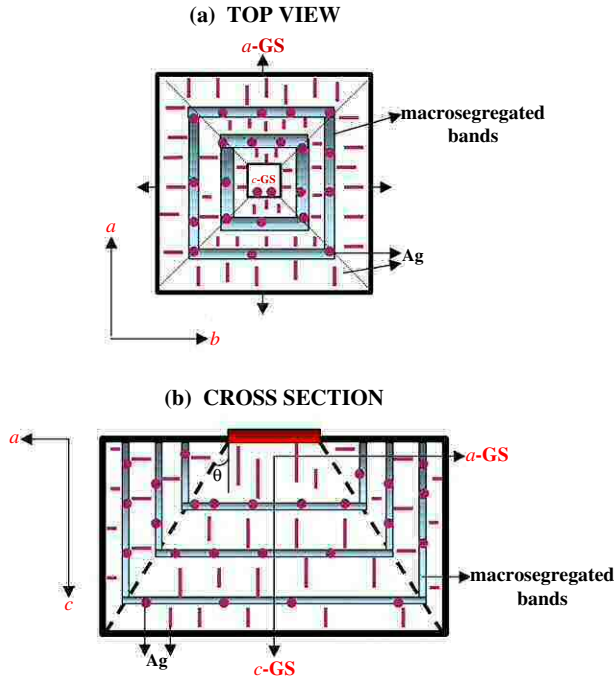


Figure 1. Schematic representations of the different growth sectors of a cross section of TSG-YBCO together with the arrangement of the macrosegregation bands formed perpendicular to the growth directions of each growth sector and the Ag particles. (a) (00 l) plane, (b) (100) planes.

of the samples was YBCO + 30 wt% Y211 + 10 wt% BaZrO₃ + 1 wt% CeO₂ + α % Ag₂O with $\alpha = 0, 10$ or 20 wt% Ag₂O. The grain size of the BaZrO₃ particles was below $r \sim 1 \mu\text{m}$. Pellets with a diameter of 12 mm were prepared. Since the Ag addition reduces the YBCO peritectic temperature by $\sim 30^\circ\text{C}$, the growth processes consisted of heating the samples up to a temperature of 960°C , where a pre-sintering process was applied, before annealing at a $T^{\text{max}} = 1005^\circ\text{C}$ for 5 h followed by a rapid cooling to $T = 980^\circ\text{C}$, where a slow cooling process at $-0.5^\circ\text{C h}^{-1}$ is started and maintained within a temperature window of $\Delta T \sim 15^\circ\text{C}$. SEM-EDX analyses of the samples were performed in the secondary and backscattered modes while polarized optical microscopy observations were carried out after polishing the crystal surfaces.

3. Results and discussion

The analyses of the growth mechanisms in TSG materials require us to consider that different growth sectors (GS) are formed from the seed which are defined by the growth rate of each crystallographic plane. Figure 1(a) shows a top view schema of the four a -GS and the c -GS while figure 1(b) displays a schematic cross section of the observed GS in TSG-YBCO samples where the c -GS and two a -GS are shown [5, 6]. The angle of the observed GS boundary with the c -axis, θ , is determined by the corresponding growth rates, i.e. $\tan \theta = R_a/R_c$. Usually it is found that different concentrations of Y211 particles become trapped in both GS and this can be understood within the scope of the pushing–trapping theory first developed by Uhlmann *et al* [7] and applied to YBCO by several authors [8–14]. This theory proposes that only

those particles having a size higher than a critical radius r_c will become trapped in the solid, otherwise they will be pushed by the growth front. The critical radius is given by

$$r_c \approx \Delta\sigma a_0 / 3\eta R \quad (1)$$

where $\Delta\sigma = \sigma_{\text{PS}} - \sigma_{\text{PL}} - \sigma_{\text{SL}}$, and σ_{PS} , σ_{PL} , σ_{SL} are the particle/solid, particle/liquid and solid/liquid interface free energies, respectively. a_0 is the average intermolecular distance, η is the liquid viscosity, and R is the solidification rate. As we have recently demonstrated [1], when BaZrO₃ is included in the starting mixture $\Delta\sigma$ is strongly increased, thus r_c becomes bigger than all the solid particles, if R is kept small enough, and hence all the Y211 and BaZrO₃ particles are pushed ahead of the growth front by the repulsive force $F_{\text{surf}} = 2\pi r \Delta\sigma (a_0/d)^n$, where d is the distance between the particle and solid/liquid interface and n is a free parameter close to 1. When the amount of pushed particles is increased, however, the viscous drag force $F_{\text{visc}} = 6\pi\eta R r^2/d$ becomes too high at a certain point and a macrosegregation band is formed perpendicular to the growth front, as schematically indicated in figures 1(a) and (b) for the a and c growth sectors. After one of these bands is formed the growth of the YBCO single domain proceeds again, keeping the same crystallographic orientation as the previous Y211-free YBCO domain [1, 2].

In the new experiments reported here Ag has been added to the starting mixture which, as has been previously reported [15–18], reduces the peritectic temperature of the reaction forming YBa₂Cu₃O₇ by about $\sim 30^\circ\text{C}$ while the final critical currents of YBCO/Ag composites are increased [17]. Figure 2 displays SEM microphotographs of two a -GS where the GS boundary can be clearly identified. We observe first that perfect square-like macrosegregation bands are also observed in the present case, thus indicating that particle pushing continues to be very effective when Ag additives are included. Figure 2(b), however, also shows that the Ag particles have a very particular shape and distribution within the sample. The most spectacular effect is the strongly elongated shape along the growth direction of large trapped Ag particles. The effect of a preferential orientation of Ag particles is very clearly appreciated in the optical micrograph around the GS boundary reported in figure 3(a). This picture shows that a sharp orientational change of the elongated Ag particles, with the long axis rotated by 90° , occurs when the GS boundary is crossed. The size range of the trapped Ag particles on the YBa₂Cu₃O₇ matrix is ~ 20 – $100 \mu\text{m}$ for the long axis and ~ 5 – $15 \mu\text{m}$ for the short axis, with aspect ratios in the range of ~ 1 – 12 . This particle morphology appears to be completely different to that observed in TSG YBCO/Y211/Ag and YBCO/Ag composites without BaZrO₃ additives [17, 10], where only quasi-spherical particles were observed in the first case and disc-shaped Ag particles were observed in the second case. In addition, we note that the macrosegregation bands also include some quasi-spherical Ag particles (figure 2(b)) which are typically smaller than those trapped in the matrix; this demonstrates first that the small Ag particles pushed by the growth front are not deformed and second that particles with $r > r_c$ are trapped. Our observations suggest then that the deformation of the elongated Ag particles occurs while they become trapped within the YBa₂Cu₃O₇ matrix.

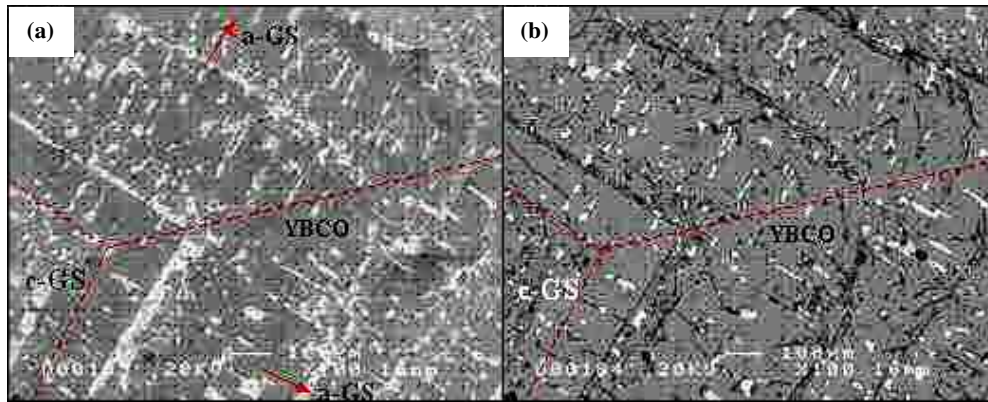


Figure 2. (a) SEM micrograph of a (00l) plane in a TSG sample with composition $\text{YBCO} + 30 \text{ wt\% Y211} + 1 \text{ wt\% CeO}_2 + 10 \text{ wt\% BaZrO}_3 + 10 \text{ wt\% Ag}_2\text{O}$ where the macrosegregation bands are observed. (b) Secondary electrons SEM image of the same sample as (a) where the elongated trapped Ag precipitates can be discerned in the regions free of Y211 particles and in the macrosegregated bands. The dashed lines indicate the growth sector boundaries.

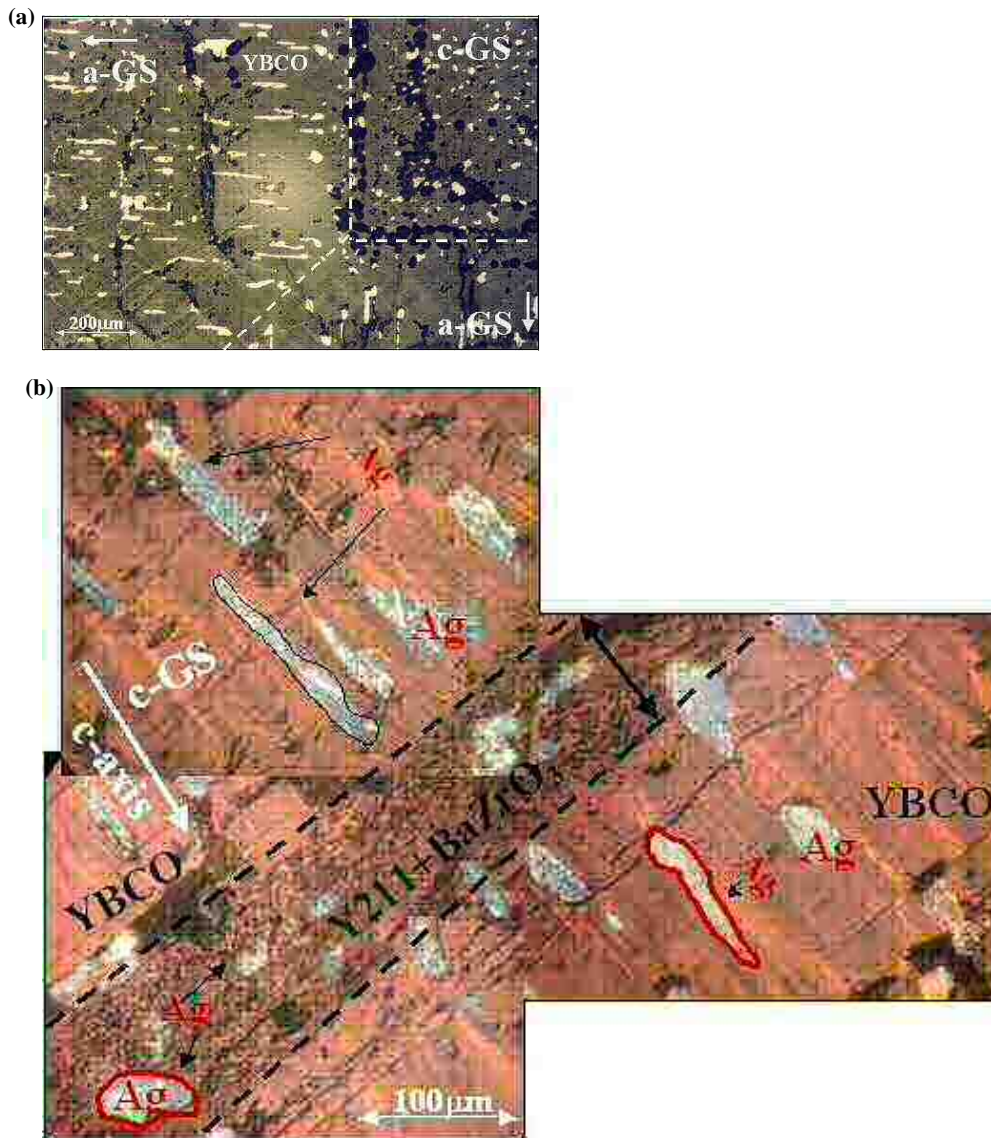


Figure 3. (a) Polarized optical microscopy image of a (00l) plane in a $\text{YBCO} + 30 \text{ wt\% Y211} + 1 \text{ wt\% CeO}_2 + 10 \text{ wt\% BaZrO}_3 + 10 \text{ wt\% Ag}_2\text{O}$ sample where two mutually perpendicular *a*-growth sectors and a *c*-growth sector can be identified. (b) Optical micrograph of a plane parallel to the [001] axis showing the *c*-growth sector and a macrosegregation band perpendicular to the *c*-axis.

Further evidence for the anisotropic distribution of the elongated shape of the trapped Ag particles can be reached through observation of the *c*-GS. Figures 2 and 3(a) show in the central part a cross section of the *c*-GS because the TSG YBCO pellet was polished in the upper surface where the seed was placed and hence these images correspond to a surface well below the seed where the *c*-GS and the *a*-GS can be simultaneously observed (see the schematic drawings of figures 1(a) and (b)). As is clearly detected in the *c*-GS of this picture, the Ag particles show a quasi-circular morphology with a dimension typically that of the short axis of the elongated Ag particles observed in the *a*-GS. In fact, they correspond to a cross section of the elongated particles extended along the *c*-axis. This is confirmed in figure 3(b), where an optical micrograph of a surface parallel to the *c*-axis is shown. Here again the Ag elongated particles are aligned along the growth direction, as shown schematically in figure 1(b).

We may wonder now why the Ag particles have actually adopted such a quasi-cylindrical elongated morphology instead of the quasi-spherical shape typically observed when no BaZrO₃ additives are included in the starting mixture. It is useful to recall for this purpose some features of the high temperature ternary phase diagram YBa₂Cu₃O₇–Y₂BaCuO₅–Ag [15–18]. Above the peritectic temperature of YBCO, two immiscible liquids coexist, one with a composition close to 3BaCuO₂ + 2CuO (*L*₁) and the other Ag-rich (*L*₂). The first liquid (*L*₁) leads to the solidified YBa₂Cu₃O₇ matrix through Y³⁺ supply from the solid Y₂BaCuO₅ particles, while the Ag-rich liquid (*L*₂) solidifies at a lower temperature. It turns out then that the observed Ag precipitates trapped within the YBa₂Cu₃O₇ matrix were actually in a liquid form when the growth front trapped them, and hence they could actually be deformed by the forces being active there. The pushing–trapping theory described above was initially proposed by Uhlmann *et al* [7] as a mechanism to understand the interaction of solid particles dispersed in a liquid with an advancing solid growth front. In a strict sense, therefore, this theory is not applicable to the present situation, where the solidifying liquid actually contains droplets of a second liquid (*L*₂ liquid). However, the driving forces are essentially similar, and hence the theory should be useful to explain, at least qualitatively, the observed results.

The pushing force F_{surf} associated with the interface energy ($\Delta\sigma$) is expected to decay significantly with the distance to the solid interface; therefore only the basal surface of the quasi-cylindrical Ag particles will be affected by the force during the entrapping process. The deformation of the quasi-spherical liquid droplets (*L*₂) as elongated quasi-cylinders perpendicular to the plane growth front would result then as a mechanism to minimize the positive interface energy between the Ag-rich (*L*₂) liquid droplets and the YBa₂Cu₃O₇ solid. This phenomenon of interface energy minimization has been suggested also to lie for instance at the origin of the anisotropic orientation of elongated Y211 particles in YBCO/Y211 composites [9]. In that case elongated Y211 particles rotate to accommodate a parallel configuration with respect to the advancing YBa₂Cu₃O₇ growth front, with the crystalline surface having the lowest interface free energy remaining parallel to the growth front.

A complete quantitative explanation of the observed new dynamic deformation process of Ag particles would require,

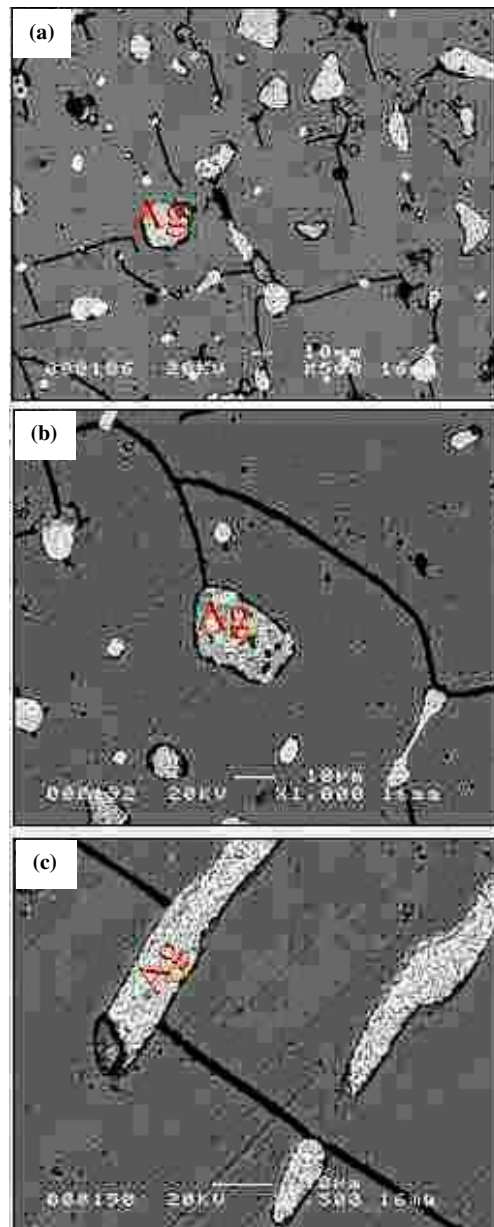


Figure 4. Detail of the propagation of macrocracks in the Y211-free regions where it is observed that the macrocrack propagation is eliminated by the Ag particles: (a) and (b) *c*-axis growth sector, (c) *a*-axis growth sector.

however, a quantitative and realistic treatment of the complex drag force term F_{visc} , which is hydrodynamic in origin and hence will depend on the shape of the particle [19, 20]. Unfortunately, this analysis is not available at present.

We would like, finally, to stress that the Ag particles trapped within the Y211-free YBa₂Cu₃O₇ matrix have a strong influence on their plastic behaviour. The influence of Ag inclusions on the plastic behaviour of MTG-YBCO has been already previously stressed [21]; however, the present samples free of Y211 inclusions beautifully evidence the effectiveness of Ag inclusions in producing macrocrack propagation. Figure 4 displays optical images of different growth sectors where the influence of Ag particles in crack propagation is immediately detected by a remarkable bowing

of the macrocracks. Figures 4(a) and (b) show images of a (001) plane of the *c*-GS where it is inferred that large Ag particles behave as macrocrack attractors, which impede its propagation across the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ matrix. Figure 4(c) shows the same plane for an *a*-GS where it is demonstrated that the macrocracks do not cross the Ag particles when their size is big enough. We can then conclude that the Ag particles trapped within the Y211-free $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ matrix will strongly improve its mechanical properties together with the disturbing effect of the macrocracks on the superconducting properties being avoided.

In conclusion, we have demonstrated that the inclusion of Ag particles in samples where the pushing effect is strongly enhanced has generated a new Ag particle morphology previously unobserved, a quasi-cylindrical elongated shape, with a remarkably strong anisotropic orientation of the Ag particles within the matrix. This unusual behaviour reflects the microscopic mechanisms controlling the trapping/pushing and the growth phenomena when the pushed particle is actually in the liquid state and hence can be deformed. It is anticipated that the existence of these Ag particles will lead to improved mechanical and superconducting properties.

Acknowledgments

This work has been supported by the Spanish CICYT (MAT99-0855-C02-01) and the Generalitat de Catalunya (2001-SGR-00336, CeRMAE). We acknowledge Servei de Microscòpia electrònica, UAB for the use of SEM-EDX facility.

References

- [1] Carrillo A E, Puig T, Plain J, Figueras J and Obradors X 2000 *Physica C* **336** 213
- [2] Carrillo A E, Puig T, Gomis V, Piñol S, Plain J, Sandiumenge F and Obradors X 2000 *Applied Superconductivity (Inst. Phys. Conf. Ser. vol 167)* p 123
- [3] Figueras J, Puig T and Obradors X 2003 *Phys. Rev. B* **67** 014503
- [4] Plain J, Puig T, Sandiumenge F, Obradors X and Rabier J 2002 *Phys. Rev. B* **65** 104526
- [5] Diko P 2000 *Supercond. Sci. Technol.* **13** 1202
- [6] Diko P, Zmorayova K, Granados X, Sandiumenge F and Obradors X 2003 *Physica C* **384** 125
- [7] Uhlmann D R, Chalmers B and Jackson K A 1964 *J. Appl. Phys.* **35** 2986
- [8] Endo A, Chauhan H S, Egi T and Shiohara Y 1996 *J. Mater. Res.* **11** 795
- [9] Endo A and Shiohara Y 1997 *Physica C* **276** 25
- [10] Nakamura Y, Tachibana K, Kato S, Ban T, Yoo S I and Fujimoto H 1998 *Physica C* **294** 302
- [11] Cloots R, Robertz B, Auguste F, Rulmont A, Bougrine H, Vandewalle N and Ausloos M 1998 *Mater. Sci. Eng. B* **53** 154
- [12] Kim C J and Hing G W 1999 *Supercond. Sci. Technol.* **12** R27
- [13] Delamare M P, Walter H, Bringmann B, Leenders A and Freyhardt H C 1999 *Physica C* **323** 107
- [14] Vandewalle N, Ausloos M and Cloots R 1999 *J. Cryst. Growth* **197** 317
- [15] Weisner U, Krabbes G, Uelzen M, Magerkurth C, Plewa J and Altenburg H 1998 *Physica C* **294** 17
- [16] Nakamura Y, Tachibana K and Fujimoto H 1998 *Physica C* **306** 259
- [17] Mendoza E, Puig T, Varesi E, Carrillo A E, Plain J and Obradors X 2000 *Physica C* **334** 7
- [18] Diko P, Krabbes G and Wende C 2001 *Supercond. Sci. Technol.* **14** 486
- [19] Garvin J W and Udaykumar H S 2003 *J. Cryst. Growth* **252** 451
- [20] Garvin J W and Udaykumar H S 2003 *J. Cryst. Growth* **252** 467
- [21] Goyal A, Funkenbusch P D, Kroeger D M and Burns S J 1991 *Physica C* **182** 203

Capítulo 6

Artículo 3

*Melt growth and microstructure
development of high critical current
REBa₂Cu₃O₇ superconductors with a
natural mixture of Rare Earths*

P.Rodríguez, T. Puig, A.E. Carrillo, A. Palau, X. Obradors

Supercond. Sci. Technol. 15, 60-66 (2002)

ISSN: 09532048

CODEN: SUSTE

DOI: 10.1088/0953-2048/15/1/311

IF: 2.138

Melt growth and microstructure development of high critical current REBa₂Cu₃O₇ superconductors with a natural mixture of rare earths

P Rodrigues Jr¹, T Puig, A E Carrillo, A Palau and X Obradors

Institut de Ciència de Materials de Barcelona, C S I C, Campus UA Barcelona,
08193 Bellaterra, Spain

Received 6 July 2001, in final form 29 October 2001

Published 11 December 2001

Online at stacks.iop.org/SUST/15/60

Abstract

A natural mixture of heavy rare earth oxides has been used to prepare high critical current bulk superconducting ceramics which may be used in electrotechnical devices. Melt processing of a starting mixture of REBa₂Cu₃O₇ and Y₂BaCuO₅ powders (RE denotes natural mixture of rare earth elements), leads to a final ceramic composite REBa₂Cu₃O₇/RE'₂BaCuO₅, where RE and RE' are different mixtures of heavy rare earths and yttrium. It is found that the superconducting matrix and the core of the large RE'₂BaCuO₅ particles are yttrium rich while the small RE'₂BaCuO₅ particles are rich in heavy RE ions. The differential solubility of the rare earths in the high-temperature semisolid state leads to a strong inversion of the rare earth composition between the superconducting matrix and the insulating precipitates which is originated during the melt growth process. The superconducting properties of the new compound having natural RE mixtures are found to be very similar to those of pure YBa₂Cu₃O₇/Y₂BaCuO₅ melt textured composites.

1. Introduction

Rare earth (RE) compounds are being used in a large variety of practical applications such as permanent magnets, fluorescent materials, magneto-optical recording disks, chemical sensors, etc. The outstanding properties of these materials have allowed miniaturization and performance enhancement of a large variety of devices. Unfortunately, the physical or chemical properties leading to these performances are strongly dependent on the selected rare earth elements. For that reason the fabrication of advanced materials containing rare earth elements rely on expensive separating processes from minerals containing many RE elements [1].

A similar situation raised with the discovery of high-temperature superconductors such as REBa₂Cu₃O₇. This superconducting phase can be prepared with all RE ions except Pr which, up to now, has been reluctant to become

superconducting except under very special synthesis conditions [2, 3]. Due to the non-superconducting character of the Pr, most natural mixtures of rare earths, such as didymium [4] or misch metal [5], have been disregarded to prepare high-temperature superconductors. There exists, however, a natural mixture called 'xenotime'² which only contains heavy RE ions and therefore should be manageable for the preparation of REBa₂Cu₃O₇ superconductors with high performance for practical applications [6]. In this paper we demonstrate that bulk melt textured REBa₂Cu₃O₇ superconductors with high critical currents may be obtained using the natural mixture of RE oxides existing in the mineral xenotime as starting compound. This natural mixture does not include light RE, particularly Pr, so a high T_c may be reached similarly to sintered ceramics. We will show that melt processing leads to a natural separation of the RE elements and hence to a modification of the microstructural development

¹ On leave from Departamento de Física, Universidade Estadual de Ponta Grossa, 84030-000 Ponta Grossa, Brazil

² Xenotime is a natural mixture of rare earths from Brazilian origin. The typical content of this natural mixture is (% mol): 54% Y₂O₃, 14% Yb₂O₃, 11% Lu₂O₃, 10% Er₂O₃, 7% Dy₂O₃, 2% Tm₂O₃, 2% Ho₂O₃.

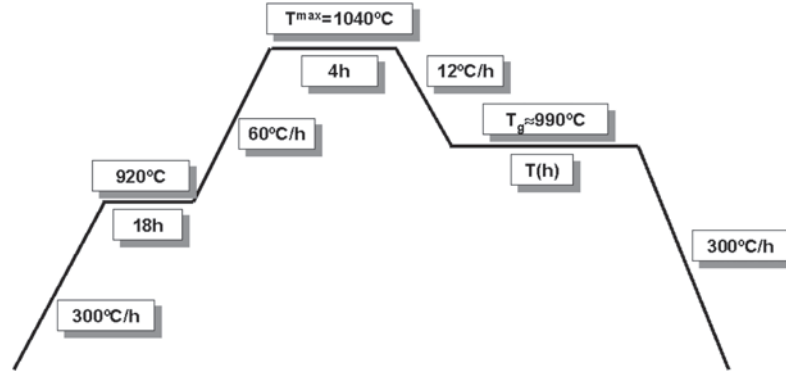


Figure 1. Schema of the temperature profile used to grow single domains by top seeding growth following an isothermal anneal in an undercooled state.

mechanisms as compared to melt-textured YBa₂Cu₃O₇. High critical currents are also observed in REBa₂Cu₃O₇ with the natural mixture of RE oxides thus allowing to suppress the expensive methodologies of RE separation [1]. The potential of this new technique for final cost reduction of melt grown superconducting materials is very high.

2. Experimental details

Melt processed materials were prepared using the top seeding growth (TSG) technique [7–9]. A sintered ceramic pellet is first prepared by conventional solid state reaction, a single crystalline seed is situated on top of the pellet, the whole system is heated above the peritectic temperature of REBa₂Cu₃O₇ and, finally, crystallization is induced when the sample is drawn to an undercooled state. The thermal cycle followed by the samples is schematically indicated in figure 1. The composition of the sintered ceramic was typically (70%REBa₂Cu₃O₇ + 30%Y₂BaCuO₅) + 1%CeO₂, where RE stands for the natural mixture of rare earth oxides (see footnote 2). The crystalline seeds used in the present paper to induce crystallization were NdBa₂Cu₃O₇ grown by Bridgman [9, 10]. The peritectic temperature of the natural mixture REBa₂Cu₃O₇ was determined from DTA experiments carried out with a temperature sweep rate of 10 °C min⁻¹. The microstructure and composition analysis of the melt-textured materials was studied with polarized optical microscopy and SEM-EDX.

The superconducting transition temperature T_c was determined from low-field dc magnetic susceptibility measurements after a zero-field cooling (ZFC) protocol and from electrical resistivity measurements with $I//ab$ and $I//c$. The critical currents and the irreversibility line were studied by means of SQUID magnetometry with $H//c$. The critical currents were calculated following the anisotropic Bean model:

$$J_c^{ab} = \frac{20\Delta M}{l_1 \left(1 - \frac{l_1}{3l_2}\right) V}$$

where $l_1 < l_2$ are the sides limiting the surface of the sample perpendicular to the applied magnetic field, ΔM is the irreversible magnetization and V is the sample volume.

3. Results and discussion

The inducement of a single grain growth by a crystalline seed in TSG requires, first of all, the determination of the temperature window existing between the nucleation temperature at the seed and the homogeneous nucleation temperature [11]. For this purpose we obtained DTA curves of the starting REBa₂Cu₃O₇ natural phase to ascertain if its peritectic temperature fits with that expected from the mean rare earth ionic radius. In figure 2(a) we show the heating and cooling cycles for the natural mixture of superconducting powders and we compare them with those of pure YBa₂Cu₃O₇. As it is clearly detected, the peritectic temperature is shifted down in the heating cycle and this shift is consistent with that expected from the mean size of the RE ions in the natural mixture (see footnote 2) (figure 2(b)) [12]. We note, however, that the DTA peak actually has a double peak structure which probably indicates that some local atomic inhomogeneities remain in the starting mixture. An unexpected result is, however, that the degree of undercooling at the crystallization temperature is smaller in the natural mixture than in YBa₂Cu₃O₇, a result anticipating an anomalous crystallization behaviour which will be confirmed in our microstructural investigation. We also note that the peritectic temperature of the seed, i.e. NdBa₂Cu₃O₇, is ≈ 100 °C higher than in the natural mixture thus allowing to carry out with ease the whole solidification process. Several thermal cycles were investigated to induce a single grain solidification. The main variables controlling the crystallization process are the maximum temperature $T^{\max}$ and the isothermal annealing T_g where grain growth is induced from the seed. This temperature must remain above that of the homogeneous crystallization to avoid the nucleation of other crystals. In figure 3, an optical picture of the top surface of the pellet is displayed where the growth sectors within the (001) plane are clearly defined thus confirming the single grain growth. We should stress, nevertheless, that a significant crystalline growth could only be achieved when the maximum temperature in the thermal cycle indicated in figure 1, $T^{\max}$, was raised at about 1.040 °C, i.e. about 70 °C above the peritectic temperature T_p while usually an overheating of ≈ 30 – 40 °C already suffices [11]. This anomalous behaviour may be related to the strong temperature dependence of the solubility of the different RE ions in the

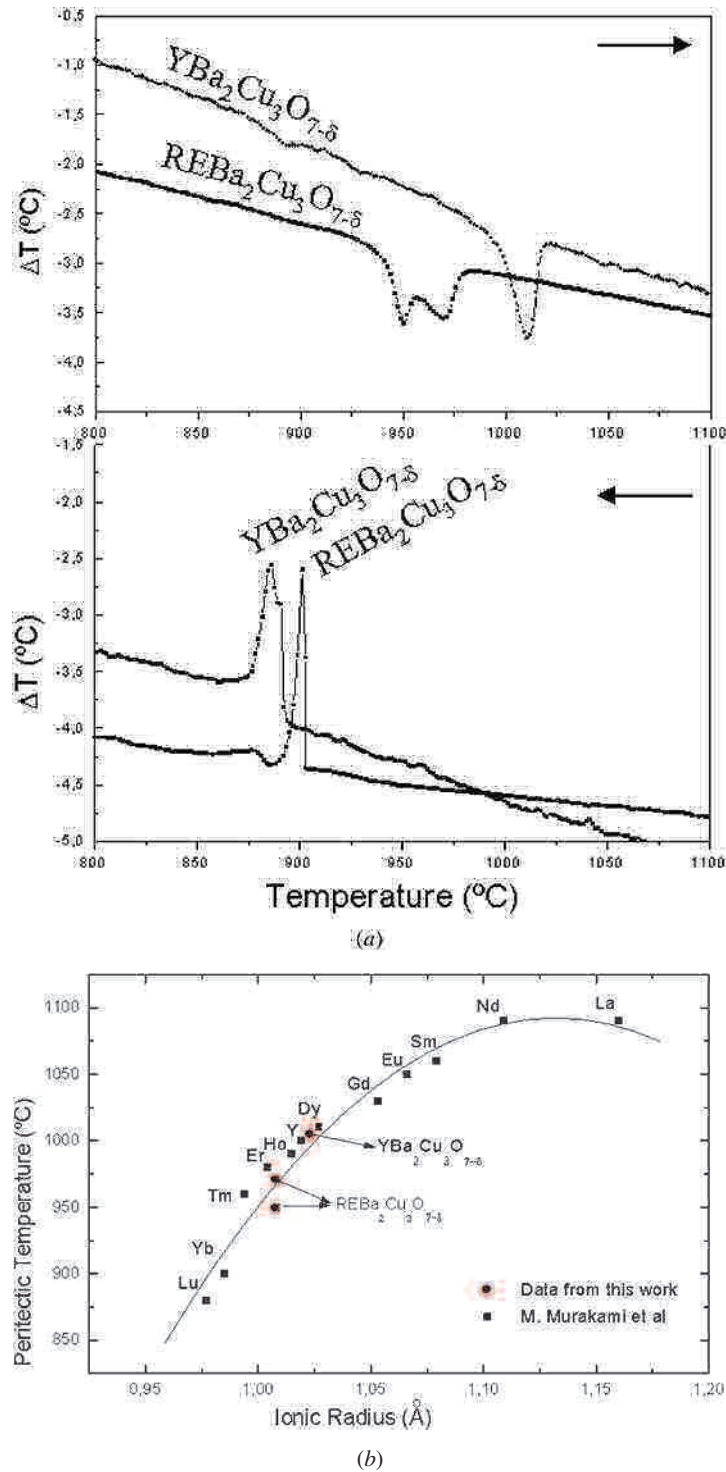


Figure 2. (a) DTA records during heating and cooling steps for the natural mixture $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. The heating and cooling cycles have been performed in all cases at $10^\circ\text{C min}^{-1}$ and hence the crystallization temperature may be actually shifted when a slow cooling procedure is used. (b) Peritectic temperatures of the series of $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ compounds as a function of the ionic radius of the rare earth ion. Values quoted from Murakami *et al* are from [12]. The peritectic temperature measured in the natural mixture of rare earths is also indicated.

(This figure is in colour only in the electronic version)

($2\text{BaCuO}_2\text{--}3\text{CuO}$) liquid [13]. We will further discuss this point in connection with the analysis of the microstructure of the ceramic composite.

The maximum growth rate parallel to ab planes of our natural mixture, as determined from isothermal annealings, was found to be very similar to that of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, i.e. $R \approx$

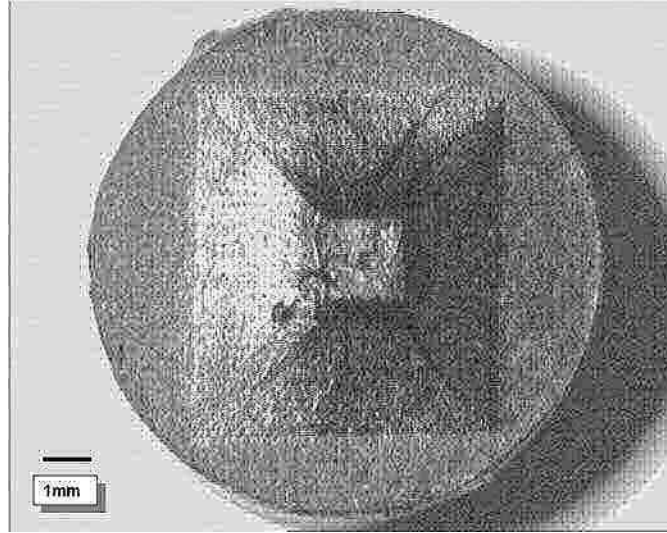


Figure 3. Optical picture of the top surface of the pellet after an isothermal crystallization process which evidence the four growth sectors and the flatness of the growth front.

1 mm h⁻¹ [14], and the samples were oxygenated at different temperatures in the range 350–450 °C.

The superconducting properties were first characterized through low-field dc susceptibility with $H//c$ and $H//ab$ to detect any poorly oxygenated region within the sample [15]. In figure 4(a) we show the dc susceptibility for a sample oxygenated at 450 °C. Similar curves were obtained when the same sample was further oxygenated at 350 °C. It may be observed that the transition temperature is $T_c \approx 90.3$ K but a small secondary step is also visible at $T_c' \approx 88$ K which extends down to ≈ 80 K. Figure 4(b) displays the temperature-dependent electrical resistivity measured with $I//ab$ where a sharp superconducting transition is observed. Similar results were observed with $I//c$. The existence of two steps in the low-field $\chi(T)$ curve of a single domain melt-textured RE123 sample cannot be interpreted as indicative of a granular behaviour; it actually indicates that some kind of microstructural inhomogeneity has developed during the growth process. The non-observance of any step in the temperature dependence of the resistivity curves would indicate that the current percolates through these inhomogeneities. We will further discuss the origin of the inhomogeneity in the frame of our study of the microstructural characteristics of the present samples. In figures 5(b)–(d), on the other hand, the critical currents and irreversibility line of the melt-textured superconductor with a natural mixture of RE are compared with those having pure yttrium. As it is clearly seen, high- J_c values are obtained in both cases while the irreversibility line is also very similar. We also note that there is no evidence for fishtail effects, as observed in light RE123 samples processed under low oxygen pressures [16]. This anomalous field dependence has been associated, in light RE123 compounds, to the existence of RE-Ba antisite defects, thus as these defects do not occur in heavy RE123, we should not expect to observe a fishtail anomaly in the present new sample. In melt-textured Y123 it has been shown that Y211 inclusions behave as the main source of flux pinning

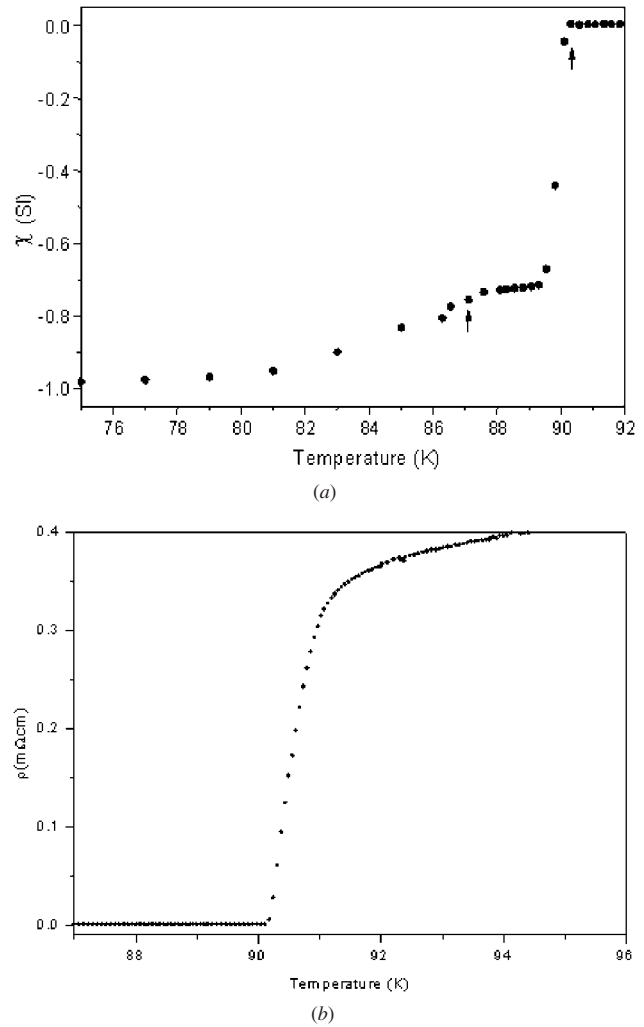


Figure 4. (a) Temperature dependence of ZFC dc susceptibility measured with $H//c$ at 2 Oe. (b) Resistivity transition measured with $I//ab$ with a current density $J = 2$ A cm⁻².

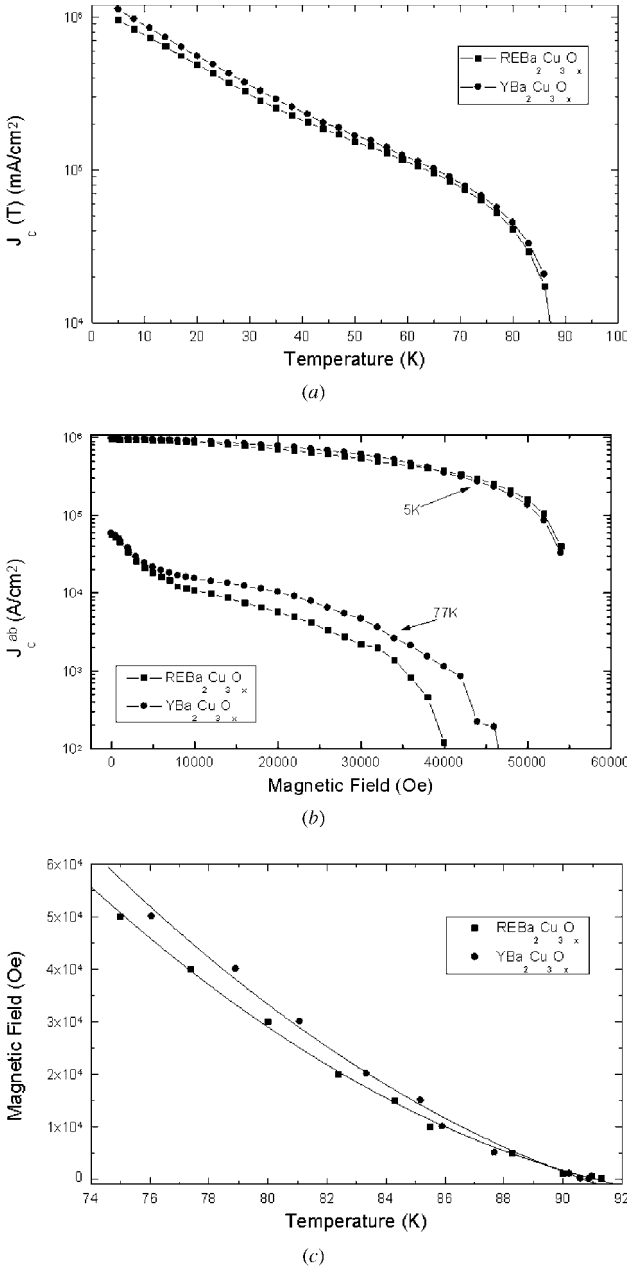


Figure 5. (a) Temperature dependence of the critical current for $H//c$ measured in self-field. (b) Field dependence of critical currents when $H//c$ at the indicated temperatures. (c) Irreversibility line for $H//c$. In all cases the natural superconductor is compared to melt-textured YBa₂Cu₃O₇.

[7, 17]. Our experimental results suggest that the RE211 particles created in the present samples are also the dominating flux pinning centre. The outstanding result, however, is that we are able to conclude that high superconducting performances may be achieved in melt-textured RE123 with natural mixtures of RE, thus opening the way to avoid cumbersome rare earth separation procedures for the production of bulk melt processed superconductors.

Let us now investigate the microstructure of the ceramic composite which will allow us to evidence a unique growth mechanism in the present MTG ceramics. The samples were prepared for observation by SEM-EDX to analyse the

Table 1. Composition determined by EDX at different places of the solid ceramic composite REBa₂Cu₃O₇/RE₂BaCuO₅.

	Yttrium (at.%)	Other RE (at.%)
1 2 3 matrix	84	16
Small 2 1 1 particles	20	80
Shell of large 2 1 1 particles	60	40
Core of large 2 1 1 particles	85	15

dispersion of the insulating RE211 particles and to confirm the composition of the superconducting matrix. In figure 6(a) we display a typical backscattering SEM picture where an amazing contrast is immediately detected between the core and the shell of the biggest 211 particles. The contrast can be further appreciated in figure 6(b) where one of the biggest particles has been magnified. We note that the compositional contrast cannot be detected in the particles having the smallest size. The composition of the different regions of the composite was analysed through EDX analysis and the results are presented in table 1. Three different typical compositions were discerned in the composite: (1) the superconducting matrix and the core of big 211 particles, (2) the shell of big 211 particles and (3) small 211 particles. The first conclusion which can be drawn from the results reported in table 1 is that a complete redistribution of the starting composition occurs after melt growing the ceramic composite. The superconducting matrix has been strongly enriched with yttrium, while the small 211 particles are very scarce on yttrium. Finally, the core of big 211 particles remain rich in yttrium while their shell have an intermediate yttrium content. This anomalous behaviour may be understood within the scope of a simple model for the crystallization process which is sketched in figure 7.

At the peritectic temperature of REBa₂Cu₃O₇, new RE211 phase is formed which may either nucleate at the existing, properitectic, Y211 particles or nucleate homogeneously, i.e. the peritectic RE211 particles. During cooling the growth rate R for plane front solidification can be written as [18]

$$R = \frac{D_l}{l(C_s^{123} - C_l^p)} \frac{\Delta T_p + Gl}{m_{123}} \quad (1)$$

where D_l is the diffusivity of RE in the liquid, C_s^{123} is the concentration of RE in the solid, C_l^p is the concentration of RE in the liquid, m_{123} is the liquidus RE123 slope, l is the distance between 211 particles and the RE123 interface, ΔT_p is the undercooling and G is the thermal gradient. Under the conditions of TSG process R is essentially limited by C_l^p , the concentration of RE ions in the liquid, which must diffuse from the 211 particles to the growth front. Now we should recall that it is a general trend that the solubility of RE ions in the Ba-Cu oxide solutions increases with increasing RE ionic size [13, 19]. Therefore we should expect in our natural mixture that C_l^p will mainly correspond to yttrium ions and hence the superconducting matrix becomes enriched selectively with Y, while the 211 particles embedded in the matrix will be poor in this element. This explains that the smallest 211 particles detected by SEM are rich in heavy RE ions. The 211 particles having the highest size, instead, have a properitectic origin, and hence their core is essentially shielded from the selective RE dissolution process,

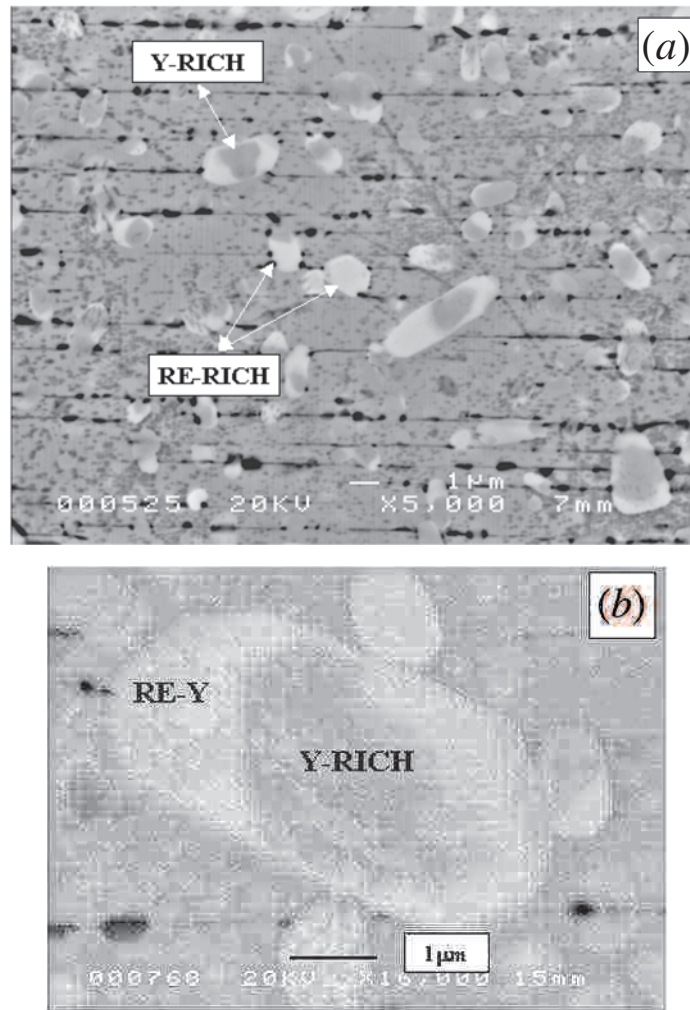


Figure 6. (a) Backscattered SEM image of a plane perpendicular to (00l) after chemical etching to enhance the contrast of 211 particles. Microcracks parallel to (00l) planes are also revealed. Typical small and large 211 particles are indicated. (b) Detailed image of one of the biggest 211 particles observed in (a) where the compositional contrast between the core and the shell is clearly appreciated.

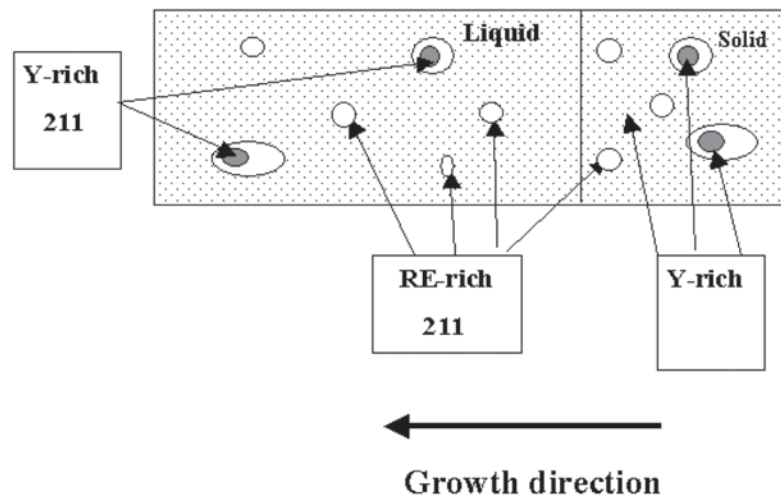


Figure 7. Schema of the growing mechanism in melt-textured $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ composites where the liquid and the solid phases are displayed. Note the differences in the RE ions distribution for both phases.

thus explaining the observed compositional contrast of these particles (table 1). An enhanced solubility of yttrium in the liquid also allows to understand the anomalous behaviour

observed in the DTA curves (figure 2): the crystallization temperature of RE123 during the cooling cycle appears to be very similar to that of Y123, in spite of having a peritectic

temperature $\approx 40^\circ\text{C}$ lower (figure 2(b)), because essentially the solid phase formed at this temperature corresponds to Y123 (only 16% of other RE ions). In the same sense, the requirement of a high overheating to have a significant grain growth (T^{max} about 70°C above T_p in the cycle shown in figure 1) is a consequence of the need to increase the Y solubility in the liquid state. Finally, our observation of a two-step superconducting transition (figures 3(a) and (b)) would indicate that within the superconducting matrix the Y and heavy RE ions are not completely randomly distributed, instead, they would display a tendency to aggregate, probably due to the important differences in ionic radius between Y and the heavier RE ions. It is well known that RE123 phases with heavy RE ions have a tendency to display lower T_c values [2]. The shape of these aggregates should be quite random because we did not detect any difference in the amount of shielding capability in the ZFC susceptibility curves obtained with $H//c$ and $H//ab$. Also the fact that zero resistance is observed at temperatures well above the onset transition temperature of the lower temperature phase would indicate that these clustered RE-rich phases would form islands and so the current can easily percolate at higher temperatures. Finally, we should mention that non-homogeneous RE distributions within 211 particles were also noticed by other authors when two different RE elements were included in the 123/211 starting mixture [20, 21].

4. Conclusion

In conclusion, we have demonstrated that during melt growth a natural separation of Y ions occurs from a natural mixture of precursors composed of heavy RE ions. This process leads to single domain RE123 superconductors strongly enriched with Y having imbedded RE211 particles, rich in heavy RE ions, which behave as flux pinning centres. The performances of the new superconducting melt textured composites are as high as those of pure Y123 where the yttrium ions were previously separated from natural minerals through costly intensive processes. The understanding of the growth mechanism and microstructure development of the present new RE123/211 superconductors with a natural mixture of RE ions will help to reach low cost for these materials, and this will further generalize their use in large scale power applications. Finally, we would like to stress that the observed selective dissolution of RE ions from RE211 particles may have interesting microstructural consequences and thus this effect should be further investigated in close relationship with the

high-temperature thermodynamic properties of $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ superconductors.

Acknowledgments

This work has been supported by CICyT (MAT99-0855-C02-01) and by Generalitat de Catalunya (1999SGR-206). PR acknowledges to CAPES for a postdoctoral fellowship (BEX1039/98-9).

References

- [1] Uda T, Thomas Jacob K and Hirasawa M 2000 *Science* **289** 2326
- [2] Tarascon J M, McKinnon W R, Greene L H, Hull G W and Vogel E M 1987 *Phys. Rev. B* **36** 226
- [3] Zou Z, Ye J and Nishihara Y 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 1074
- [4] Spencer N D and Roe A L 1989 *Japan. J. Appl. Phys.* **28** L757
- [5] Liu R S, Wang W N, Liang J M and Wu P T 1989 *Appl. Phys. Lett.* **55** 2029
- [6] Rodrigues P Jr, Jurelo A R and Flemming J 1999 *Mod. Phys. Lett. B* **13** 485
- [7] Murakami M 1992 *Melt Processed High Temperature Superconductors* ed M Murakami (Singapore: World Scientific) p 21
- [8] Salama K and Lee D F 1994 *Supercond. Sci. Technol.* **7** 144
- [9] Obradors X, Yu R, Sandiumenge F, Martínez B, Vilalta N, Gomis V, Puig T and Piñol S 1997 *Supercond. Sci. Technol.* **10** 884
- [10] Yu R, Sandiumenge F, Martínez B, Vilalta N and Obradors X 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 413
- [11] Lo W and Cardwell D 1998 *Mater. Sci. Eng. B (Solid-State Materials for Advanced Technology)* **53** 45
- [12] Murakami M, Sakai N, Higuchi T and Yoo S I 1996 *Supercond. Sci. Technol.* **9** 1015
- [13] Krauns Ch, Sumida M, Tagami M, Yamada Y and Shiohara Y 1994 *Z. Phys. B* **96** 207
- [14] Zheng H, Jiang M, Nikolova R, Welp U, Paulikas A P, Huang Yi, Crabtree G W, Veal B V and Clauss H 1999 *Physica C* **322** 1
- [15] Martínez B, Gomis V, Piñol S, Catalán I, Fontcuberta J and Obradors X 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 3081
- [16] Murakami M 1998 *Appl. Supercond.* **6** 51
- [17] Martínez B, Obradors X, Gou A, Gomis V, Piñol S, Fontcuberta J and Van Tol H 1996 *Phys. Rev. B* **53** 28 797
- [18] Cima M J, Flemings M C, Figueredo A M, Nakade M, Ishii H, Brody H D and Haggerty J S 1992 *J. Appl. Phys.* **72** 179
- [19] Qi X and MacManus-Driscoll J L 2000 *J. Cryst. Growth* **213** 312
- [20] McGuin P 1995 *High Temperature Superconducting Materials Science and Engineering* ed D Shi (Amsterdam: Elsevier) p 345
- [21] Zhang H, Jiang M, Huang Yi, Veal B W and Claus H 1998 *Physica C* **307** 284

Capítulo 7

Artículo 4

Growth and microstructure of MTG $REBa_2Cu_3O_7$ / RE'_2BaCuO_5 with heavy Rare Earth elements

*A.E. Carrillo, P. Rodrigues Jr, T. Puig, A. Palau, X.
Obradors H. Zheng, U. Welp, L. Chen, B.W. Veal, H.
Claus, G.W. Crabtree*

Physica C 372-376, 1119-1122 (2002)

ISSN: 09214534

CODEN: PHYCE

DOI: 10.1016/S0921-4534(02)00863-8

IF: 0.912



ELSEVIER

Physica C 372–376 (2002) 1119–1122

PHYSICA C

www.elsevier.com/locate/physc

Growth and microstructure of MTG $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{RE}'_2\text{BaCuO}_5$ with heavy rare earth elements

A.E. Carrillo ^a, P. Rodríguez Jr. ^a, T. Puig ^a, A. Palau ^a, X. Obradors ^{a,*},
H. Zheng ^b, U. Welp ^b, L. Chen ^b, B.W. Veal ^b, H. Claus ^{b,c}, G.W. Crabtree ^b

^a *Institut de Ciència de Materials de Barcelona, CSIC, Campus UAB, 08193 Bellaterra, Spain*

^b *Materials Science Division, Argonne National Laboratory, 9700 S. Cass Avenue, Argonne, IL 60439, USA*

^c *Department of Physics, University of Illinois at Chicago, IL 60607-7059, USA*

Abstract

New melt textured $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{RE}'_2\text{BaCuO}_5$ composites, have been obtained by top seeding melt-texturing growth. Two different starting mixtures of $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ superconducting powders and insulating Y_2BaCuO_5 phase were used. On one hand RE is a natural mixture of heavy rare earth elements (Y, Yb, Lu, Er, Dy, Tm, Ho) extracted from the Brazilian mineral “Xenotime”, and on the other hand, RE is thulium. In both cases melt textured $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{RE}'_2\text{BaCuO}_5$ composites have been obtained where RE and RE' are different mixtures of heavy rare earth/yttrium and Tm/yttrium.

The composition analysis shows different areas within the $\text{RE}'_2\text{BaCuO}_5$ as a consequence of an inhomogeneous RE distribution, due to the differential solubility of each rare earth in the high temperature semisolid state. During the crystallization process a profound inversion of the rare earth composition between the superconducting matrix and the insulating precipitates occurs. Yttrium is selectively located in the 123 matrix and RE in the 211 particles. Heavy RE ions can substitute yttrium in MTG REBCO without degradation of the superconducting properties. A model for the crystallization process is proposed.

© 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: YBCO; Melt textured; Growth; Critical currents

Melt textured growth (MTG) $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{RE}'_2\text{BaCuO}_5$ composites having different RE ions are very interesting materials because they offer new opportunities to enhance the properties of bulk superconductors. First of all, new microstructural features such as reduced RE211 particle

size or RE–Ba antisite defect clusters, may be reached when mixtures of different RE ions are used. These features lead to enhanced critical currents [1]. Second, $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{RE}'_2\text{BaCuO}_5$ composites may allow to weld different REBCO single domain tiles when the welding material has a lower melting temperature than the superconducting tiles. High critical current welds can be obtained when a self seeding process leads to joints

* Corresponding author.

with low angle grain boundaries thus allowing to fabricate complex shaped superconducting elements [2,3]. In both cases a deep understanding of the growth mechanisms of single domain RE-Ba₂Cu₃O₇/RE'₂BaCuO₅ composites with different RE elements is required. The main difficulty for melt processing materials with dissimilar RE ions arises from the lack of detailed knowledge of the high temperature thermodynamic and solubility parameters of RE ions on the melt and its temperature dependence. In this work we investigate the growth mechanisms of REBa₂Cu₃O₇/RE'₂BaCuO₅ composites where RE are heavy ions and RE' is Y. First we show that a natural mixture of heavy RE ions (xenotime¹) can be used to prepare effectively single domain REBCO tiles. Second, as a model system we investigate the REBa₂Cu₃O₇/RE'₂BaCuO₅ composite where RE = Tm. We show that the superconducting properties are very similar to MTG YBa₂Cu₃O₇/Y₂BaCuO₅ composites and we propose a growth mechanism for these materials.

Single domain melt textured REBa₂Cu₃O₇/RE'₂BaCuO₅ composites have been grown by top seeding melt textured growth using melt-textured REBa₂Cu₃O₇ (RE = Nd, Sm) seeds. The starting compositions were REBa₂Cu₃O₇/RE'₂BaCuO₅ with RE corresponding in one case to the composition of the natural mineral xenotime¹ [4] and in another case to Tm [2]. In both cases the starting composition for RE' was Y. A detailed description of the thermal schedule may be obtained elsewhere [2]¹. DTA of the starting ceramic mixtures showed that in both cases the peritectic temperature is reduced by about 40 °C, as compared to Y123. In the case of xenotime this shift appears consistent with the observed dependence of the peritectic temperature on the ionic radius¹. It is worth to note that the observed temperature window between the undercooling and the peritectic temperatures is reduced in the case of RE = xenotime as compared to yttrium. The ori-

gin of this anomaly will be clarified by our proposed growth mechanism.

The microstructure of the single domain composites after the growth process was investigated by means of optical and scanning electron microscopy while compositional analysis was performed by EDX. Fig. 1(a) and (b) displays typical backscattered SEM images of the REBa₂Cu₃O₇/RE'₂BaCuO₅ composites. The most interesting feature is the observation of compositional contrast in the large 211 particles. EDX analysis of the samples, as typically shown in Fig. 1(b) for a TmBa₂Cu₃O₇/Y₂BaCuO₅ composite, allowed to

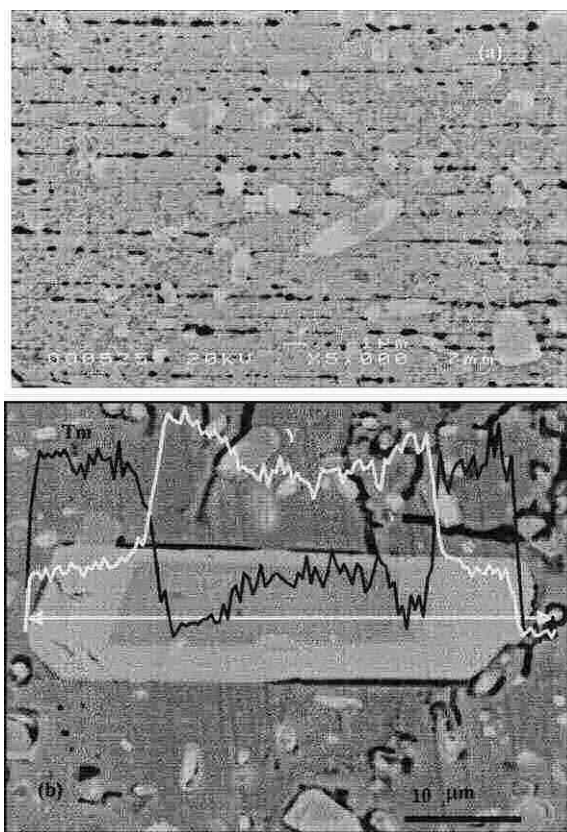


Fig. 1. (a) SEM image of a MTG REBa₂Cu₃O₇/RE'₂BaCuO₅ composite with a starting composition of RE corresponding to the mineral xenotime, (b) SEM and EDX compositional analysis of a large RE'₂BaCuO₅ particle in a REBa₂Cu₃O₇/RE'₂BaCuO₅ composite with a starting composition of RE = Tm. The compositional line scan corresponding to the Y and Tm elements are indicated.

¹ Xenotime is a natural mixture of rare earths from Brazilian origin. The typical content of this natural mixture is (% mol): 54% Y₂O₃, 14% Yb₂O₃, 11% Lu₂O₃, 10% Er₂O₃, 7% Dy₂O₃, 2% Tm₂O₃, 2% Ho₂O₃.

clarify this anomalous feature. The RE distribution in the composites was determined and the following RE–Y distribution was found in the two types of $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{RE}'_2\text{BaCuO}_5$ composites: (i) 123 matrix: 20% RE + 80% Y, (ii) small 211 particles: 80% RE + 20% Y, (iii) Shell of large 211 particles: 40% RE + 60% Y and (iv) Core of large 211 particles: 15% RE + 85% Y. This observed RE distribution clearly indicates that the starting composition of the ceramic is completely inverted after the MTG process. This anomalous behavior may be understood within the scope of a simple crystallization model. The solidification rate of $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{RE}'_2\text{BaCuO}_5$ composites is limited by the RE solubility and diffusion to the growth front from the 211 particles [5]. If we take into account that the RE solubility increases with the RE ionic size [6,7] we should expect in the present Y-heavy RE ion mixtures to enrich the 123 matrix with Y as it is indeed observed. Now concerning the 211 particles we must consider that some of them have a peritectic origin and others have been formed at the peritectic decomposition. In this way at the core of the large 211 particles, which have a peritectic origin, the diffusion of RE ions will be strongly reduced while the shell will be richer in RE ions. The small 211 particles, with a peritectic origin, on the other hand, will be formed mainly by heavy RE ions. This inversion of the RE composition between the 123 matrix and the 211 particles explains also the reduced crystallization temperature window observed in the xenotime compound: while the peritectic temperature is reduced due to the small mean RE ionic radius the crystallization temperature remains quite similar to that of Y123 because the superconducting matrix is naturally enriched with Y ions.

We have finally investigated the superconducting properties of the different MTG composites by means of magnetic and electrical transport measurements. Fig. 2(a) and (b) displays sharp transition temperatures at $T_c \approx 90.5$ K for both MTG composites and Fig. 3 shows the temperature dependence of the critical currents in self-field when $H\parallel c$ which is compared with that of a pure MTG Y123/Y211 composite having a similar content and size of 211 particles. It may be concluded

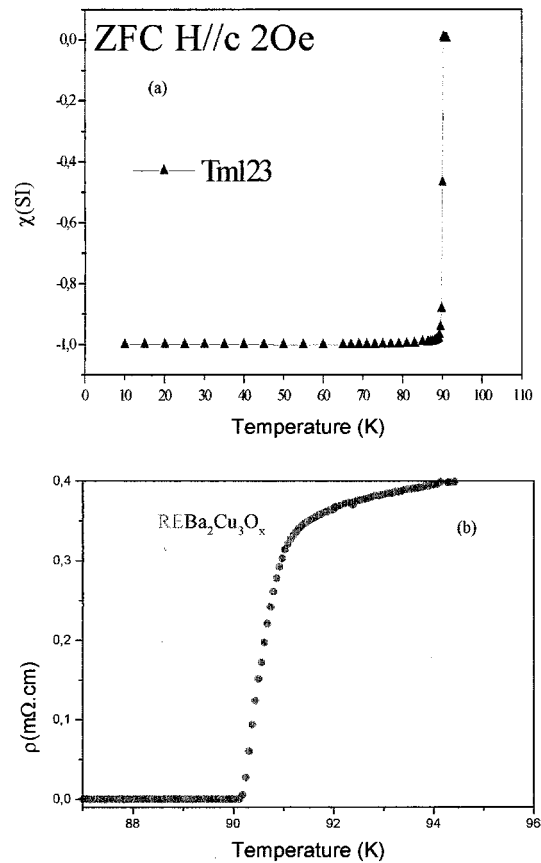


Fig. 2. (a) Temperature dependence of ZFC dc susceptibility measured with $H\parallel c$ at ≈ 2 Oe in the sample with RE = Tm, (b) Resistivity transition measured with $I\parallel ab$ with a current density $J = 2$ A/cm² in the sample with RE = xenotime.

from all these measurements that, independently of the starting composition, the $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{RE}'_2\text{BaCuO}_5$ composites display very similar superconducting properties. This conclusion appears very consistent with the observation of an enrichment with Y of the 123 matrix while the 211 particles remain with a similar size distribution.

In conclusion we have investigated the microstructural features of different $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{RE}'_2\text{BaCuO}_5$ composites, where RE is a heavy rare earth, and we have found that they display a common growth mechanism leading to a 123 matrix enriched in Y and thus superconducting properties very similar to those of Y123–Y211 MTG samples. The observed redistribution of RE

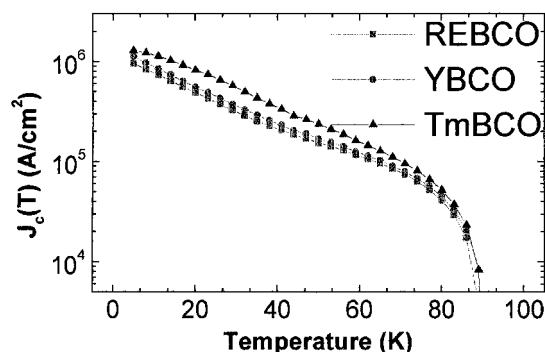


Fig. 3. Temperature dependence of the critical currents measured under self-field conditions in different MTG $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{RE}_2\text{BaCuO}_5$ composites. The inset indicates the starting composition of the 123 phase in all the different cases. RE stands for the natural mineral xenotime while $\text{RE}' = \text{Y}$ in all cases.

ions after the growth process should be taken into account in the analysis and optimisation of the welding processes where some RE diffusion occurs at the interface of the welding agent and the MTG tile. Finally, we have also shown that a natural mixture of RE oxides can be successfully used in the preparation of high critical current MTG bulk

superconductors thus eliminating the need of the costly process of RE separation from natural ores.

Acknowledgements

The collaboration was supported by Programa Hispano-Americano de Cooperación Tecnológica 2000.

References

- [1] M. Murakami, *Applied Superconductivity* 6 (1998) 51.
- [2] H. Zhang, M. Jiang, Yi Huang, B.W. Veal, H. Claus, *Physica C* 307 (1998) 284.
- [3] T. Puig, P. Rodrigues, A.E. Carrillo, X. Obradors, H. Zheng, M. Jiang, R. Nikolova, U. Welp, A.P. Paulikas, Yi Huang, G.W. Crabtree, B.V. Veal, H. Clauss, *Physica C*, in press.
- [4] P. Rodrigues, T. Puig, A.E. Carrillo, A. Palau, X. Obradors, in press.
- [5] M.J. Cima, M.C. Flemings, A.M. Figueredo, M. Nakade, H. Ishii, H.D. Brody, J.S. Haggerty, *J. Appl. Phys.* 72 (1992) 179.
- [6] Ch. Krauns, M. Sumida, M. Tagami, Y. Yamada, Y. Shiohara, *Z. Phys. B* 96 (1994) 207.
- [7] X. Qi, J.L. MacManus-Driscoll, *J. Crystal Growth* 213 (2000) 312.

Capítulo 8

Artículo 5

Self-seeded YBCO welding induced by Ag additives

*T. Puig, P. Rodriguez Jr, A.E. Carrillo, X.Obradors,
H.Zheng, U. Welp, L.Chen, H. Claus, B.W. Veal,
G.W. Crabtree*

Physica C 363, 75-79 (2001)

ISSN: 09214534

CODEN: PHYCE

DOI: 10.1016/S0921-4534(01)00899-1

IF: 0.806



ELSEVIER

Physica C 363 (2001) 75–79

PHYSICA C

www.elsevier.com/locate/physc

Self-seeded YBCO welding induced by Ag additives

T. Puig^a, P. Rodriguez Jr.^{a,1}, A.E. Carrillo^a, X. Obradors^a, H. Zheng^b,
U. Welp^b, L. Chen^b, H. Claus^{b,*}, B.W. Veal^b, G.W. Crabtree^b

^a Institut de Ciència de Materials de Barcelona, CSIC, Campus UA Barcelona, 08193 Bellaterra, Spain

^b Materials Science Division, Argonne National Laboratory, Argonne, IL 60439, USA

Received 15 February 2001; received in revised form 31 May 2001; accepted 31 May 2001

Abstract

A new welding procedure for bulk melt-textured $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO) superconducting tiles has been developed leading to high quality joints. The welding agent consists of a YBCO–Ag composite, which has a peritectic temperature 40°C lower than YBCO. It is shown that through a proper selection of thermal treatments, the effect of Ag additives can be confined to the immediate welding zone, thus allowing a self-seeded growth process of the YBCO/Ag composite initiated at the adjacent solid YBCO crystals. Local magneto-optical observations, as well as trapped field measurements produced by circulating currents in ring samples, reveal that the critical current across the weld joint is as high as that of bulk melt-textured YBCO. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Melt processing YBCO; Joining YBCO; Ag additions; Critical current

The creation of artificial joining through low-angle grain boundaries in bulk melt-textured $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO) has been recently demonstrated [1–3], thus paving the way to the production of macroscopic engineering devices such as trapped high field magnets, magnetic bearings, rotors for superconducting motors, current limiting elements, etc. The development of these complex-shaped objects was previously hindered by the difficulties in mastering the top seeded growth process in large pieces. Different joining methodologies have been proposed based either on the use

of dissimilar REBCO joining or filler materials, with RE = Y, Yb, Er or Tm [2–6], or on a liquid-assisted sintering process which utilizes residual oxides trapped in single domain melt textured YBCO [7]. In all these cases welding is achieved through a slow cooling process of the melted material which solidifies epitaxially on the adjacent YBCO single domains.

Unfortunately, these techniques display limitations, which inhibit their widespread use. Typically, some phase segregation is encountered, often with excessive accumulation at the interface where growth fronts merge. These non-superconducting segregated phases deposited at the interface commonly produce weak link behavior that can severely limit superconducting transport across the joint. Such behavior has been demonstrated using magneto-optical imaging [4,5,8] and transport critical current measurements [9,10]. Also, voids

* Corresponding author. Address: Argonne National Laboratory, MSD 223, 9700 S. Cass Avenue, Argonne, IL 60439, USA. Tel.: +1-630-252-4030; fax: +1-630-252-7777.

E-mail address: claus@anl.gov (H. Claus).

¹ On leave from Departamento de Física, Universidade Estadual de Ponta Grossa, 84030-000 Ponta Grossa, Brazil.

commonly appear in the joining material. Excessive mismatch between lattice parameters of the matrix and the joining material can lead to cracking. Some joining compositions display a lower T_c and hence lower J_c than the material to be welded. All these factors limit the quality of the superconducting joints and appear as practical obstacles to inhibit widespread use of joining technologies for bulk superconducting materials.

We report a new joining approach utilizing a filler material consisting of YBCO with Ag additive. The mixture has a peritectic temperature 40°C below that of YBCO. Some of us have recently observed [11] that MTG-YBCO/Ag composites have larger critical currents than MTG-YBCO and it has been correlated with the reduction of the micro-crack concentration by the Ag addition. Additionally, this novel approach gives a large temperature window to effectively join two YBCO solid tiles. Evidence for high quality artificial joints is obtained from micro-structural polarized optical microscopy, SEM–EDX microscopy, magneto-optical imaging and Hall probe scanning measurements.

Single domain YBCO monoliths with 30 wt.% [12], or 25 wt.% [4] of Y_2BaCuO_5 were prepared by top seeded growth as previously described [4,12]. Pieces for joining were then cut from the single domain pellets. Faces were cut along a and b crystallographic directions (a and b axes are periodically interchanged because of twinning), and perpendicular to the ab -plane. Suitable joining surfaces were obtained either by polishing or simply by ultrasonically cleaning the diamond-saw cut faces. Two mixtures were used for the welding agent: $[0.7YBCO + 0.3Y_2BaCuO_5] + 15$ wt.% Ag_2O , and $[0.75YBCO + 0.25Y_2BaCuO_5] + 10$ wt.% Ag_2O [13]. Both compositions display similar properties and hence both are suitable for high quality joining. The first welding agent was used in bulk form prepared as described previously [11]. It was joined to an undoped YBCO piece to form a single boundary. The second mixture was used to rejoin two cut YBCO pieces, i.e., to form a “weld” joint between adjacent YBCO tiles cut normal to the ab -plane. For the weld procedure, a 0.5 mm thick slice of the welding agent, cut from a block sintered at 950°C for 10 h, was sandwiched be-

tween the two undoped pieces to be joined. Only a slight pressure (normally provided by the weight of the tile) was required to obtain wetting of both tile surfaces for the joining process. Seeded growth of the welding agent was produced through a slow cooling procedure (typically 0.5°C/h) after heating in air for about 3 h at a temperature between the peritectic temperatures of YBCO ($T_p \sim 1010^\circ\text{C}$) and YBCO/Ag ($T_p \sim 970^\circ\text{C}$).

Fig. 1, upper panel, shows a typical polarized optical micrograph of the interface, marked by numbers 3 and 4, separating YBCO and the seeded YBCO/Ag composite. Above this line the YBCO/Ag composite may be identified by the observation of a random distribution of metallic Ag particles (some are marked by arrows). No secondary phases or voids are visible at the interface. It is also clearly observed in Fig. 1 that Ag precipitates, having a typical size between 10 and 50 μm , remain confined within the welding volume. If the maximum (3 h hold) temperature is kept below about 990°C, Ag does not substantially diffuse into the bulk YBCO tiles, thus a sharp interface is defined. It is remarkable that no residual porosity of TSG YBCO exists in the YBCO/Ag welding zone, in agreement with previous observations of YBCO/Ag TSG samples [11].

The superconducting quality of the artificial joints has been analyzed by means of low field $H \sim 0.2$ mT temperature dependent dc susceptibility curves which showed sharp transitions with $T_c \sim 91$ K. Magneto-optical imaging [14] of the interface region was then carried out. In Fig. 1, lower panel, we show the flux penetration pattern at 61 K in a magnetic field of 56 mT, applied perpendicular to the sample surface. The part of the sample, imaged magneto-optically, is nearly identical to that in the upper panel.

The experimental conditions (56 mT at 61 K) were chosen to illuminate the weakest links or paths in the material where flux penetration (and hence, a reduced J_c) can be observed. It is seen that flux entry occurs along the line joining numbers 1, 2 and 6 which corresponds to a micro-crack already observed in the upper panel of Fig. 1. Additional flux penetration is observed, at a line indicated by number 5 in Fig. 1, which might correspond to a sub-grain boundary which formed

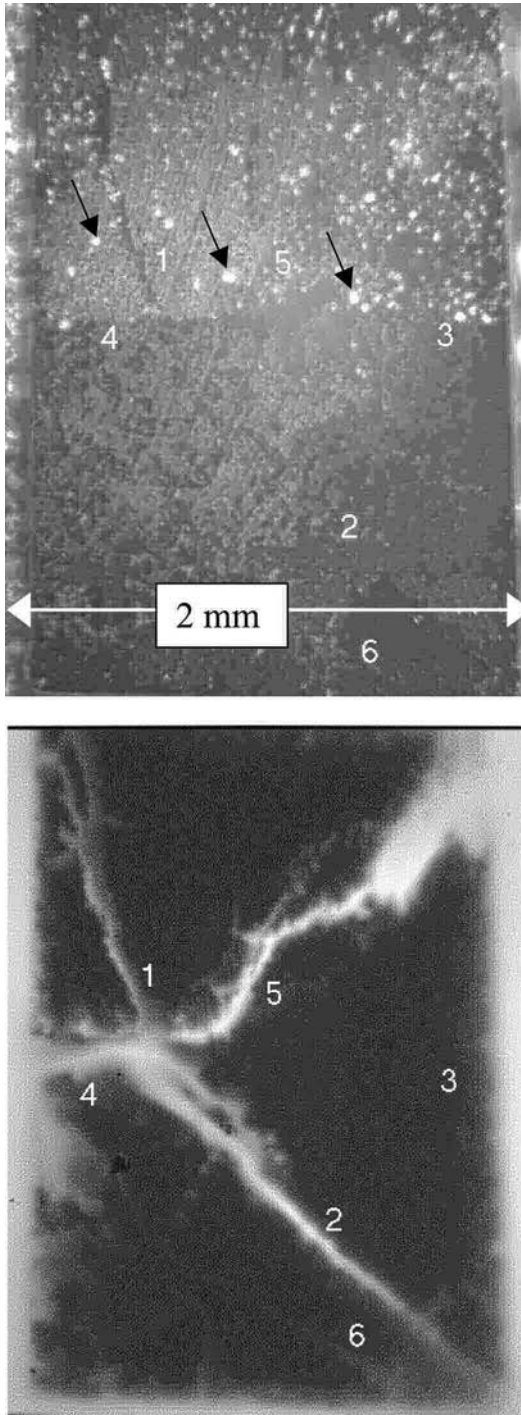


Fig. 1. Upper panel: Polarized optical image of the interface joint between YBCO and the seeded YBCO/Ag welding agent. Metallic Ag particles are observed in the upper part of the image as white particles. The observed image is parallel to the *ab*-plane. The line joining numbers 3 and 4 indicate the artificial interface, the line joining numbers 1, 2 and 6 corresponds to a micro-crack and number 5 indicates a sub-grain boundary. Lower panel: Magneto-optical image of flux penetration measured at 61 K in 56 mT after a zero field cooling to 61 K. The analyzed part of the sample is nearly identical to that in the upper panel. The magnetic field is applied perpendicular to the observed surface (*ab*-plane). Black indicates absence of any magnetic field, white indicates high magnetic field.

during the seeded growth. The remarkable fact is that the interface region around number 3 in Fig. 1, does not display any excess field penetration, i.e., no reduction in the critical current as compared to bulk YBCO. Uniform flux penetration occurs along the edge of the sample (region 3), with no preferential penetration into the weld joint. This shows that the critical current density at the interface between the tile and the filler is comparable to that of bulk YBCO.

The key factor for successful artificial joining in the present system is that clean interfaces are obtained, i.e., without excessive accumulation of Y_2BaCuO_5 particles or secondary Ba–Cu–O phases, and crystallographic alignment is preserved across the joint. Impurity phase deposition at interfaces often occurs when REBCO joining agents are used [4–6]. Some Y–RE mixing occurs in the melted stage. This apparently influences the degree of (Y,RE)211 particle pushing at growth fronts. In the present case, the enhanced chemical and crystallographic similarity between the seed (YBCO) and the welding agent (YBCO/Ag) permits better control of the pushing–trapping phenomenon [15].

It is necessary to demonstrate that the weld joints can indeed carry large transport currents. For this purpose we prepared a ring, synthesized from the second mixture (see above), bisected by the weld joint, i.e., the ring contained two sections of the weld joint at diametrically opposed positions on the ring. The dimensions of this ring are 5 mm OD, 3.4 mm ID and 1.1 mm in height. We then induced an electric current in the ring (producing a trapped field) by field-cooling to 77 K

and subsequently removing the external field. The trapped field was then measured using a scanning Hall probe moving along a diameter of the ring. Since the maximum possible current that can be induced to flow around the ring is determined by the weakest link in the ring [16] a measure of the trapped field provides a direct measure of J_c across the weld. Fig. 2 shows the maximum magnetic field that can be trapped in the ring at 77 K. In this example the ring was field-cooled in 0.6 T and the Hall sensor was about 0.8 mm above the upper plane of the ring [16]. The ring shown above the graph is drawn approximately to scale. The magnetic field above the center of the bore is about 25 mT. The approximately linear drop of the magnetic field in the wall of the ring indicates uniform current density inside the ring. Fig. 2 also shows the profile after a slit had been cut into the ring to prevent any shielding currents from flowing around the ring. In this state, field is only trapped in the ring material, the bore is essentially field-free.

Assuming the uncut ring to be a one-turn solenoid (or a current loop), we can easily calculate the approximate amount of current flowing in the

ring [16]. The field on the axis of a current loop is given by $B = \mu_0 IR^2 / [2(y^2 + R^2)^{3/2}]$, where R is the loop radius and $y = 0$ corresponds to the loop center. For the ring measurements, the Hall probe is positioned at approximately $y = 1.3$ mm above the ring center, where it reads 25 mT, and the mean radius of the ring is 2.1 mm. This yields a current of about 165 A circulating around the ring. Thus, assuming a uniform current density in the ring, we obtain a critical current density of 18 kA/cm², a value comparable to that of bulk YBCO. Trapped field measurements on rings cut from bulk YBCO (with no weld joints) yield comparable values of critical current density. These measurements demonstrate that high supercurrent transport is achieved both across the interfaces between the YBCO and filler, and across the interface where growth fronts merge.

In conclusion, a new welding procedure for bulk melt textured YBCO has been developed leading to high quality joints. The welding agent consists of a YBCO–Ag composite, which has a peritectic temperature 40°C lower than YBCO. Local magneto-optical observations, as well as trapped field measurements, reveal that the critical current of the weld joint is as high as that of bulk YBCO.

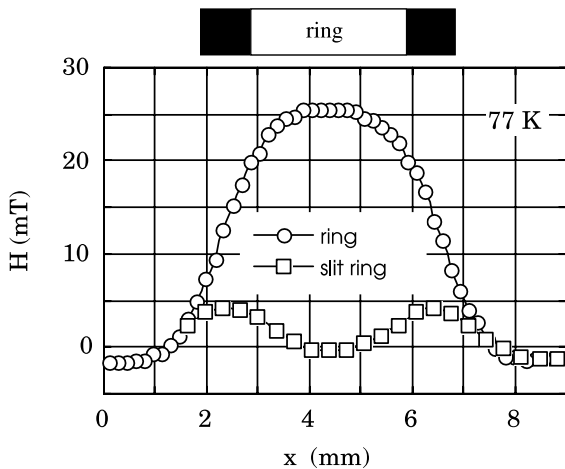


Fig. 2. Magnetic field-scan along a diameter of a YBCO ring, which contains two sections of a weld joint. The magnetic field was trapped in the ring after it was field-cooled in 0.6 T to 77 K and the external field was turned off. The ring is schematically shown above the figure. Also shown is a field-scan after a slit was cut into the ring.

Acknowledgements

Work performed at ICMAB has been supported by the Spanish CICYT (MAT99-0855-C02-01). The collaboration was supported by Programa Hispano-Americano de cooperación tecnológica 2000. Work at Argonne National Laboratory was supported by the US Department of Energy, Basic Energy Science under contract no. W-31-109-ENG-38.

References

- [1] K. Salama, V. Selvamanickan, Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 898.
- [2] K. Kimura, K. Miyamoto, M. Hashimoto, Advances in Superconductivity VII, Springer, Tokyo, vol. 681, 1995.
- [3] D. Shi, Appl. Phys. Lett. 66 (1995) 2573.

- [4] H. Zheng, M. Jiang, R. Nikolova, U. Welp, A.P. Paulikas, Y. Huang, G.W. Crabtree, B.W. Veal, H. Claus, *Physica C* 322 (1999).
- [5] H. Walter, M.P. Delamare, B. Briggmann, A. Leeders, H.C. Freyhardt, in: X. Obradors, J. Fontcuberta, F. Sandiumenge (Eds.), *Applied Superconductivity 1999*, Institute of Physics, vol. 167, 2000, p. 119.
- [6] T. Prikhna, W. Gawalek, V. Moshchill, A. Surzhenko, A. Kordyuk, D. Litzkendorf, S. Dub, V. Melnikov, A. Plyushchay, N. Sergienko, A. Koval, S. Bokoch, T. Habisreuther, *Physica C*, in press.
- [7] W. Lo, D.A. Cardwell, A.D. Bradley, R.A. Doyle, Y.H. Shi, S. Lloyd, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 9 (1999) 2042.
- [8] G.J. French, S.A.L. Foulds, J.S. Abell, A.D. Bradley, W. Lo, R.A. Doyle, D.A. Cardwell, in: X. Obradors, J. Fontcuberta, F. Sandiumenge (Eds.), *Applied Superconductivity 1999*, Institute of Physics, vol. 167, 2000, p. 195.
- [9] A.D. Bradley, R.A. Doyle, W. Lo, D.A. Cardwell, A.M. Campbell, *Supercond. Sci. Technol.* 12 (1999) 1054.
- [10] R.A. Doley, A.D. Braley, W. Lo, D.A. Cardwell, A.M. Campbell, Ph. Vanderbemden, R. Cloots, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 117.
- [11] E. Mendoza, T. Puig, E. Varesi, A.E. Carrillo, J. Plain, X. Obradors, *Physica C* 334 (2000) 7.
- [12] X. Obradors, R. Yu, F. Sandiumenge, B. Martinez, N. Vilalta, V. Gomis, T. Puig, S. Piñol, *Supercond. Sci. Technol.* 10 (1997) 884.
- [13] B.W. Veal, H. Zheng, H. Claus, L. Chen, A.P. Paulikas, A. Koshelev, G.W. Crabtree, 2000 International Workshop on Superconductivity, 19–22 June, 2000, Matsue-shi, Shimane, Japan, ISTE conference.
- [14] U. Welp, D.O. Gunther, G.W. Crabtree, W. Zhong, U. Balachandran, P. Haldar, R.S. Sokolowsky, V.K. Vlasko-Vlasov, V.I. Nikitenko, *Nature* 376 (1995) 44.
- [15] A.E. Carrillo, T. Puig, J. Plain, J. Figueras, X. Obradors, *Physica C* 336 (2000) 213.
- [16] H. Zheng, H. Claus, L. Chen, A.P. Paulikas, B.W. Veal, B. Olsson, A. Koshelev, J. Hull, G.W. Crabtree, *Physica C* 350 (2001) 17.

Capítulo 9

Conclusiones

Las metas principales de esta tesis doctoral han sido, por un lado, la de investigar los diferentes mecanismos de crecimiento, su influencia en la microestructura y en las propiedades superconductoras de las cerámicas másicas texturadas superconductoras de alta temperatura REBCO (TSMTG) por medio de la modificación de la composición. Por otro lado, estos resultados han sido utilizados para desarrollar una tecnología que permita la fabricación de uniones superconductoras artificiales, soldando diferentes monodominios másicos de REBCO para obtener complejas geometrías con grandes dimensiones para poder ser utilizados en dispositivos superconductores.

El primer paso ha sido la modificación de las condiciones de crecimiento por medio de la adición de óxidos de *Zr* ($BaZrO_3$) en compuestos texturados superconductores obtenidos por la técnica de solidificación direccional inducida por semilla YBCO (TSMTG) libres de precipitados 211 y $BaZrO_3$ en la matriz superconductora. Esta adición ha modificado espectacularmente las condiciones de crecimiento de los monodominios de YBCO al generar un gran efecto de arrastre de las partículas de 211 y $BaZrO_3$ por la interfase de crecimiento sólido-líquido del monodominio, generando compuestos monodominios de YBCO libres de precipitados y bandas de macrosegregaciones periódicas perpendiculares al frente de crecimiento. Las condiciones de crecimiento y la composición óptima de partida para potenciar este fenómeno han sido delimitadas.

Se ha realizado un profundo estudio de la influencia de los diferentes parámetros que actúan en el efecto de arrastre (Teoría Arrastre-Atrapamiento) como son: la fuerza repulsiva y la fuerza atractivo-viscosa dando lugar a el radio crítico de las partículas que determina cuando éstas son o no atrapadas por el frente de crecimiento.

Parámetros como la velocidad de solidificación en el crecimiento (R), el tamaño de partícula de los precipitados (a_o), las energías interfaciales entre las fases líquida y sólida ($\Delta\sigma$), y la viscosidad del líquido (η) son, los que tienen una fuerte significación en esta teoría ya que el radio crítico está determinado por la expresión $r_c \cong \Delta\sigma a_o / 3\eta R$ [95].

Experimentalmente se ha investigado sistemáticamente estos parámetros que influyen en el radio crítico, permitiendo obtener conclusiones experimentales sobre cada uno de ellos para potenciar el efecto de arrastre de las partículas.

El tamaño de partícula y la concentración del aditivo (Y_{211} , $BaZrO_3$) influyen fuertemente en la eficiencia del efecto de arrastre. Se ha observado que las inclusiones de óxidos de Zr incrementan la energía interfacial y por tanto aumenta el radio crítico requerido para atrapar las partículas de Y_{211} . Como consecuencia todas las partículas de Y_{211} son efectivamente expulsadas de la región monodominio, generando fuertes acumulaciones de partículas de Y_{211} en las macrosegregaciones y en el diámetro externo de la pastilla. El radio crítico para las partículas de óxidos de Zr es $\sim 5\text{-}10\mu\text{m}$ acotado por la evidencia de partículas con este diámetro atrapadas en el sólido. Una mayor concentración de óxidos de Zr , del orden de 9-10% (en peso) y la disminución del tamaño de partícula de los óxidos de $Zr \leq 1\mu\text{m}$, favorece claramente el efecto de arrastre. Por el contrario, al disminuir la concentración inicial de partículas de Y_{211} hay un claro deterioro de la calidad cristalina y por tanto del crecimiento de los monodominios.

Si se disminuye la concentración de CeO_2 , desciende la viscosidad del líquido favoreciendo de esta manera el efecto de arrastre en el crecimiento aunque se puedan generar algunas pérdidas de líquido y el crecimiento de inclusiones de Y_{211} .

Finalmente, las velocidades de enfriamiento lentas ($V=0.2^\circ\text{C/h}$) favorecen un crecimiento más regular y ordenado. Este es un parámetro determinante, ya que las zonas libres de Y_{211} aumentan considerablemente al ser más eficaz el efecto de arrastre de las partículas.

En el artículo 1, capítulo 4 se ha descrito la investigación y proceso de optimización que se ha realizado para conseguir una muestra texturada másica de YBCO superconductor libre de precipitados secundarios de Y_{211} (cristales de monodominios de YBCO superconductor de dimensiones de $8\times 8\times 3\text{mm}^3$ formado por regiones cristalinas regulares de matriz de YBCO maclada totalmente libre de precipitados secundarios del orden de $\approx 1\times 1\times 0.3\text{mm}^3$ separados por bandas de macrosegregaciones regulares y alargadas formadas por acumulaciones de inclusiones de Y_{211} y $BaZrO_3$). El gran valor de este tipo de muestras es su aplicación como muestra de referencia para estudios físico-estructurales de muestras texturadas cerámicas. Gracias a estas muestras defectos microestructurales tales como; planos de macla, dislocaciones, microgrietas, etc, podrán estudiarse individualmente por diferentes técnicas sin verse afectados por la existencia de precipitados secundarios.

Por último se han caracterizado físicamente las muestras obtenidas. Comparandos los resultados con muestras sin adición de óxidos de Zr en su composición, hallando una buena correlación entre la microestructura presente y las propiedades físicas existentes. La temperatura crítica T_c es de 91K y su anchura ΔT_c es de 0.7K, quedando así confirmado que no hay sustitución de Zr en la estructura perovskita del YBCO debido a la baja o casi nula reactividad química de los óxidos de Zr en el YBCO. La ausencia de inclusiones de Y_{211} ha sido confirmadas por medidas de magnetización. La T_c de los monodominios obtenidos libres de precipitados de Y_{211} y óxidos de Zr es igual a la del compuesto YBCO.

Estas muestras de referencia obtenidas han permitido la investigación de los mecanismos de anclaje de vórtices y propiedades de la materia de vórtices en el estado líquido de cerámicas texturadas de MTG YBCO/ Y_{211} [108-109].

El segundo paso ha sido complementar estas investigaciones al incluir aditivos de Ag en la mezcla inicial para mejorar las propiedades mecánicas de estas muestras libres de partículas de Y_{211} . Se muestra la optimización en el proceso de crecimiento y su adaptación a este aditivo. A nivel microestructural se evidencia como las inclusiones de

Ag quedan atrapadas en las regiones libres de partículas de Y211 pero con una morfología extremadamente alargada a lo largo de la dirección de crecimiento. Se ha demostrado que las inclusiones de partículas de *Ag* en muestras donde el efecto de arrastre es fuertemente potenciado por la adición de $BaZrO_3$, al variar la energía de interfase entre las inclusiones y la matriz sólida, se ha generado una nueva morfología de partículas de *Ag* anteriormente inédito, con forma alargada, casi-cilíndrica, paralela a la dirección del frente de crecimiento, con una fuerte orientación anisotrópica de las partículas de *Ag* dentro de la matriz superconductora de YBCO. Esta deformación ocurre mientras estas partículas de *Ag* están siendo atrapadas por la matriz de YBCO. Perpendicularmente a la dirección de crecimiento se han generado bandas de macrosegregación formadas por las partículas submicrométricas de Y211, $BaZrO_3$ y partículas de *Ag*, con morfología casi-esférica (no deformadas), arrastradas por la interfase del frente de crecimiento. Esta inusual conducta dúctil y plástica de la plata nos refleja claramente los mecanismos microscópicos que controlan los procesos de arrastre/atrapamiento y el fenómeno de crecimiento cuando la partícula arrastrada está realmente en el estado líquido y por tanto puede ser deformada. Estas inclusiones de partículas con morfología casi-esférica en las bandas de macrosegregación y con morfología casi-cilíndrica de *Ag* en la matriz maclada superconductora de YBCO actúan atrapando grietas impidiendo su propagación a través de la matriz a la vez que minimiza la génesis de grietas cuando su tamaño es lo suficientemente grande. Debido a la existencia de estas partículas de *Ag* no tan solo se ha visto disminuida la densidad de grietas a la vez que su propagación sino también la disminución en la porosidad, lo cual tiende a incrementar las propiedades mecánicas y superconductoras de las cerámicas másicas texturadas de YBCO libres de inclusiones de Y211.

En tercer y cuarto lugar se ha sustituido el Y en el compuesto REBCO (TSMTG) por otras tierras raras; *Xenotima* y *Tm*, o sea diferentes iones pesados de Tierras Raras. Existe en la naturaleza una mezcla natural de tierras raras procedente de Brasil llamada “*Xenotima*” que únicamente contiene iones de tierras raras pesadas por este motivo es un buen candidato para la preparación de superconductores $REBa_2Cu_3O_{7.8}$ con amplias posibilidades de ser utilizadas para aplicaciones prácticas evitando los costosos tratamientos de separación de tierras raras.

Se ha realizado un profundo estudio de los mecanismos de crecimiento de los monodominios texturados $REBa_2Cu_3O_{7.8}/RE'_2BaCuO_5$.

Una de las principales dificultades para los materiales texturados con diferentes iones de tierras raras radica en un detallado conocimiento de la termodinámica de alta temperatura y los parámetros de solubilidad de los iones de *RE* en el fundido y su dependencia con la temperatura. En estos artículos se muestra la investigación de los mecanismos de crecimiento de los monodominios texturados de $REBa_2Cu_3O_{7.8}/RE'_2BaCuO_5$ donde *RE* son iones pesados y *RE'* Y. En primer lugar *RE* es *Xenotima* y en segundo lugar *RE* es *Tm*. Para ambos casos se propone un modelo de mecanismo de crecimiento. Para ambas composiciones, los compuestos texturados por el método de crecimiento inducido por semilla (enfriamiento lento e isoterma) $REBa_2Cu_3O_{7.8}/RE'_2BaCuO_5$ han sido obtenidos donde *RE* y *RE'* son diferentes mezclas de tierras raras pesadas; *Xenotima* / Y y *Tm* / Y produciéndose una sorprendente redistribución iónica. Estas muestras han sido comparadas con monodominios texturados de YBCO (*Y123*/*Y211*) demostrándose que las propiedades superconductoras son muy similares. Sin embargo el proceso de fundido y crecimiento tiende a generar una separación

natural de los elementos de RE y una modificación del mecanismo de crecimiento con un resultado microestructural distinto del de monodominios texturados de YBCO estandar. Se ha encontrado que el mecanismo de crecimiento tiende a enriquecer con Y la matriz superconductora y enriquecer de ión pesado la fase 211 siendo por esta razón las propiedades superconductoras muy similares a las que poseen los monodominios texturados Y123/Y211. La observación de la redistribución de los iones pesados, RE, después del proceso de crecimiento ha de tenerse en cuenta en los análisis y optimizaciones de los procesos de soldadura donde ocurren fenómenos de difusión de RE en la interfase del agente soldante y las piezas texturadas.

Se ha mostrado por tanto como la mezcla natural de óxidos de tierras raras pesadas RE pueden ser usadas con éxito en la preparación de cerámicas másicas texturadas superconductoras de altas corrientes críticas al suprimir la necesidad de costosos procesos de separación de RE.

Los compuestos $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ / $\text{RE}'_2\text{BaCuO}_5$ han permitido realizar soldaduras de diferentes monodominios de REBCO ya que poseen una temperatura de fundido 40°C inferior a los monodominios de REBCO. De este modo, la fabricación de elementos superconductores con complejas morfologías es viable. En el artículo 4, capítulo 7 se ha analizado una soldadura de YBCO, en la que se ha utilizado como agente soldante una pieza texturada de TmBCO, (YBCO/Tm123/YBCO), con morfología cilíndrica en forma de anillo superconductor procedente del Laboratorio Nacional de Argonne en Chicago.

En quinto lugar un nuevo proceso de soldadura para cerámicas másicas texturadas por fundido de YBCO ha sido desarrollado con éxito al obtenerse uniones de alta calidad. Los agentes soldantes han sido compuestos de plata (YBCO/Ag (TSMTG) e YBCO/Ag *poli*cristalino). Estos compuestos poseen una temperatura peritéctica 40°C inferior a la del compuesto superconductor YBCO (MTG), condición indispensable para ser buenos agentes soldantes. Se han fabricado uniones de alta calidad donde apenas se ha producido acumulación de fases secundarias y donde la alineación cristalográfica se ha preservado a través de la soldadura gracias a las similitudes entre el agente soldante y la semilla (YBCO). Imágenes Magneto-ópticas así lo han confirmado. Las propiedades superconductoras de las uniones finales han sido determinadas por curvas de susceptibilidad mostrando una $T_c \sim 91\text{K}$ y $J_c \sim 2.3 \cdot 10^4 \text{ A/cm}^2$ a 77K .

En resumen una nueva metodología para realizar soldaduras ha sido desarrollada.

Referencias

- [1] H. Kamerling-Onnes, *Comm. Phys. Lab. Leiden*, 122 (1911) 81
- [2] W. Meissner y R. Ochsenfeld, *Naturwissenschaften*, 21 (1933) 787
- [3] J. Bardeen, L.N. Cooper y J.R. Schrieffer, *Phys. Rev.* 106 (1957) 162 y 108 (1957) 1175.
- [4] J. Gavaler, *Appl. Phys. Lett.* 23 (1973) 480.
- [5] J.G. Bednorz y K.A. Müller, *Phys. B*, 64 (1986) 189.
- [6] C. Michel, L. Erb-Rakho y B. Raveau, *Mater. Res. Bull.* 20 667
- [7] M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Heng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang y C.W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 908.
- [8] A. Schilling, M. Cantoni, J.D. Guo y H.R. Ott, *Nature*, 363 (1993) 56.
- [9] T.G. Holesinger, L. Civale, B. Maierov, D.M. Feldmann, J.Y. Coulter, D.J. Miller, V.A. Maroni, Z. Chen, D.C. Larbalestier, R. Feenstra, X. Li, Y. Huang, T. Kodenkandath, W. Zhang, M.W. Rupich y A.P. Malozemo, *Advanced Materials*, 20 (2008) 391.
- [10] F.N. Werfel, U. Floegel-Delor, R. Rothfeld, T. Riedel, B. Goebel, D. Wippich y P. Schirrmeister, *Supercond. Sci. Technol.* 25 (2012) 014007
- [11] M. Tomita y M. Murakami, *Nature*, 421 (2003) 517-520.
- [12] M. Murakami, *Melt processed High Temperature Superconductors* Vol, 25 (1992).
- [13] S. Jin, , T.H. Tiefel, R.C Sherwood, M.E. Davis, R.B. van Dover, G W. Kammlott, , R.A. Fastnacht y H.D. Keith, *Applied Physics Letters*, vol. 52, June 13, (1988) 2074-2076.
- [14] S. Jin, R.C. Sherwood, T.H. Tiefel, R.B. van Dover, G.W. Kammlott, M.E. Davis, R.A. Fastnacht, S. Nakahara, M.F. Yan y D.W. Johnson (1987). *MRS Proceedings*, 99, 773 doi:10.1557/PROC-99-773.(1999)
- [15] A. Abrikosov; *Zh.Eksp, Teor.Fiz* 32, (1957) 1442.
- [16] T.G. Holesinger, L. Civale, B. Maierov, D.M. Feldmann, J.Y. Coulter, D.J. Miller, V.A. Maroni, Z. Chen, D.C. Larbalestier, R. Feenstra, X. Li, Y. Huang, T. Kodenkandath, W. Zhang, M.W. Rupich, y A.P. Malozemo, *Advanced Materials*, 20, (2008) 391.
- [17] J.A. Fendrich, W.K. Kwok, J. Giapintzakis, C.J. van der Beek, V.M. Vinokur, S. Fleshler, U. Welp, H.K. Viswanathan y G.W. Crabtree, *Phys. Rev. Lett.*, 74, (1995) 1210.
- [18] D. Larbalestier, A. Gurevich, D.M. Feldmann y A. Polyanskii, *Nature*, 414, (2001) 368.
- [19] R.J. Cava, A.W. Hewat, E.A. Hewat, B. Batlogg, M. Marezio, K.M. Rave, J.J. Krajewski, W.F. Peck Jr y L.W. Rupp Jr, *Physica C* 165 (1990) 419.
- [20] R.J. Cava, "Synthesis and crystal chemistry of high- T_c oxide superconductors, in *Processing and Properties of High- T_c Superconductors*", Vol. 1, Jin

- (World Scientific, Singapore, (1993)) 1 -12.
- [21] T. Ito, H. Takagi, S. Ishibashi, T. Ido y S. Uchida, *Nature*, 350 (1991) 596-598.
 - [22] S.R. Foltyn, L. Civale, J.L. MacManus-Driscoll, Q.X. Jia, B. Maierov, H. Wang y M. Maley, *Nature Materials*, 6, (2007) 631.
 - [23] C. J. Kim et al; *Superconducting Science and Technology*, 12, (1999) 1115.
 - [24] B. Martinez, X. Obradors, A. Gou, V. Gomis, S. Piñol, J. Fontcuberta y H. Tol; *Physical Review B*, 53(5) (1996) 2797-2807.
 - [25] C.J. Kim y G.W. Hong, *Superconducting Science and Technology*, 12, (1999) R27-R41.
 - [26] H. Fujimoto, M. Murakami y N. Kosizuka, *Physica C*, 203 (1992) 103.
 - [27] F. Sandiumenge, B. Martínez y X. Obradors, *Supercond. Sci. Technol.* 10 (1997) A 93.
 - [28] S. Sanfilippo, A. Sulpice, O. Laborde, D. Bourgault, Th. Fournier y R. Tournier, *Phys. Rev. B*, 58 (1998) 15189.
 - [29] P. Diko, “*Studies of High Temperature Superconductors*”, ed. by A. Narlikar (Nova Science Publishers, 28, (1999)) 1-42.
 - [30] T. Puig, J. Plain, F. Sandiumenge, X. Obradors, J.A. Alonso y J. Rabier, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 1952.
 - [31] T. Puig, F. Galante, E.M. Gonzalez, J.L. Vicent, B. Martínez y X. Obradors, *Phys. Rev. B*, 60 (1999) 13099.
 - [32] J. Figueras, T. Puig y X. Obradors, *Phys. Rev. B*, 67 (2003) 014503.
 - [33] G. Blatter, J. Fryner y V.M. Vinokur, *Physical Review B*, 43 (10) (1991) 7826-7830.
 - [34] E.B. Sonin, *Physical Review B*, 48 (1993) 10487.
 - [35] W.K. Kwok, U. Welp, G.W. Crabtree, K.G. Vandervoot, R. Hulsher y J.Z. Liu, *Physical Review Letters*, 64(8) (1990) 966-969.
 - [36] E. Mendoza, T. Puig, E. Varesi, A.E. Carrillo, J. Plain y X. Obradors, *Physica C*, 334 (2000) 7-14.
 - [37] A.E. Carrillo, T. Puig, J. Plain, J. Figueras, X. Obradors, *Physica C* 336 (2000) 213-226.
 - [38] A.E. Carrillo, T. Puig, V. Gomis, S. Piñol, J. Plain, F. Sandiumenge y X. Obradors, *Applied Superconductivity (99)*, IOP Publishing. (1999) 123.
 - [39] D. Shi , K. Zhang y D.W. Capone II, *J. Appl. Phys.* 65 (1995) 1988
 - [40] P. Diko, A. Narlikar, *Studies of High-Temperature Superconductors*, 28 (Nova Science Publishers) (1999) 1-42.
 - [41] P. Diko, *Mater. Sci. Eng. B*, 53 (1998) 149.
 - [42] F. Sandiumenge, S. Piñol, X. Obradors, E. Snoeck, y C.H. Roucau, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 7032.
 - [43] F. Sandiumenge, T. Puig, J. Rabier, J. Plain y X. Obradors, *Adv. Mat* 12 (2000) 375.

- [44] A.E. Carrillo, T. Puig, A. Palau, X. Obradors, H. Zheng, L.Chen, A.P. Paulikas, B.W. Veal y H. Claus, *Journal of Physics: Conference Series* (JPCS), 43 (2006) 397-400.
- [45] P. Diko y G. Krabbes, *Physica C*, 399 (2003) 151-157.
- [46] M. Murakami, M. Morita, K. Doi, K. Miyamoto y H. Hamada, *Jpn.J.Appl.Phys.* 28 (1989) 399.
- [47] K. Salama, V. Selvamanickam, L. Gao y K. Sun, *Appl. Phys. Lett.* 54 (1989) 2353.
- [48] T. Aselage y K. Keefer, *J. Mater. Res* (1988) 1279.
- [49] H. Fujimoto, M. Murakami, S. Gotoh, N. Koshizuka y S. Tanaka *Adv. Supercond.* 2 (1990) 285.
- [50] Z. Lian, Z. Pingxian, J. Ping, W. Keguang, W. Jingrong y W. Xiazou, *Supercond. Sci. Technol.* 3 (1990) 490 y Z. Lian, Z. Pingxian, J. Ping, W. Keguang, W. Jingrong y W. Xiazou, (1991) *IEEE Trans. MAG-27* (1990) 912.
- [51] K. No, D. Cheng y J. Kim, *J. Mater. Res.* 5 (1990) 2610.
- [52] D. Shi, S. Sengupta, J.S. Lou, C. Varanasi y P.J. McGinn, *Physica C* 213 (1993) 179.
- [53] A. Cherradi, G. Desgardin, L. Mazo y B. Raveau, *Supercond. Sci. Technol.* 6 (1993) 799.
- [54] A. Cherradi, G. Desgardin y B. Raveau, *Physica C*, 235-240 (1994) 3409.
- [55] S. Marinel , G. Desgardin, J. Provost y B. Raveau, *Mater. Sci. Eng. B* 52 (1998) 47.
- [56] T. Izumi y Y. Shiohara, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 16.
- [57] M. Ullrich, D. Muller, K. Heinemann, L. Neil y H.C. Freyhardt, *Physica C*, 198 (1992) 181.
- [58] S. Marinel , J. Provost y G. Desgardin, *Physica C* 294 (1998) 129.
- [59] Y. Nakamura, K. Furuya, T. Izumi y Y. Shiohara, *J.Mater. Res.* 9 (1994) 420.
- [60] Y. Imagawa y Y. Shiohara, *Physica C* 262 (1996) 243.
- [61] A. Endo, H.S. Chauhan, Y. Nakamura y Y. Shiohara, *J. Mater. Res.* 11 (1996) 1108.
- [62] E. Mendoza, “*Obtenció i optimització de Ceràmiques texturades de YBCO per l'aplicació de limitació de corrent*”, Tesis Doctoral (2002).
- [63] P. Diko, K. Zamorayova, E. Mendoza, F. Sandiumenge y X. Obradors, *Supercond. Sci. Technol.* 15 (2002) 1385-1391.
- [64] X. Obradors, R. Yu, F. Sandiumenge, B. Martínez, N. Vilalta, V. Gomis, T. Puig y S. Piñol, *Supercond. Sci. Technol.* 10 (1997) 884.
- [65] M. Morita, K. Miyamoto, K. Doi, M. Murakami, K. Sawano y S. Matsuda, *Physica C*, 172 (1990) 383.
- [66] K. Sawano, M. Morita, M. Tanaka, T. Sasaki, K. Kimura, S. Takebayashi, M. Kimura y K. Miyamoto, *Japan. J. Appl. Phys.* 30

- (1991) L1157.
- [67] M. Morita, S. Takebayashi, M. Tomioka, K. Kimura, K. Mujamoto y K. Sarvano, *Adv. Supercond.* 3 (1991) 733.
 - [68] Y. Shi, N. Hari. Babu y D. Cardwell, *Supercond. Sci. Technol.* 18 (2005) L13-16.
 - [69] C.J. Kim, Y.A. Lee, G.W. Hong, T.H. Sung, Y.H. Han, S.C. Han, S.J. Kim, W. Bieger y G. Fuchs, *physica C* 331 (2000) 274-284.
 - [70] D. Shi, K. Lahiri, J.R. Hull, D. Leblanc, M.A.R. leblan, A. Dabrowski, Y. Chang, Z. Zhang y H. Fan, *Physica C* 246 (1995) 253.
 - [71] M. Murakami, N. Salkai, T. Higuchi y S.I. Yoo, *Supercond. Sci. Technol.* 9 (1996) 1015.
 - [72] D. Muller y H.C. Freyhardt, *Physica C* 242 (1995) 283.
 - [73] L. Gao, Y.Y. Xue, D. Ramirez, Z.L. Huang, R.L. Meng y C.W. Chu, *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993) 260.
 - [74] S. Marinel, J. Wang, I. monot, J. Provost y G. Desgardin, *Supercond. Sci. Technol.* 10 (1997) 147.
 - [75] J. Wang, I. Monot y G. Desgardin, *J. Mater. Res.* 11(1996) 2703.
 - [76] M. Morita, M. Sarvamura, S. Takebayashi, H. Kimura, M. Tanaka, M. Hashimoto y K. Mijamoto, *Physica C* 235-240 (1994) 209.
 - [77] N. Vilalta, F. Sandiumenge, J. Rabier, M.F. Denanot y X. Obradors; *Superconducting Science and Technology* A93 (1997).
 - [78] T. Puig, X. Obradors, *Phys.Rev.Lett.* 84 (2000) 157.
 - [79] M. Murakami, K. Yamaguchi, H. Fujimoto, T. Taguchi, N. Koshizuka, S. Tanaka, *Cryogenics*, 32 (1992) 930.
 - [80] M. Murakami, S. Gotoh, N. Koshizuka, S. Tanaka, T. Matsushita, S. Kambe y K. Kitazawa, *Criogenics* 30 (1990) 390.
 - [81] C.J. Kim, K.B. Kim, D.Y. Won, H.C. Moon y D.S. Sur, *J. Mater. Res.* 8 (1993) 699.
 - [82] N. Vilalta, F. Sandimenge, S. Piñol, X. Obradors, *J. Mater. Res.* 12 (1997) 38.
 - [83] S. Piñol, F. Sandiumenge, B. Martinez, V. Gomis, J. Fontcuberta y X. Obradors, *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994) 1448.
 - [84] A. Erb, E.Walker, R.Flukiger, *Physica C* 258 (1996) 9.
 - [85] J. Albino Aguiar, D.A. Landinez Tellez, Y.P. Yadava, y J.M. Ferreira, *Phys. Rev. B*, 58 (1998) 2454-2457 y Y.P. Yadava, D.A. Landinez Tellez, M.T. de Melo, J.M. Ferreira y J. Albino Aguiar, *Appl Phys A*, 66 (1998) 455-458.
 - [86] Y. Nakamura, K. Tachibana y H. Fujimoto, *Physica C* 306 (1998) 259.
 - [87] P. Diko, G. Fuchs y G. Krabbes, *Physica C* 363 (2001) 60.
 - [88] J. Joo, J. Kim y W. Nah, *Supercond. Sci. and Technol.* 11(1998) 645.
 - [89] U. Weisner, G. Krabbes, M. Uelzen, C. Magerkurth, J. Plewa, H.

- Altenburg, *Physica C* 294 (1998) 17.
- [90] P. Diko, G. Krabbes, C. Wende, *Supercond. Sci. Technol.* 14(2001) 486.
- [91] J.W. Garvin, H.S. Udaykumar, *J. Crystal Growth* 252 (2003) 451.
- [92] T. Puig, P. Rodrigues Jr, A.E. Carrillo, X. Obradors, H. Zeng, V. Welp, L. Chen, H. Claus, B.W. Veal, G.W. Crabtree, *Physica C* 363 (2001) 75-79.
- [93] S. Iliescu, X. Granados, E. Bartolomé, S. Sena, A.E. Carrillo, T. Puig, X. Obradors y J.E. Evetts, *Supercond. Sci. Technol.* 16 (2003) 1-4.
- [94] D.R. Uhlmann, B. Chalmers, K.A. Jackson, *J. Appl. Phys.* 35 (1964) 2986.
- [95] N. Vandewalle, M. Ausloos, R. Cloots, *J. Crystal Growth* 197 (1999) 317.
- [96] A. Endo, Y. Shiohara, *Physica C* 276 (1997) 25.
- [97] H. Klapper, en: B.K. Tanner, D.K. Bowen (eds), Proc. NATO Advanced Study Institute on Characterization of Crystal Growth Defects by X-ray Methods (Dirham, UK), Plenum, New York, (1980) 133-160.
- [98] K. Kimura, M. Matsuo, M. Murakami, K. Sawano y S. Matsuda, *ISIJ International* 29 (1989) 213.
- [99] K. Kishio, J. Shimoyama, T. Hasegawa, K. Kitazawa y K. Fueki *Japan. J. Appl. Phys.* 26 (1987) L1228.
- [100] K.N. Tu, N.C. Yeh, S.I. Park y C.C. Tsuei, *Phys. Rev. B* 39 (1989) 304.
- [101] Y.A. Jee, C.J. Kim, T.H. Sung y G.W. Hong, *Supercond. Sci. Technol.* 13 (2000) 195.
- [102] C.J. Kim, H.J. Kim, Y.A. Jee, G.W. Heng, J.H. Joo, S.C. Han, Y.H. Han, T.H. Sung, y S.J. Kim, *Phys. C* 338 (2000) 205.
- [103] L.H. Chen, H. Claus, A.P. Paulikas, H. Zheng y B.W. Veal, *Supercond. Sci. Technol.* 15 (2002) 672.
- [104] K. Salama y V. Selvamanickam, *Appl. Phys. Lett.* 60 (1992) 898.
- [105] J.G. Noudem, E.S. Reddy, M. Tarka, M. Noe y G.J. Schmitz, *Supercond. Sci. Technol.* 14 (2001) 363.
- [106] H. Walter, C. Jooss, F. Sandiumenge, B. Bringmann, M.P. Delamare, A. Leenders y H.C. Freyhardt, *Europhys. Lett.* 55 (2001) 100.
- [107] J. Yoshioka, K. Iida, T. Negishi, N. Sakai, K. Noto y M. Murakami, *Supercond. Sci. Technol.* 15 (2002) 712.
- [108] J. Plain "Microstructural effects on vortex pinning in YBCO" Tesis doctoral (2001).
- [109] J. Figueras "Defects and the vortex liquid state in superconducting textured $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ " Tesis doctoral (2003).

Apéndice A

Técnicas de Análisis y Caracterización

TÉCNICAS DE ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN

ATD ATG	PERKIN-ELMER DTA7(Differential Thermal Analyzer)	-Caracterización y análisis de propiedades térmicas de los materiales. -Reacciones endotérmicas, exotérmicas, isotérmicas, cristalización, fusión. -Transiciones de tipo eutéctico, peritético, cristalinización, transiciones estado sólido y/o cristalinización.
DRX	RIGAKU (Difractómetro de rayos X) D5000 SIEMENS	-Identificación de fases, afinamiento, parámetros reticulares, cuantificación y determinación de fases y afinamiento de estructuras cristalinas. -Seguimiento de reacciones de estado sólido. -Estudio cambio de fases.
ANÁLISIS DE TAMAÑO DE PARTICULAS	COULTER LS-130	-Tamaño de partículas
MICROSCOPIA ÓPTICA CON LUZ POLARIZADA	NIKON LABOPHOT OBJETIVOS: E4/0.1, E10/0.25, E40/0.65, E100/1.25(aceite)0.28m +cámara fotos digital,video	-Estudio microestructura
MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (SEM, BSE, EDX)	SEM JEOL MODELO JSM-6300 (Jeol LTD. Tokio) LINK ISIS-200 (Oxford instruments)	-Estudio microestructura -Análisis cualitativo y cuantitativo -Análisis lineal de composición -Mapas de composición
MAGNETÓMETRO	SQUID DC (Superconductor Quanta Interference Device)	-Análisis propiedades físicas; T _c , J _c

Apéndice B

Relación de Composiciones

RELACIÓN DE COMPOSICIONES

(Indicar que todos los % son en peso)

Capítulo 4. Artículo 1: Y_2BaCuO_5 -free melt textured $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$: a search for the reference sample

Muestra estándar YBCO (TSMGTG)
99%(70%Y123+ 30%Y211) + 1%CeO ₂

Muestras YBCO con aditivos de BaZrO₃ (TSMGTG)
90%(70%Y123 + 30%Y211) + 1%CeO ₂ + X% BaZrO ₃
X= 0, 5, 1, 5, 9 %
Ti $\Rightarrow 1\text{ }\mu\text{m} \leq r \leq 10\text{ }\mu\text{m}$
$\alpha \Rightarrow r \leq 1\text{ }\mu\text{m}$
$\beta \Rightarrow 1\text{ }\mu\text{m} \leq r \leq 5\text{ }\mu\text{m}$
$\chi \Rightarrow 5\text{ }\mu\text{m} \leq r \leq 10\text{ }\mu\text{m}$
$\delta \Rightarrow r \geq 10\text{ }\mu\text{m}$
90%(70%Y123 + 30%Y211) + 1%CeO ₂ + 9 % BaZrO ₃ α
90%(80%Y123 + 20%Y211) + 1%CeO ₂ + 9 % BaZrO ₃ α
90%(90%Y123 + 10%Y211) + 1%CeO ₂ + 9 % BaZrO ₃ α
90%(70%Y123 + 30%Y211) + 1%CeO ₂ + 9 % BaZrO ₃ α
90%(70%Y123 + 30%Y211) + 0%CeO ₂ + 10 % BaZrO ₃ α

Capítulo 5. Artículo 2: Pushing and trapping phenomena in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ melt textured composites with BaZrO₃ and Ag additions

Muestras YBCO con aditivos de BaZrO₃ + Ag (TSMGTG)
Y123 + 30%Y211 + 1%CeO ₂ + 10 % BaZrO ₃ α
Y123 + 30%Y211 + 1%CeO ₂ + 10 % BaZrO ₃ α + X % Ag ₂ O
X = 0, 10, 20 %

Capítulo 6. Artículo 3: Melt growth and microstructure development of high critical current $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ superconductors with a natural mixture of Rare Earths

Muestras REBCO (TSMTG)	
YBCO Estándar	99%(70%Y123+ 30%Y211) + 1%CeO ₂
RE123 + 30%Y211 + 1%CeO ₂	
	RE: Xenotima

**Capítulo 7. Artículo 4: Growth and microstructure of MTG
REBa₂Cu₃O₇ / RE'₂BaCuO₅ with heavy Rare Earth elements**

Muestras REBCO (TSMTG)	
YBCO Estándar	99%(70%Y123+ 30%Y211) + 1%CeO ₂
RE123 + 30%Y211 + 1%CeO ₂	
	RE: Xenotima
RE123 + 25%Y211	
	RE: Tm

**Capítulo 8. Artículo 5: Self-seeded YBCO welding induced by Ag
additives**

Muestras YBCO (TSMTG)	
YBCO Estándar	99%(70%Y123+ 30%Y211) + 1%CeO ₂
YBCO Y123+ 25%Y211	
Agente soldante	
99%(70%Y123+ 30%Y211) + 1%CeO ₂ + 15 % Ag ₂ O	YBCO-Ag (TSMTG)
99%(70%Y123+ 30%Y211) + 1%CeO ₂ + 10 % Ag ₂ O (POLVO MEZCLADO Y SINTERIZADO A 950°C/10h)	POLICRISTALINO

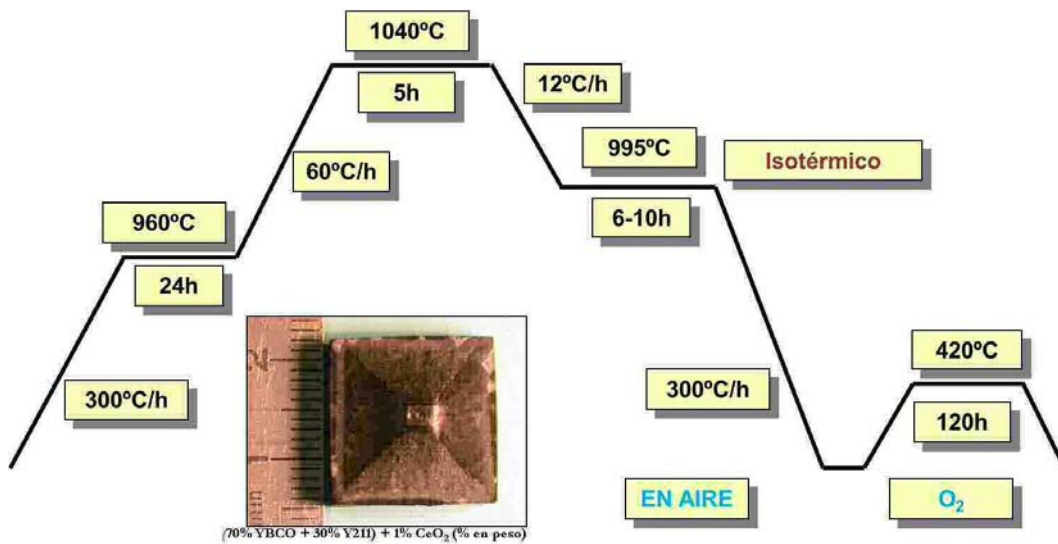
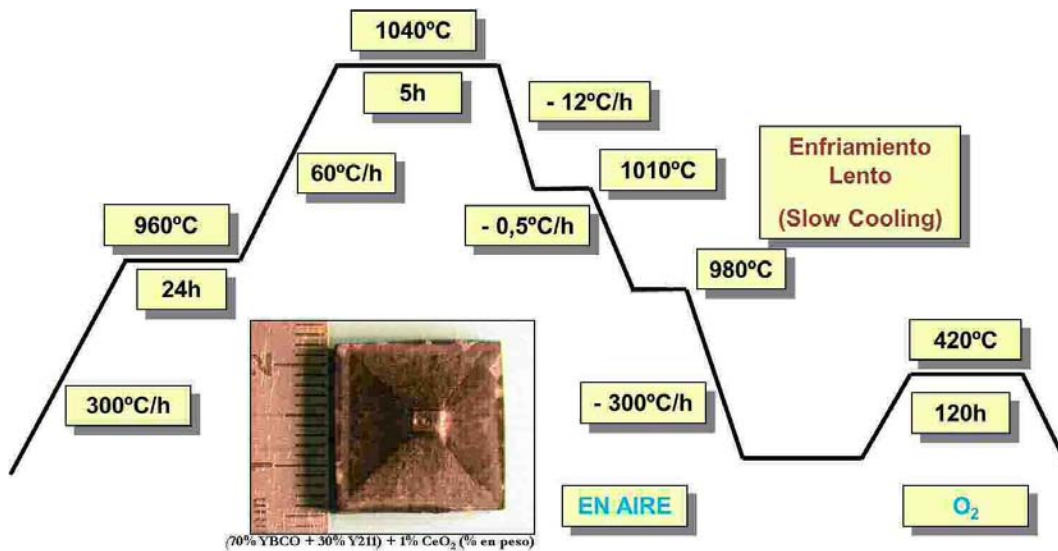
Apéndice C

Relación de Procesos Térmicos

RELACIÓN DE PROCESOS TÉRMICOS

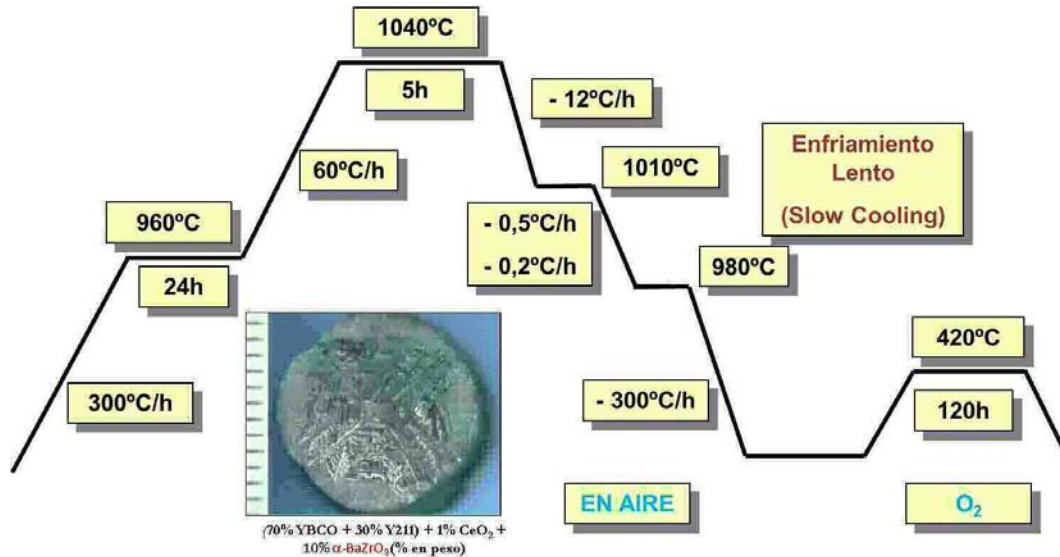
Todos los esquemas de tratamientos térmicos van acompañados de una fotografía de la parte superior, plano (001) de un monodominio de $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ / $\text{RE}'_2\text{BaCuO}_5$

YBCO ESTANDAR

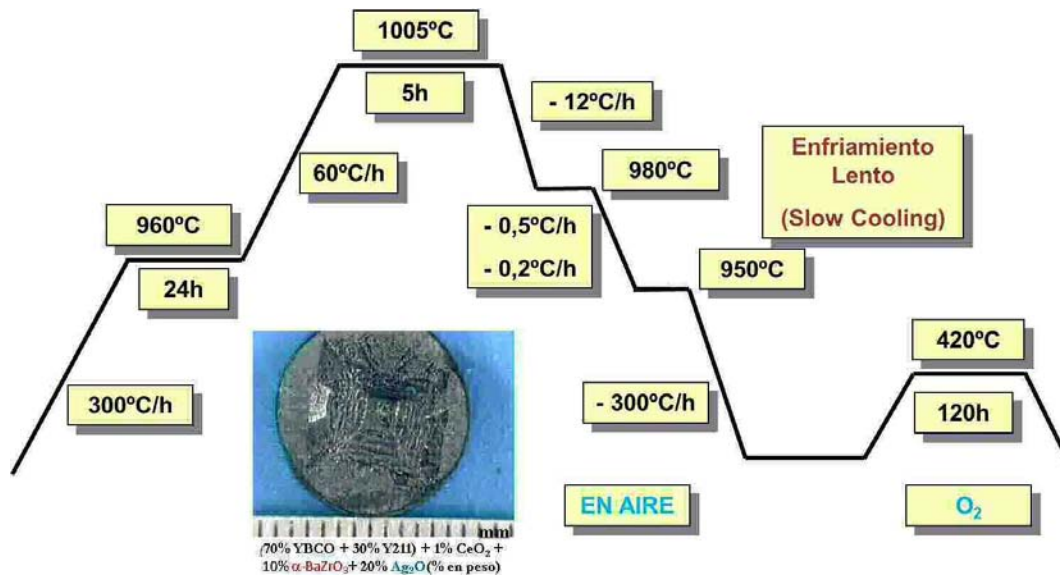


Esquema de las secuencias térmicas usada para el crecimiento de los monodominios crecidos por la técnica de solidificación direccional inducida por semilla (TSMTG) utilizando el modo Enfriamiento lento (Slow Cooling) o isoterma en el estado de sobreenfriamiento.

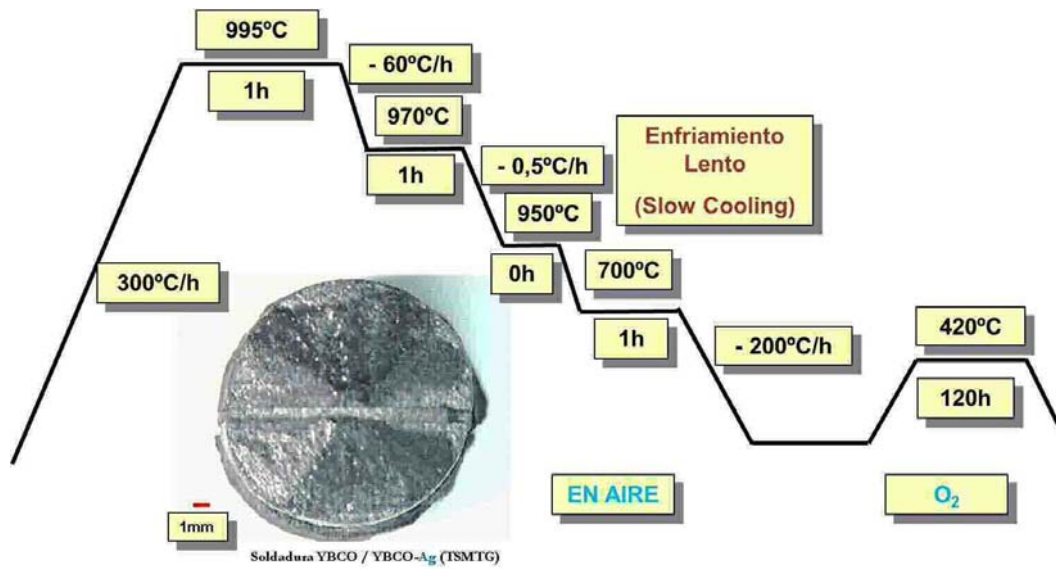
Capítulo 4. Artículo 1: Y_2BaCuO_5 -free melt textured $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$: a search for the reference sample



Capítulo 5. Artículo 2: Pushing and trapping phenomena in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ melt textured composites with BaZrO_3 and Ag additions



Capítulo 8. Artículo 5: Self-seeded YBCO welding induced by Ag additives

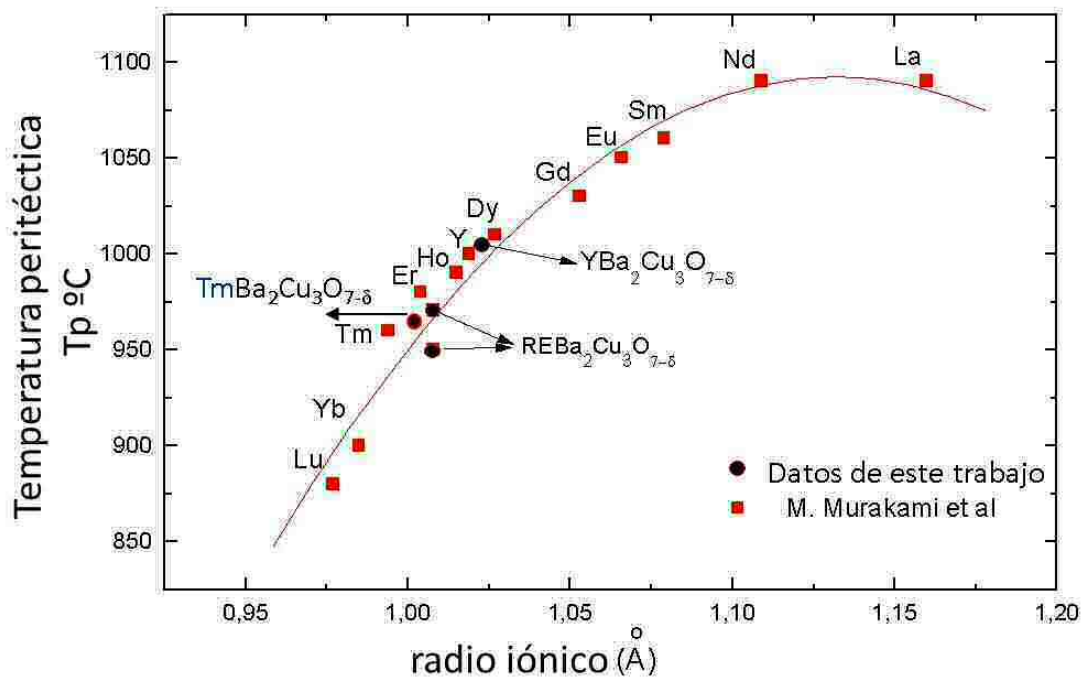


Apéndice D

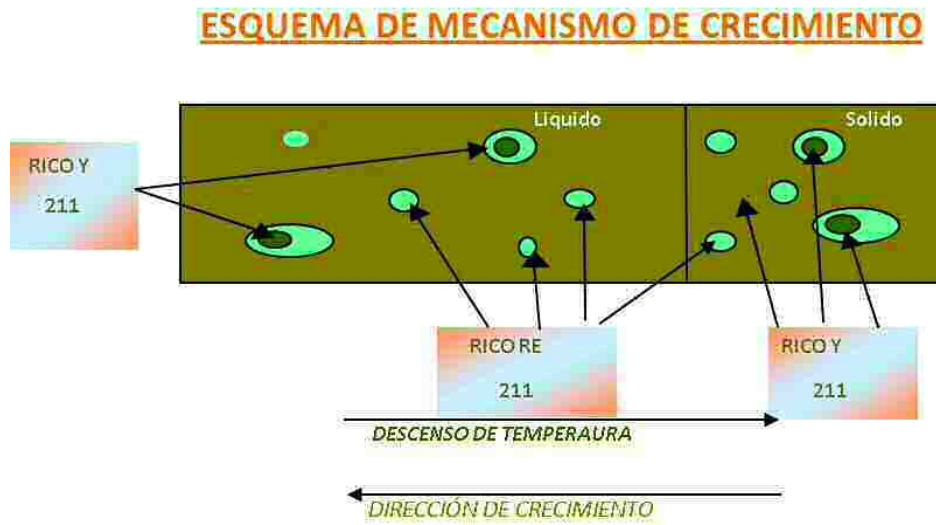
Xenotima y Tulio

Capítulo 6. Artículo 3: Melt growth and microstructure development of high critical current $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ superconductors with a natural mixture of Rare Earths

Capítulo 7. Artículo 4: Growth and microstructure of MTG $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ / $\text{RE}'_2\text{BaCuO}_5$ with heavy Rare Earth elements



Gráfica de temperaturas peritéticas de los compuestos $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ en función del radio iónico de cada ión de tierra rara, RE. Los valores están extraídos de Murakami et al. [71]. La T_p medida para la mezcla natural de RE123 RE: Xenotima y Tm, está indicada.

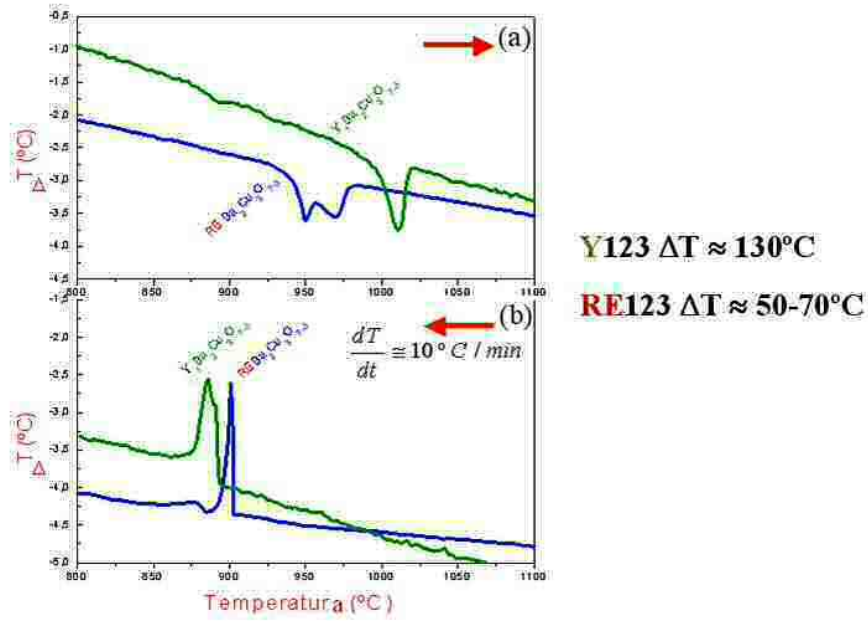


Esquema del mecanismo de crecimiento de compuestos texturados donde se muestra el líquido y las fases sólidas. Observar las diferencias de distribución en los iones de tierras raras RE para ambas fases.

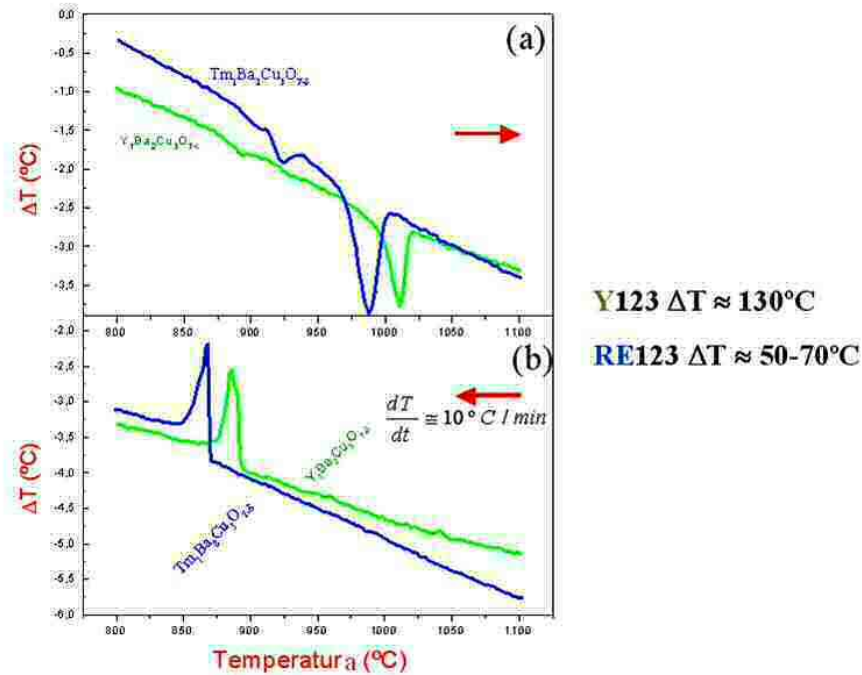
Durante el enfriamiento, la **velocidad de crecimiento R** para el **frente plano de solidificación** puede escribirse como:

$$R = \frac{D_1}{l(C_s^{123} - C_l^P)} \frac{\Delta T_p + G l}{m_{l123}}$$

Donde **D1** es la difusividad de las tierras raras, RE, en el líquido, **C_s¹²³** es la concentración de RE en el sólido, **C_l^P** es la concentración de RE en el líquido, **m_{l123}** es la pendiente del líquido RE123, **l** es la distancia entre las partículas de RE 211 y la interfase RE123, **ΔT_p** es el sobreenfriamiento y **G** es el gradiente térmico.



Gráficas de análisis termodiferencial (ATD) para los procesos de calentamiento y enfriamiento para el material REBa₂Cu₃O_{7-δ} (RE123) siendo RE: Xenotima y Y. La T_p de RE123 es de ~970°C y la del Y123 ~1010°C, siendo la diferencia de ~40°C. La temperatura de cristalización (b) puede verse modificada cuando se realiza el proceso de crecimiento (isoterma).



Gráficas de análisis termodiferencial (ATD) para los procesos de calentamiento y enfriamiento del material REBa₂Cu₃O_{7-δ} (RE123) siendo RE: Tm y Y. La T_p de Tm123 es de ~970°C y la del Y123 ~1010°C, siendo la diferencia de ~40°C. La temperatura de cristalización (b) puede verse modificada cuando se realiza el proceso de crecimiento (enfriamiento lento).

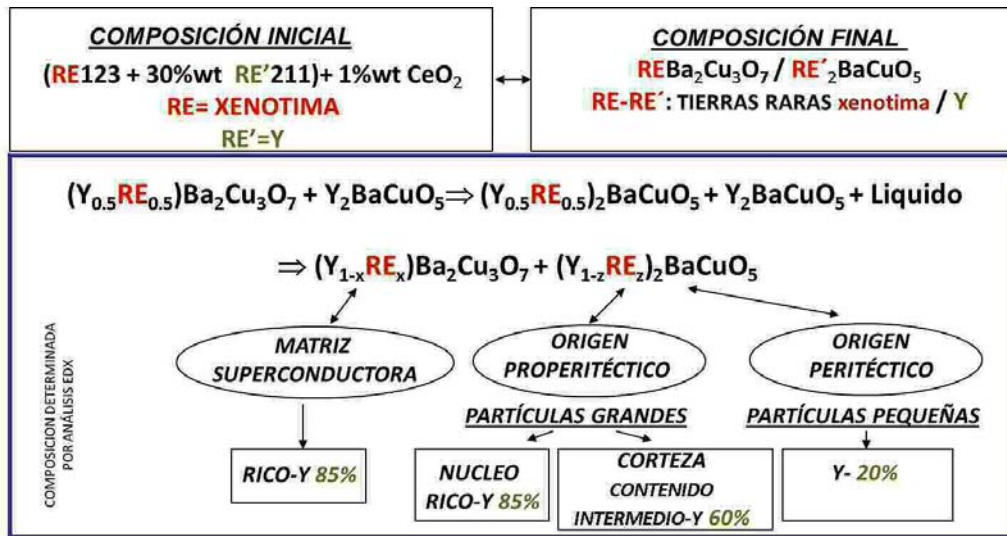
	Y (% at.)	Otras Tierras Raras RE(% at.)
Matriz RE123	85	15
Partículas pequeñas ($\leq 1\mu\text{m}$) RE'211	20	80
Partículas grandes ($\geq 1\mu\text{m}$) RE'211		
Corteza partículas grandes RE'211	60	40
Núcleo partículas grandes RE'211	85	15

Composición determinada por EDX en determinadas localizaciones del monodominio másico texturado con Xenotima, $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ (RE123) / $\text{RE}'_2\text{BaCuO}_5$ (RE'211).

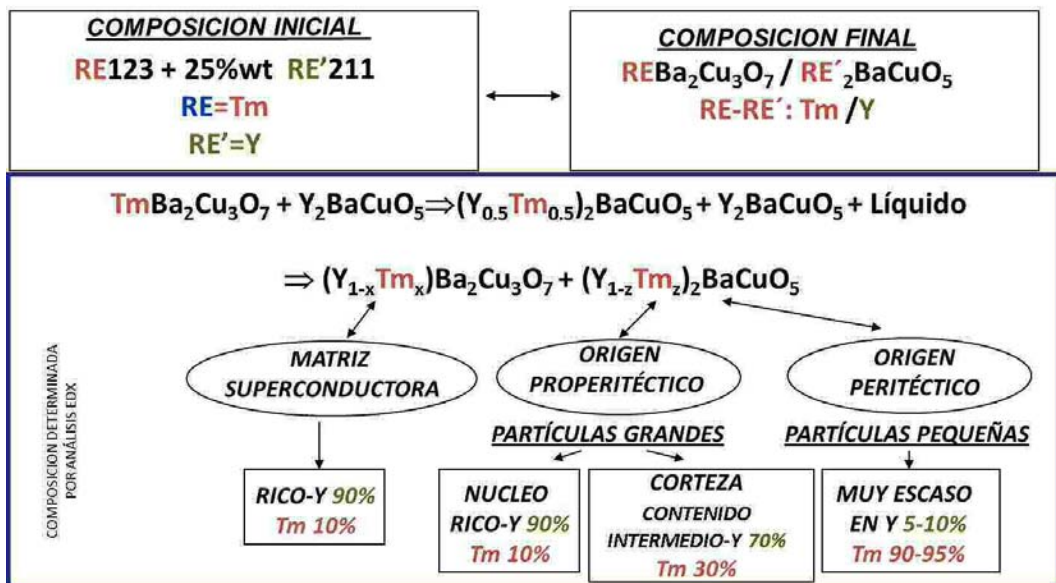
	Y (% at.)	Otras Tierras Raras RE(% at.)
Matriz RE123	90	10
Partículas pequeñas ($\leq 1\mu\text{m}$) RE'211	5-10	90-95
Partículas grandes ($\geq 1\mu\text{m}$) RE'211		
Corteza partículas grandes RE'211	70	30
Núcleo partículas grandes RE'211	90	10

Composición determinada por EDX en determinadas localizaciones del monodominio másico texturado con Tm $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ (RE123) / $\text{RE}'_2\text{BaCuO}_5$ (RE'211).

Esquema-resumen redistribución iónica RE: Xenotima



Esquema-resumen redistribución iónica RE: Tm



Apéndice E

Relación de Artículos Publicados y Patentes

Superconductividad

Fabrication of Melt-textured Nd 123 Superconductors with Nd₂BaO₄

Addition

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

Applied. Superconductivity 6 (2-5), 129-137 (1998)

Solubility limit and anisotropy analysis of Mg doping in melt textured

YBa₂(Cu_{1-x}Mg_x)₃O_{7-δ}

J. Figueras, A.E. Carrillo, T. Puig and X. Obradors

J. Low Temp. Phys. 117, 873-877 (1999)

BaZrO₃ and YBa₂ZrO_{5.5} additions in melt-textured YBa₂Cu₃O_{7-x}: influence on the microstructure and physical properties

A.E. Carrillo, T. Puig, V. Gomis, S. Piñol, J. Plain, F. Sandiumenge and X. Obradors

Institute of Physics Conference Series, Applied Superconductivity 1999, IOP Publishing. vol.1, 123-126 (2000)

Top seeding growth and superconducting properties of bulk YBCO-Ag composites

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

Institute of Physics Conference Series, Applied Superconductivity 1999, IOP Publishing. vol.1, 127-130 (2000)

Top seeding growth and microstructure of large grain Nd123/422 superconductors

V. Gomis, M. Gombos, A. E. Carrillo, J. Plain, X. Obradors, S. Pace and A. Vecchione

Institute of Physics Conference Series, Applied Superconductivity 1999, IOP Publishing. vol.1, 83-86 (2000)

Tuning the critical currents in bulk MTG YBCO for current limiting devices

X. Obradors, T. Puig, E. Mendoza, J. Plain, J. Figueras, X. Granados, A.E. Carrillo, E.

Varesi, F. Sandiumenge and P. Tixador

Supercond. Sci. Technol, 13, 879-885 (2000)

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

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

Physica C 334, 7-14 (2000)

In-plane Mg doping in YBa₂Cu₃O_{7-d}: Influence on the superconducting properties

J. Figueras, T. Puig, A.E. Carrillo and X. Obradors

Supercond. Sci. Technol.13, 1067-1073 (2000)

Y₂BaCuO₅-free melt textured YBa₂Cu₃O₇: a search for the reference sample
 A.E. Carrillo, T. Puig, J. Plain, J. Figueras, X. Obradors
 Physica C 336, 213-226 (2000)

Quench in bulk HTS materials - application to the fault current limiter
 X.Obradors, T.Puig, E.Mendoza, J.Plain, J.Figueras, X. Granados, A.E.Carrillo,
 E.Varesi, F.Sandiumenge, P.Tixador
 Supercond. Sci. and Technol. **13** No 5, pp. 493-497(2000)

J_c Enhancement in melt textured YBCO with different 211 content by fast neutron irradiation
 A. Köhler, J. Plain, W. Seeböck, T. Puig, A. E. Carrillo, H. W. Weber, X. Obradors
 Mat. Res. Soc. Symp. Vol 659 (2001)

Self-seeded YBCO welding induced by Ag additives
 T. Puig, P. Rodriguez Jr, A.E. Carrillo, X.Obradors, H. Zheng, U. Welp, L.Chen, H. Claus, B.W. Veal, G.W. Crabtree
 Physica C 363, 75-79 (2001)

Reactivity between Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_{7-d+x/2} (Nd123(X)) and Nd_{4-2z}Ba_{2+2z}Cu_{2-z}O_{10-2z} (Nd422(z)) phases in NdBaCuO powders and melt textured bulk samples
 M. Gombos, V. Gomis, A.E.Carrillo, A. Vecchione, P. Tedesco, S. Pace, X. Obradors
 Supercond. Sci. Technol. Vol 16, 865-870 (2003)

Correlation between the formation of growth bands and Nd210 addition in NdBa₂Cu₃O_{7.δ} bulk samples
 M. Gombos, V. Louris, A.E.Carrillo, A. Vecchione, S. Pace, X. Obradors
 IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 13 (2), 3169-3172 (2003)

Melt growth and microstructure development of high critical current REBa₂Cu₃O₇ superconductors with a natural mixture of Rare Earths
 P.Rodríguez, T. Puig, A.E. Carrillo, A. Palau, X. Obradors
 Supercond. Sci. Technol. 15, 60-66 (2002)

Growth and microstructure of MTG REBa₂Cu₃O₇ / RE'₂BaCuO₅ with heavy Rare Earth elements
 A.E. Carrillo, P. Rodriguez Jr, T. Puig, A. Palau, X. Obradors H. Zheng, U. Welp, L. Chen, B.W. Veal, H. Claus, G.W. Crabtree
 Physica C 372-376, 1119-1122 (2002)

Obtaining of BaTiO₃ ceramics via a sol-gel colloidal process
 R.M. Piticescu, X. Granados, A.E.Carrillo, C. Bogdanescu, D. Taloi
 Euro Ceramics VII, PT 1-3 Key Engineering Materials, 206-2, 1345-1348 (2002)

Current distribution maps in large YBCO melt-textured blocks
 M.Carrera, J.Amorós, A.E.carrillo, J.Fontcuberta, X.Obradors
 Physica C, 385, 539 (2003)

Identification of Nd163 phase in melt-textured Nd₁Ba₂Cu₃O_{7-δ} bulk samples

M. Gombos, V. Gomis, A.E.Carrillo, A. Vecchione, S. Pace, X. Obradors
Journal of Materials Research, 18 (9), 2050-2054 (2003)

Fluctuation conductivity in melt-textured REBa₂Cu₃O_{7-d} superconductors

A.R.Jurelo, P.Rodrigues Jr., A.E.Carrillo, T.Puig, X.Obradors, J.Barbosa
Physica C 399, 87-92 (2003)

High critical current YBa₂Cu₃O₇ artificial joints using Ag foils as welding agent

S. Iliescu, X. Granados, E. Bartolomé, S. Sena, A.E. Carrillo, T. Puig, X. Obradors, J. E. Evetts
Supercond. Sci. and Technol. 17, 182-185 (2004)

Pushing and trapping phenomena in YBa₂Cu₃O₇ melt textured composites with BaZrO₃ and Ag additions

A.E. Carrillo, T. Puig, X. Obradors
Superconductor Science and Technology. 18, 77-81, (2005)

Melting of Ag-YBa₂Cu₃O₇ interfaces: The path to large area high critical current welds

S. Iliescu, A.E. Carrillo, E. Bartolomé, X. Granados, B. Bozzo, T. Puig, X. Obradors, I. García and H. Walter
Superconductor Science and Technology, 18, S168-S172 (2005)

Quantitative analysis of Y₂BaCuO₅ particle distribution in a melt-grown YBa₂Cu₃O₇/Y₂BaCuO₅ bulk superconductor

K. Zmorayova, P. Diko, A.E. Carrillo, F. Sandiumenge y X. Obradors
Supercond. Sci. Technol. 18 No 7, 948-952 (2005)

Mechanical fragility and tri-dimensional crack structure in NdBaCuO top seeded and multi-seeded melt-textured samples

M. Gombos, V. Gomis, A. Vecchione, R. Ciancio, R. Fittipaldi, A.E. Carrillo, S. Pace and X. Obradors
IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 15 (2), 3137-3140 (2005)

New microcrack network generation in TSMTG YBCO

A.E. Carrillo, T. Puig, A. Palau, X. Obradors, H. Zheng, L.Chen, A.P. Paulikas, B.W. Veal y H. Claus
Journal of Physics: Conference Series" (JPCS), 43, 397-400 (2006)

Smooth stress relief of trifluoroacetate metal-organic solutions for YBa₂Cu₃O₇ film growth

K. Zalamova, N. Romà, A. Pomar, S. Morlens, T. Puig, J. Gàzquez, A.E. Carrillo, F. Sandiumenge, S. Ricart, N. Mestres and X. Obradors
Chemistry of Materials, 18 (25), 5897-5906 (2006)

Microstructure of YBCO welds

M. Sefciková, P. Diko, B. Bozzo, X. Granados, A.E. Carrillo, X. Obradors
Acta Metalúrgica Slovaca 13, 729-732 (2007)2

High temperature transformation of electrospun BaZrO₃ nanotubes into nanoparticle chains

A.Calleja, X. Granados, S. Ricart, J. Oró, J. Arbiol, N. Mestres, A.E. Carrillo, X. Palmer, F. Cano, J.A. Tornero, T. Puig, X. Obradors

CrystEngComm, 13, 7224-7230 (2011)

Portada del mes de diciembre de la revista *CrystEngComm*

Microstructure and trapped field of Al-doped GdBCO-Ag bulk superconductors

D.Volochova, P. Diko, S. Piovarci, M. Kalmanova, K. Iida, B. Holzapfel, A.E. Carrillo, B. Bozzo and X. Granados

Supercond. Sci. Technol. 25, 025023 (4pp) (2012)

Patentes

Procedimiento de unión de cerámicas superconductoras texturadas tipo TRBa₂Cu₃O₇, donde TR significa Tierra Rara o Ytrio, mediante fundentes tipo TRBa₂Cu₃O₇/Ag monocristalinos

T. Puig Molina, P. Rodrigues Jr, X. Obradors Berenguer, A.E. Carrillo Fernández

CSIC, P200002102, 18-07-2000 CSIC

Piezas unidas de cerámicas superconductoras texturadas de TR(Ba)₂(Cu)₃(O)₇ y proceso de unión basado en láminas de Ag como agente fundente

X. Obradors Berenguer, T. Puig Molina, X. Granados García, S. Iliescu, E. Bartolomé Porcás, A.E. Carrillo Fernández

CSIC, P200300081, 14-01-2003 CSIC

High critical current YBa₂Cu₃O_{7-δ} artificial joints using Ag foils as welding agent

S.Iliescu, X. Granados, E. Bartolomé, S. Sena, A.E. Carrillo, T. Puig, X. Obradors, J.E. Evetts

CSIC, SUST/163203/PAP/35576, 14-01-2003 CSIC

Joined product of REBa₂Cu₃O₇ superconducting textured ceramics, where RE means rare Earth or Yttrium, and joining process using Ag foils as welding agent

X. Obradors Berenguer, T. Puig Molina, X. Granados García, S. Iliescu, E. Bartolomé Porcás, A.E. Carrillo Fernández

CSIC+ NEXANS, PTC/ES2004/0700013, 14-01-2003 CSIC-NEXANS

PATENTE EUROPEA Extended to all the world (01-2004) and licenced to Nexans Superconductors (Germany)