

Rev. Real Academia de Ciencias. Zaragoza. 61: 47-86, (2006).

Cerámicas eutécticas solidificadas direccionalmente para fotónica y electrocerámica

Rosa I. Merino

Departamento de Física de la Materia Condensada

Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón

Universidad de Zaragoza – CSIC

Pedro Cerbuna 12, E-50009 Zaragoza

Premio a la Investigación de la Academia 2006. Sección de Físicas.

Resumen

Se describe la microestructura de eutécticos de óxidos y fluoruros que se obtienen mediante diversos procedimientos de solidificación direccional. El artículo revisa las propiedades ópticas y la conductividad de estos materiales haciendo hincapié sobre todo en la influencia que su microestructura tiene en dichas propiedades. La investigación en este campo ha sido realizada fundamentalmente durante los últimos 20 años..

Abstract

We describe the microstructure of oxide and fluoride eutectics produced by diverse methods of directional solidification. The article reviews the optical properties and ionic conductivity of the materials with special emphasis on the influence of microstructure on those properties. The research in this field has been performed mainly along the last 20 years.

1 Introducción

Los materiales eutécticos producidos a partir de un fundido constituyen materiales compuestos de una o más fases, con intercaras estables y libres de impurezas, y con microestructuras finas cuyo tamaño es controlable mediante el proceso de solidificación.[1]

Como materiales compuestos que son presentan ventajas respecto a los correspondientes materiales monofásicos, sobre todo en cuanto a sus propiedades mecánicas (más resistentes en general a fluencia debido a la alta densidad de intercaras que limitan el movimiento de dislocaciones; mayor tenacidad causada por el exceso de energía necesaria para que las microgrietas atraviesen las intercaras entre distintas fases). Asimismo, la limpieza de las intercaras y la homogeneidad de la microestructura les confieren ventajas frente a los materiales producidos mediante sinterización (intercaras limpias, fuertemente enlazadas y ausencia de defectos en ellas que mejora la resistencia mecánica; y homogeneidad en la dimensión de las fases que mejora estabilidad térmica de la microestructura frente a engrosamiento).[2] Estas ventajas fueron previstas, investigadas y explotadas en sistemas eutécticos metálicos tempranamente, y son la base de numerosos avances en metalurgia.

La investigación en eutécticos de metales permitió determinar cuales son los parámetros físicos y tecnológicos que intervienen en el crecimiento eutéctico, distinguiéndose entre magnitudes intrínsecas de los materiales (entalpías de fusión, anisotropía cristalina, proporción volumétrica de fases que componen la mezcla eutéctica, coeficientes de difusión en el fundido) y otras controlables en buena medida por el tecnólogo-investigador (velocidad de solidificación, gradiente térmico, atmósfera, etc.). Al estudio de los eutécticos han contribuido recientemente de forma esencial los avances en las técnicas de caracterización estructural y microestructural (microscopia electrónica de transmisión con alta resolución para investigar las intercaras responsables de buena parte de las propiedades del material, difracción de electrones retrodispersados en SEM y difracción de rayos X para la construcción de diagramas de polos para conocer las direcciones de crecimiento y epitaxia, difracción de rayos X y neutrones de alta resolución para determinar tensiones residuales, etc.). [3, 4, 5] Asimismo, los potentes ordenadores disponibles hoy en día han hecho posibles métodos de cálculo que tienen en cuenta muchos de los factores relevantes en el proceso de solidificación y pueden predecir la microestructura resultante de la solidificación de sistemas multicomponentes. [6]

Los eutécticos cerámicos han sido menos investigados que los metálicos [7, 8, 9], en parte a causa de su dificultad de preparación (altos puntos de fusión). En las últimas décadas ha habido un impulso fuerte provocado por la búsqueda de materiales estructurales para aplicaciones de alta temperatura [10, 11, 12, 13, 14] Esta fuerza motriz ha desarrollado mucho la investigación básica de una serie de eutécticos cerámicos ($ZrO_2-Al_2O_3$, ZrO_2-NiO , Al_2O_3-

YAG) y ha propiciado que otros investigadores los estudien debido a sus propiedades funcionales. [15, 16]

Aunque ya Galasso en 1967 [17, 18] avanzó que los eutécticos podrían aprovecharse por sus propiedades funcionales, la comunidad científica no se ha ocupado de ello hasta más recientemente, en gran medida por la dificultad de controlar la solidificación de eutécticos cerámicos, las altas temperaturas de fusión requeridas o la limitada selección en composiciones disponibles. Sin embargo se ha invertido mucho esfuerzo en la investigación de técnicas variadas para la preparación de otros tipos de materiales compuestos que permitan producir combinaciones de microestructuras y composiciones que produzcan sinergias en las propiedades de los materiales para conseguir nuevas aplicaciones. Ejemplos de materiales compuestos de este tipo son los cristales fotónicos (estructuras dieléctricas periódicas en el rango micro y submicrométrico que confinan la luz y alteran las características luminiscentes de entidades allí alojadas), o las cerámicas nano- y micro-estructuradas (conductividades o propiedades mecánicas controladas por las intercaras más que por la suma de propiedades de sus componentes). Las cerámicas eutécticas solidificadas a partir del fundido constituyen un tipo particular de materiales compuestos que se consiguen mediante procedimientos de solidificación in-situ, tienen microestructuras que van desde dimensiones submicrométricas a decenas de micras y combinan materiales de propiedades diversas (ferroeléctricos, semiconductores, ferromagnéticos, etc.). Además, el tipo de microestructuras que se obtienen puede permitir, mediante procedimientos adecuados (disolución-infiltración o reacción), reemplazar uno de los componentes por otro más idóneo para la aplicación deseada (filtros, catalizadores de alta temperatura, etc.)

La solidificación direccional es una herramienta idónea para producir cristales de muy alta calidad, libres de defectos e impurezas, a partir de un fundido ya que permite cierto control sobre las velocidades de solidificación, dirección de solidificación, gradientes térmicos, uso de semillas etc. Es por tanto una herramienta muy valiosa para conseguir eutécticos con la microestructura deseada. Además genera piezas conformadas en geometrías diversas (usando matrices apropiadas) y de dimensiones variadas.

Este artículo recoge los avances recientes realizados en la investigación de eutécticos de óxidos y fluoruros enfocados a aplicaciones funcionales, en particular en fotónica (luminiscencia, guiado de luz, etc.) y como conductores iónicos.

2 Microestructura eutéctica y procedimientos de solidificación

En la figura 1 se representa como ejemplo el diagrama de fases de equilibrio del sistema $ZrO_2-Al_2O_3$ [19], que muestra un punto eutéctico en la composición 37 mol % ZrO_2 -63 mol % Al_2O_3 , con temperatura eutéctica de $T_E = 1860$ °C. La solidificación del eutéctico consiste en enfriar el mismo por debajo de la T_E , generando un subenfriamiento suficiente que permita superar la barrera establecida por la entalpía de fusión, y transformar el líquido homogéneo en una mezcla de sólidos (ZrO_2 y Al_2O_3). La microestructura resultante de este proceso suele ser una dispersión homogénea de ambas fases, con una escala que va desde unas décimas de micras a varias decenas de micras. Obviaremos las primeras etapas de la nucleación, y nos fijaremos solamente en el estado estacionario, invariante en el tiempo a medida que progresa la solidificación. En las condiciones habituales de solidificación se establecerá un equilibrio químico en la interfase sólido-líquido (s-l), de acuerdo con el diagrama de fases (líneas de solidus y liquidus), que implica un gradiente de composición en el líquido delante de la interfase, tanto transversal como longitudinal (cada fase sólida habrá segregado hacia el líquido el otro componente). A distancias largas (comparadas con el interespaciado entre las fases sólidas), el líquido es de nuevo homogéneo. Esta somera descripción permite entender que el interespaciado entre las fases va a depender de la velocidad de solidificación, esto es, del tiempo de que disponen las especies iónicas para difundir en el líquido y separarse. (Ver por ejemplo [20] y las referencias allí citadas). En concreto, la relación que se observa con frecuencia experimentalmente y que se justifica teóricamente bajo ciertas condiciones es $\lambda^2 V = K$. Siendo λ el interespaciado eutéctico y V la velocidad de solidificación, y K una constante que depende del diagrama de fases de equilibrio y de las propiedades termofísicas del fundido y de los sólidos, y no del gradiente de solidificación para subenfriamientos pequeños. La situación descrita corresponde a un frente de solidificación plano, que ocurre cuando la intercara sólido-líquido es estable frente a perturbaciones morfológicas en la misma y por lo tanto ninguna protuberancia o deformación de esa superficie tiene velocidad de crecimiento mayor que la superficie misma. Esta condición puede establecerse si el crecimiento es unidireccional, es decir, dirigido por un gradiente de temperatura (G) impuesto externamente mediante el método de solidificación de tal modo que el sentido de crecimiento (avance del frente de solidificación) es opuesto al gradiente.

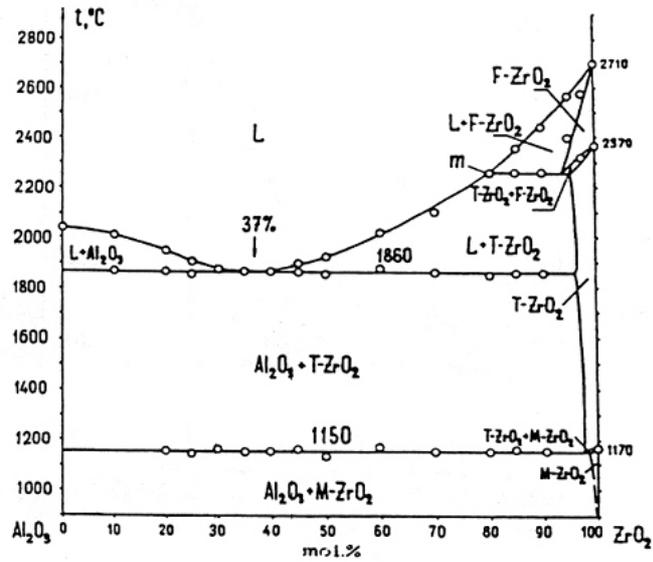


Figura 1. Diagrama de fases del sistema $ZrO_2-Al_2O_3$, mostrando un punto eutéctico en 1860 °C. (Tomado de 19)

Cuando el frente plano deja de ser estable, condición generada por ejemplo por la presencia de impurezas que se segregan hacia el fundido hasta el punto de producir subenfriamiento constitucional ($G/V < \Delta T_0/D$)ⁱ, puede tener lugar la formación de células o también de dendritas eutécticas, igual que sucede en la solidificación de un cristal monofásico en presencia de soluto. Tanto con frente plano como formando colonias (crecimiento poco anisotrópico) o dendritas eutécticas (crecimiento anisotrópico a lo largo de direcciones cristalográficas preferidas), tendremos crecimiento eutéctico.

En el caso de eutécticos es además posible que la desestabilización de la intercara s-l (sólido-líquido) se deba a protuberancia de una sola fase (fase primaria), promovida por subenfriamiento de regiones del líquido por debajo de la línea de solidus de esa fase y originando dendritas primarias rodeadas de eutéctico. Esta circunstancia se da fundamentalmente en sistemas eutécticos con diagramas de fase muy asimétricos (en los que la región de crecimiento eutéctico acoplado no está centrada en la composición eutéctica del diagrama de fases para cualquier subenfriamiento) o en la solidificación fuera de la composición eutéctica.

ⁱ G es el gradiente térmico en la interfase sólido-líquido, V la velocidad de avance del frente, D el coeficiente de difusión del soluto en el fundido y ΔT_0 es la diferencia de temperatura entre las curvas de solidus y liquidus.

Otro aspecto relevante para la microestructura eutéctica es la anisotropía cristalográfica de crecimiento, que puede cuantificarse mediante el uso de la entropía de fusión (S_f). En la literatura de eutécticos metálicos se encuentra que si S_f es baja para ambos componentes de la mezcla ($\Delta S_f/R < 2$), el eutéctico será regular (las fases se acoplan bien al crecimiento acoplado simultáneo manteniendo equidistancia y acomodándose de forma suave a variaciones en las condiciones de crecimiento). Si es alta para al menos una de las fases o las dos ($\Delta S_f/R > 2$), el crecimiento será irregular, con fases muy facetadas que requieren ruptura brusca de la continuidad del crecimiento para acomodarse a perturbaciones en las condiciones de crecimiento (V). Las fases facetadas mostrarán terminaciones, ramificaciones, etc.

Y por último, la microestructura en el caso de crecimiento acoplado, regular, con frente plano, será aquella que minimice la energía interfacial en el sólido resultante. Esto nos lleva a crecimiento en fibras, con disposición regular hexagonal, cuando la fracción volumétrica de una fase es menor a 0.28, o laminar si es mayor. La anisotropía en la intercara entre los sólidos puede modificar esta tendencia general, o también facetar las fibras.

Llorca y Orera [2] recogen en su reciente revisión los fundamentos de la solidificación direccional de eutécticos de forma escueta y sencilla, así como los métodos de solidificación direccional utilizados por diversos investigadores en el crecimiento de óxidos eutécticos. La solidificación direccional requiere procedimientos efectivos para controlar el gradiente de solidificación. Los métodos más habituales utilizados en la fabricación de los eutécticos que se relacionan en el presente trabajo son:

- Fusión por zonas asistida por láser (LFZ), también llamada LHPG (laser heated pedestal growth por otros autores), que consiste en la generación por calentamiento con láser de una pequeña zona fundida, sostenida por tensión superficial entre una barra policristalina compactada que alimenta el fundido y el cristal que va creciendo al desplazar la zona fundida a través de la región de enfoque del láser. Este procedimiento se ha empleado para los eutécticos de óxidos. Permite solidificar materiales de alto punto de fusión, y permite gradientes térmicos altos en la interfase sólido-líquido. Otros métodos también utilizados en la solidificación de óxidos, como Edge Defined Film Fed Growth (EFG) o Micro pulling down, utilizan crisol y extraen el fundido a través de pequeños orificios por capilaridad para conseguir frentes planos y abruptos con mínima convección.

- Crecimiento en horno de resistencias mediante el método Bridgmann, en el que el fundido (mezcla de fluoruros o de fluoruros con óxidos en este caso) dentro de un crisol se desplaza fuera de la zona caliente del horno a una velocidad predeterminada.
- En nuestro laboratorio hemos desarrollado también una variación del crecimiento por zonas descrito más arriba, similar a la refusión láser de superficies, pero a velocidades más lentas. [21] No se trata de solidificación rápida sino del crecimiento en equilibrio en la superficie de un soporte cerámico de una capa resolidificada. La diferencia con LFZ es que el frente no es macroscópicamente plano, sino que toma la forma de la gota

En este trabajo vamos a considerar también un hecho importante, que pocas veces se tiene en cuenta en el estudio de eutécticos solidificados direccionalmente. Se trata de la posibilidad de que exista segregación macroscópica. Esta segregación suele estar asociada a corrientes de convección en el fundido. En los estudios convencionales de eutécticos no suele considerarse porque se procura que esas corrientes sean mínimas, utilizando pequeños tamaños de fundido y controlando el aporte de calor desde el exterior (bajos gradientes térmicos). La segregación macroscópica ha sido estudiada ampliamente en la fundición de aleaciones ya que la presencia de defectos en el producto final es un factor muy importante en el fallo catastrófico de las piezas. [22] Al final de esta revisión veremos ejemplos de segregación macroscópica en los eutécticos de los óxidos estudiados, y apuntaremos sus posibles causas y algunas consecuencias desde el punto de vista de las aplicaciones.

3 Microestructura de sistemas eutécticos de óxidos y fluoruros

En la tabla I se recogen composiciones (en vol%) y microestructuras de algunos eutécticos óxidos y fluoruros estudiados en la literatura y por nosotros.

Tal y como se espera se observa que en general para fracciones volumétricas pequeñas, la disposición de las fases es en forma de fibras, y en forma de láminas en caso contrario. Las excepciones entre los compuestos de la tabla las encontramos en:

- MgO-MgSZ, que está muy cerca de la frontera (28 % MgO), y que dependiendo de las condiciones de solidificación se dispone en fibras ordenadas de MgO o en láminas. Mediante LFZ, nosotros hemos encontrado ordenamiento en fibras preferentemente.

- $ZrO_2-Al_2O_3$, que contiene 33 % de YSZ en volumen, y cuya microestructura ocurre en forma de láminas degeneradas o también formando colonias con una disposición hexagonal de fibras de YSZ en la matriz de Al_2O_3 . Es un crecimiento dominado por la fuerte anisotropía de Al_2O_3 , y que más abajo estudiamos con más detalle.
- YSZ- $NiAl_2O_4$, con un 39 vol % teórico de YSZ y que sin embargo aparece con una disposición hexagonal ordenada de fibras de YSZ dentro de colonias con matriz de $NiAl_2O_4$ [23]. En este caso la fuerte tendencia hacia fibras de YSZ y que no se justifica por fracción volumétrica, ha de venir como en el caso anterior de esa fuerte anisotropía de crecimiento que hace que la espinela $NiAl_2O_4$ crezca facetada.

Tabla I: Algunos eutécticos de fluoruros y óxidos.

Mezcla	T_f (°C)	Vol (%)	Microestruct.	λ (μ m) a V (mm/h)	Referencias *
LiF-MgF ₂	720	49.4 MgF ₂			PED1471
LiF-CaF ₂	769	41.6 CaF ₂	L	5 μ m a 3mm/h	PED7491, [59]
LiF-SrF ₂	761	41.7 SrF ₂			PED3443
LiF-LaF ₃	780	40.2 LaF ₃	L	4 μ m (10 mm/h)	PED7494, [24]
MgF ₂ -LaF ₃	1125	48.7 LaF ₃			PED7566, 5795
CaSZ-CaZrO ₃	2250	41 CaSZ	L	5.4 μ m (50mm/h)	[8, 25]
MgO-MgSZ	2170	28 MgO	F ó L	1.9 μ m (50mm/h)	[8]
CaF ₂ -MgO	1350	10 MgO	F	9 μ m (3 mm/h)	[26]
ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	1860	33 YSZ	I, C o D (F)	2 μ m (10 mm/h)	[19, 27]
Al ₂ O ₃ -YAG	1825	45 Al ₂ O ₃	I	2.8 μ m (50mm/h)	[28]
YSZ-NiO	1840	44 YSZ	L	1.6 μ m (50 mm/h)	[29]
YSZ- $NiAl_2O_4$	1995	39 YSZ	C a D (F)	0.85 (30 mm/h)	[23]

T_f = Temperatura de fusión; vol(%)= fracción volumétrica de la fase minoritaria; λ (μ m): interespaciado. V: velocidad de crecimiento (mm/h). YAG: $Y_3Al_5O_{12}$. YSZ: circonita cúbica estabilizada con itria. CaSZ: circonita cúbica estabilizada con calcia. Microestructura (L: láminas, F: fibras, I: interpenetrada (frente plano), C: colonias, D: dendritas. * PED: Phase equilibrium diagrams, CD-ROM database. The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 1988.

Las microestructuras que hemos denominado interpenetradas corresponden a crecimientos con frente plano (puesto que no se observa presencia de células o dendritas), pero sin ordenamiento periódico de las fases dentro de los granos eutécticos. Éstas toman la forma de láminas degeneradas, de espesor irregular y conforman una red tridimensional de ambas fases. Es una microestructura isótropa en el plano perpendicular al crecimiento y elongada en la dirección longitudinal. También en estos casos puede definirse un interespaciado promedio [28, 30] que satisface la relación $\lambda^2V = \text{cte}$. Se trata de microestructuras no recogidas en el sencillo marco descrito en el apartado anterior, que se refería a ordenamientos periódicos únicamente, pero son frecuentes [31] y presentan excelente resistencia mecánica tanto el monolito como el eutéctico vaciado de una de las fases. Cuando esta microestructura interpenetrada presenta intercaras facetadas entre los dos sólidos componentes (por ejemplo para Al_2O_3 -YAG, donde ambos compuestos son fuertemente anisótropos) se encuentra descrita en la literatura como “Chinese Script”. La escala de la microestructura eutéctica, indicada por el interespaciado entre las fases, está en el rango de 0.4 a 10 μm para las velocidades de solidificación usuales en crecimiento cristalino.

En la tabla II se recogen propiedades físicas de las fases aisladas que forman los eutécticos de la tabla I. En particular hemos recogido los datos de la entropía de fusión [32]. En los fluoruros (salvo MgF_2 y LaF_3) y los óxidos cúbicos más sencillos están por debajo de 3 o muy cercanos a 3, incluso en muchos fluoruros cercanos a 2, frontera que en el caso de metales permite predecir si la microestructura eutéctica será de tipo regular o irregular. S_f/R crece si baja la simetría del cristal. Comparar MgF_2 , que tiene simetría tetragonal con estructura de rutilo con CaF_2 , que tiene simetría cúbica (fluorita)). Al_2O_3 en particular presenta un crecimiento en forma de monocristal altamente anisótropo, y es la causa de las variadas microestructuras que presenta también los eutécticos que la contienen, con tendencia a la formación de dendritas facetadas en rangos intermedios de velocidad de crecimiento para Al_2O_3 -YSZ (ver más abajo). Kaiden et al [31] atribuyen también a esta anisotropía la microestructura tipo Chinese Script del eutéctico YAG- Al_2O_3 . Los valores relativamente bajos de entropía de fusión en YSZ (que dado el desorden presente ya en el cristal será menor que para ZrO_2), NiO, MgO son compatibles con la formación de microestructuras regulares para sus eutécticos.

Tabla II. Propiedades físicas de algunos óxidos y fluoruros.

Compuesto	T _f (K)	Entropía de fusión (ΔS _f /R)	Ventana transparente (μm)	Índice de refracción (a 500 nm)	de Coef. de expansión (10 ⁻⁶ K)	Densidad (g/cm ³)
LiF	1121	2.91	0.12-6.6	1.3903	34.4	2.635
MgF ₂	1536	4.60	0.13-7.7	1.3785 (o) 1.3892 (e)	10.8	3.17
CaF ₂	1691	2.11	0.135-9.4	1.4348	18.9	3.180
SrF ₂	1750	2.04	0.13-11.0	1.4389	18.1	4.24
BaF ₂	1641	1.71	0.14-12.2	1.4767	18.4	4.89
LaF ₃	1766	3.42	0.15-10	1.6056 1.5983	14.2	5.941
MgO	3105	3.02	0.35-6.8	1.740	10.6	3.583
NiO	2228	2.94		2.18	16.5	6.69
ZrO ₂	2950	3.55			7.5	5.6
YSZ	3110	se espera < 3.55	0.38-6.0	2.166	10.2	5.94
CaZrO ₃	2823			2.15	10.3	5.37
Al ₂ O ₃	2327	5.74	0.19-5.0 (o) -5.2 (e)	1.770 (o) 1.176 (e)	8.2	3.987
YAG (Y ₃ Al ₅ O ₁₂)	2210	28.2	0.21-5.2	1.840	8.9	4.554

Para los eutécticos de fluoruros incluidos en la tabla la fracción volumétrica de fases permite predecir ordenamiento laminar, y la baja anisotropía de crecimiento de ambos componentes (S_f/R baja) nos lleva a esperar microestructuras regulares. En la figura 2 se ve la microestructura del eutéctico LaF₃-LiF crecido por el método Bridgmann (micrografías ópticas de secciones transversal y longitudinal). Se observa claramente el ordenamiento en láminas esperado, en este caso con perturbaciones en la anchura de las mismas (claramente visibles en el corte transversal), probablemente generadas por variaciones locales en las condiciones de solidificación pero que no causan una ruptura de la microestructura a irregular. Se puede apreciar el pequeño tamaño de los granos eutécticos en este caso, así como la anisotropía de la microestructura, con láminas más largas en la dirección de crecimiento. El método de crecimiento usado permite fabricar cristales de dimensiones de varios cm³, y por lo tanto es apropiado para multitud de dispositivos. Es evidente sin embargo que se requiere un crecimiento más controlado para conseguir que las láminas presenten menos perturbaciones en su anchura y que los granos eutécticos tengan mayores dimensiones. Los datos de entropía de fusión y ausencia de facetas en el crecimiento permiten pensar que esto sea posible con

control sobre fases que se evaporan y probablemente reformulación de la composición eutéctica sobre los datos encontrados en la literatura, que fueron usados para preparar esta muestra.

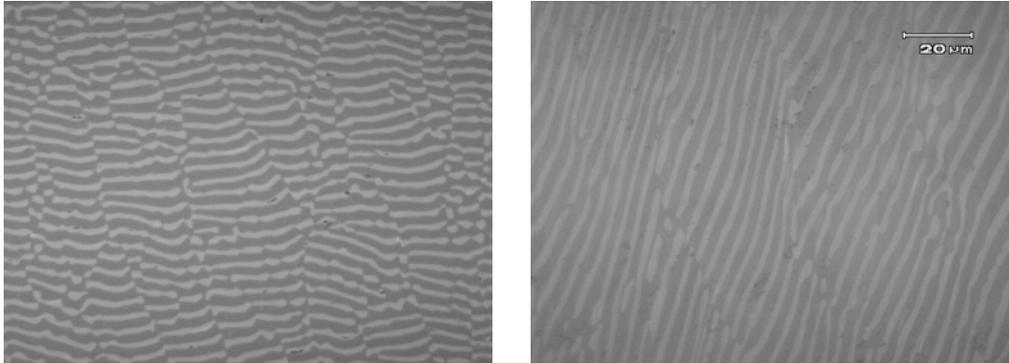


Figura 2. Microfotografías ópticas del cortes transversales (izquierda) y longitudinal (derecha) del eutéctico $\text{LaF}_3\text{-LiF}$ solidificado. La fase clara es LaF_3 y la oscura LiF . Ambas fotografías están tomadas con los mismos aumentos.

Según los datos de las tablas I y II, esperamos microestructuras similares para los eutécticos LiF-CaF_2 y LiF-SrF_2 . Trnovcová et al. han encontrado microestructuras similares para LiF-LaF_3 . [33] Si se sustituye al LaF_3 por otros óxidos de tierras raras, a medida que crece el radio iónico de la tierra rara, la fracción volumétrica del LiF en el eutéctico disminuye y la microestructura se torna fibrosa en LiF-GdF_3 . En toda la serie LiF-RF_3 ($\text{R} = \text{La, Nd, Sm, Gd}$) las intercaras son no facetadas [33].

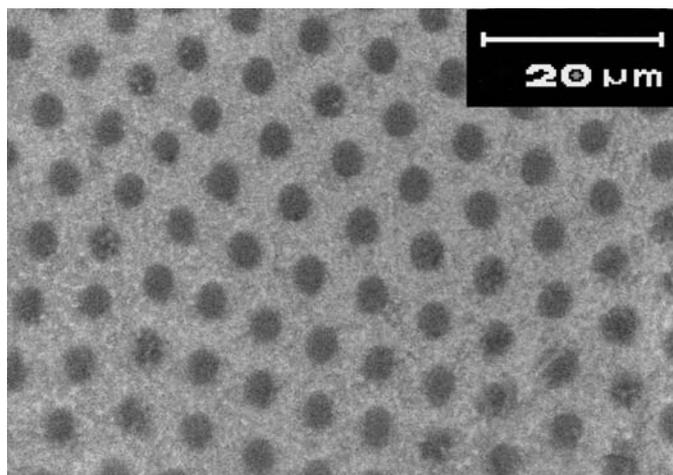


Figura 3. Microfotografía óptica de sección transversal en el eutéctico NaCl (matriz, claro) – LiF (fibras, oscuro).

Esperamos ordenamiento laminar con tendencia a formar facetas y hacerse más irregular para LiF-MgF₂ debido a la sensiblemente mayor entropía de fusión de éste último. De hecho, Orera et al. han observado fibras de MgF₂ facetadas en el eutéctico MgF₂-NaCl, pero que en el caso de LiF-NaCl son no facetadas. En la figura 3 se presenta un detalle del eutéctico LiF-NaCl, donde la matriz es NaCl y las fibras, al 25 % en volumen, LiF [84], las fases son no facetadas y el crecimiento es acoplado, con ordenamiento hexagonal de fibras en la dirección de crecimiento.

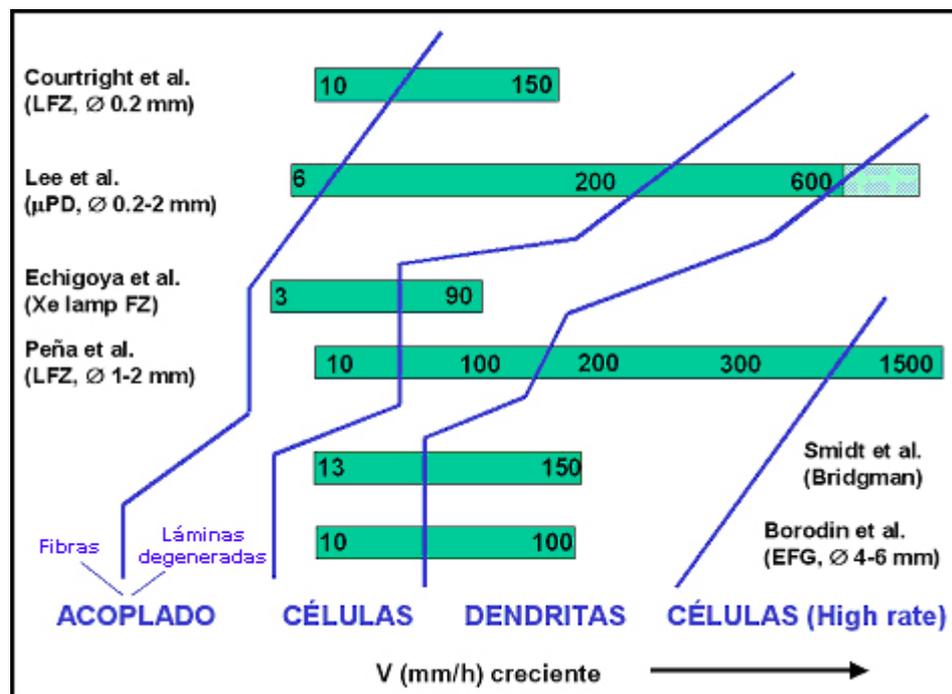


Figura 4. Microestructuras observadas en el eutéctico ZrO₂-Al₂O₃. Las velocidades de transición entre regímenes de crecimiento corresponden al crecimiento sin dopantes. Courtright [34], Lee [35], Echigoya [36], Peña [37], Smidt [38], Borodin [14].

El eutéctico ZrO₂-Al₂O₃ ha sido estudiado por muchos autores debido a sus aplicaciones estructurales. Este sistema forma fácilmente células y dendritas a las velocidades usuales de solidificación. Lo que ocurre es que debido a la tendencia del zafiro a crecer en direcciones cristalográficas preferentes con crecimiento dendrítico se sobrepasa el límite de subenfriamiento que provoca la transición tal como se indicó en el apartado 2. En la figura 4 se recogen los rangos de velocidad de solidificación utilizados con distintos métodos de solidificación direccional (los números dentro de las barras indican las velocidades mínima y

máxima ensayadas por los autores), el tamaño de las fibras o barras solidificadas (en las columnas laterales, y que crece de arriba a abajo) y la microestructura observada (separados los diferentes campos por las líneas transversales).

A velocidades lentas de solidificación el crecimiento es acoplado con microestructura de fibras ordenadas o más frecuentemente en forma de láminas degeneradas (microestructura interpenetrante). A velocidades mayores pasamos a un régimen de crecimiento celular, que se convierte en dendrítico (colonias facetadas que crecen en la dirección c del zafiro) al crecer la velocidad de solidificación. A las velocidades más altas el crecimiento es de nuevo celular, más isótropo, con ordenamiento laminar dentro de las células. Las velocidades críticas a las que el sistema transita de un régimen de crecimiento a otro son mayores cuanto menor es el tamaño de la muestra. Llorca y Orera, analizaron con más detalle esta correlación cualitativa redibujando los datos contenidos en la gráfica en un diagrama velocidad (V) -radio de la muestra (R) por medio de la relación entre el gradiente de solidificación y el radio máximo del cristal que puede solidificarse sin agrietamiento.ⁱⁱ De este modo se puede ver que la velocidad crítica sigue una relación aproximada $R^{3/2}V = \text{cte}$ para la transición de un régimen de crecimiento a otro.

Fuera de la composición eutéctica se produce crecimiento dendrítico de fase primaria incluso a velocidades moderadas, siendo posible un crecimiento eutéctico acoplado sólo a velocidades muy lentas (o subenfriamiento pequeño). Los resultados experimentales para el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_3(3\%\text{molY}_2\text{O}_3)$ se recogen en la figura 5, que resume los experimentos de I. de Francisco.[39] Las líneas continuas, delimitan el área dentro del cual puede obtenerse una microestructura de tipo eutéctico mediante este procedimiento de solidificación.

ⁱⁱ Como se ha expuesto más arriba, el rango de crecimiento con frente plano (velocidades de solidificación) depende del gradiente de solidificación, de tal modo que a mayor gradiente, mayor será la velocidad máxima que hace transitar al eutéctico de frente plano a celular o a dendrítico. Pero la integridad mecánica de las piezas solidificadas impone un límite a este gradiente. En geometría cilíndrica, gradientes axiales implican gradientes transversales en el sólido que pueden ocasionar grietas. Así, a menor diámetro, mayor será el gradiente de solidificación que puede imponerse, y más amplio el rango de crecimiento con frente plano.

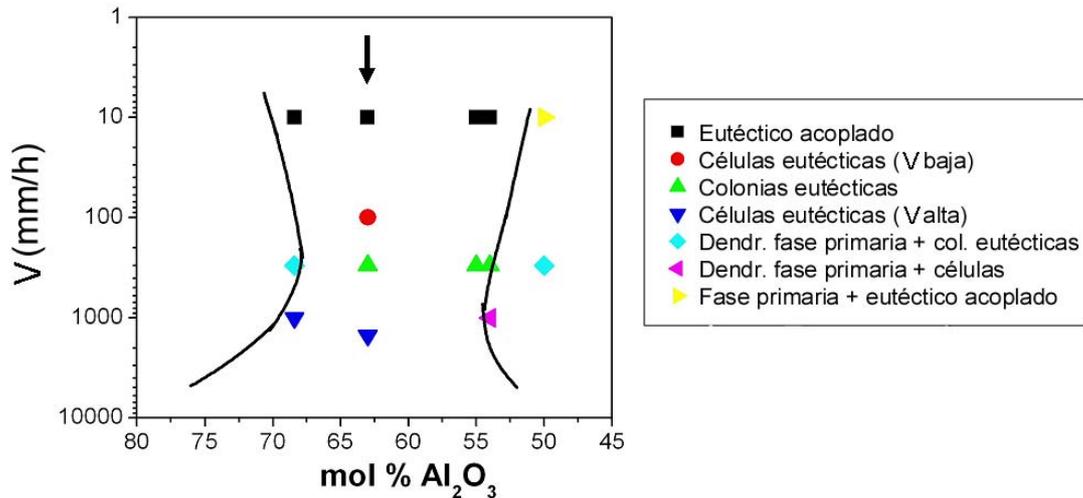


Figura 5. Microestructuras observadas preferentemente en el sistema $ZrO_2-Al_2O_3$ con composición eutéctica y fuera del eutéctico a distintas velocidades (LFZ). La flecha indica la composición eutéctica.

Merece la pena señalar que la característica de mínima temperatura de fusión para una mezcla que caracteriza a los eutécticos los convierten en candidatos para la producción de vidrios con composiciones no usuales, si se utilizan velocidades muy rápidas (subenfriamientos altos, tal que el fundido se haga muy viscoso) que permitan congelar la estructura vítrea. Así, es posible formar vidrios de excelentes propiedades ópticas de la mezcla eutéctica W-TCP [40], composición que se encuentra muy en el límite de la zona considerada vitrificable dado el bajo contenido de formador. Otras composiciones todavía menos usuales para vidrios se han obtenido a partir de las mezclas eutécticas $HfO_2-Al_2O_3-GdAlO_3$ [41] o $Al_2O_3-RE_2O_3$ [42] con velocidades de enfriamiento inferiores a 1000 K/s, que presentan ventajas para la conformación de vidrios o de nanocerámicas por sinterización.

4 Conductividad eléctrica en eutécticos.

Los cristales eutécticos son buenos materiales desde el punto de vista de sus propiedades mecánicas, lo que es siempre ventajoso a la hora de fabricar dispositivos, además de fundir a temperaturas menores que sus monocristales constituyentes facilitando su manufactura. Ya sólo debido a esto merece un esfuerzo el estudio de cristales eutécticos que contengan conductores iónicos de interés práctico, caso de la circonita dopada (utilizada en sensores de oxígeno o pilas de combustible) o de muchos fluoruros (para sensores de gases por ejemplo).

En materiales granulares (monofásicos o dopados heterogéneamente, como se denomina a aquellos en los que se introducen partículas de una segunda fase aislante) las fronteras entre granos contienen más volumen libre que el interior de grano, para poder acomodar las respectivas redes cristalinas. Son lugares donde se acumulan las mayores deformaciones (tensiones), se forman dislocaciones y con frecuencia existe segregación preferente de impurezas y de defectos. La concentración de defectos en las fronteras de grano varía frente al equilibrio termodinámico del interior de grano, dotando a las primeras de carga que genera una capa de carga espacial. Todos estos procesos convierten a las fronteras en lugares donde la concentración o la movilidad iónica pueden ser muy superiores al interior de grano, lo que causa un incremento en conductividad que puede ser de varios órdenes de magnitud. [43] Asimismo se ha comprobado que en estructuras de multicapas nanométricas la conductividad iónica se ve incrementada por solapamiento de la capa de carga espacial. [44]

Los compuestos eutécticos contienen una alta concentración de fronteras entre fases, que tienen la particularidad de ser intercaras enlazadas a escala atómica, con planos cristalográficos seleccionados y libres de impurezas y contaminantes. Puesto que su densidad puede controlarse con el crecimiento, sería posible controlar el efecto que éstas tengan sobre la conductividad del dispositivo.

4.1 Conductividad iónica de mezclas eutécticas solidificadas direccionalmente.

Las mezclas eutécticas solidificadas direccionalmente presentarán en general conductividad anisótropa como consecuencia de la anisotropía en su microestructura. Hartman et al [45, 46] a finales de los 1980 estudiaron la conductividad en eutécticos de NaF-LiF y otras mezclas de haluros alcalinos y NaF-CaF₂ y NaF-MgF₂ (cristales iónicos con cierta movilidad iónica). Encontraron que las intercaras no contribuyen a la conductividad, aunque si observaron anisotropía en la conductividad tanto en microestructuras laminares como fibrosas. La conductividad es un orden de magnitud mayor en la dirección de crecimiento que en la perpendicular, aunque se trata de conductividades bajas (3.3×10^{-9} S/cm en NaF-LiF y 3.2×10^{-6} S/cm en NaF-CaF₂ a 500K y paralelo a la dirección de solidificación), y que no depende del tamaño de las láminas o fibras.

Un poco después Trnovcová et al [47, 33, 48, 49] exploraron la conductividad iónica de numerosos eutécticos de fluoruros solidificados donde el conductor iónico es mejor conductor (PbF₂ o un fluoruro de tierra rara) y el aislante LiF o NaF. En fluoruros de alcalinotérreos, fluoruros de tierras raras o PbF₂ la conductividad iónica se debe a transporte de iones F⁻. Muy

pocos de estos eutécticos presentan conductividades mayores que la de la fase conductora aislada ni hay correlación entre la densidad de intercaras y la conductividad. Una excepción son los eutécticos de LiF-LiRF_4 ($R =$ tierra rara), en las que sólo en el rango de temperaturas en que la conductividad es baja ($<10^{-6}$ S/cm), la conductividad de la mezcla es superior a la del compuesto LiRF_4 , pero no se han investigado a fondo las causas. En mezclas LiF-RF_3 , bien consecuencia de que las intercaras coherentes no forman trayectorias de difusión rápidas para iones (como señala Tnovcova [47]), o de que la intersolubilidad genere en la fase conductora una concentración de defectos extrínsecos suficientemente alta, la presencia de intercaras aislante-conductor no incrementa la conductividad. Valores típicos de conductividad a 500K de estos eutécticos son 4.1×10^{-3} S/cm en NaF-PbF_2 , 1.3×10^{-4} S/cm en LiF-PrF_3 y de hasta 1.3×10^{-6} S/cm en LiF-LiBaF_3 .

Las conductividades más altas se encuentran cuando ambas fases que forman el eutéctico son conductores iónicos. Así, Sorokin en 2004 [50] ha encontrado que la conductividad de eutéctico 21mol% $\text{SrF}_2 - 79\text{mol}\%$ LaF_3 alcanza 6.7×10^{-3} S/cm a 500 K paralela a la dirección de solidificación. Esto se debe a que LaF_3 se disuelve en parte en SrF_2 y SrF_2 en LaF_3 , poseyendo ambos compuestos valores altos de conductividad iónica con altas concentraciones de defectos extrínsecos por dopado homogéneo.

Chandra et al [51] estudiaron desde el punto de vista de la conducción iónica de mezclas del sistema AgCl:KCl , que forma un eutéctico de láminas interpenetradas con KCl como la fase minoritaria. En la mezcla policristalina el efecto sobre la conductividad de dopado heterogéneo es poco importante. Sin embargo el material que resulta de la disolución de KCl en un eutéctico solidificado es un conductor iónico poroso útil como sensor (alta superficie específica) o como contenedor de otros electrolitos líquidos mejor conductores.

Entre los óxidos conductores iónicos cuyos eutécticos se han solidificado se encuentra la circona. La YSZ (circona estabilizada con itria) es un conductor iónico de extensa aplicación en pilas de combustible de alta temperatura. En este óxido se ha estudiado extensamente tanto el dopado heterogéneo (con partículas aislantes de Al_2O_3 por ejemplo (ver por ejemplo el artículo de revisión reciente de Guo y Waser [52])), como la fabricación de cerámicas sinterizadas de grano nanométrico [53] desde el punto de vista de la contribución de las fronteras de grano a la conductividad. Ninguno de los dos métodos permite incrementar sensiblemente la conductividad de piezas macroscópicas de circona. El dopado heterogéneo o el refinamiento de los granos consigue limpiar las fronteras de grano de fases vítreas e

impurezas, incrementando así algo la conductividad total. La disminución del tamaño de grano parece incrementar la conductividad sólo en capas delgadas [54].

Las medidas de conductividad publicadas en los eutécticos solidificados direccionalmente que tienen circona como fase conductora presentan conductividades menores que las del componente circona. En la figura 6 se representa la conductividad de los eutécticos CaSZ-CaZrO_3 , MgSZ-MgO y $\text{ZrO}_2(3\text{mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3)\text{-Al}_2\text{O}_3$, todos ellos mezclas de conductor de O^- y aislante. El primero presenta microestructura regular de láminas alternadas de CaSZ (circona estabilizada con calcia, 41 % vol) y CaZrO_3 , y su conductividad es fuertemente anisótropa (prácticamente un factor 10 mayor en paralelo a la dirección de crecimiento que perpendicular a él), que es lo que se espera para el apilamiento alternado de láminas de estos dos compuestos. [55] El segundo está formado por matriz de circona estabilizada con Mg atravesada de fibras de MgO (con 28 % en volumen). La conductividad aquí es prácticamente isótropa, correspondiéndose con una matriz conductora y unas fibras aislantes que no contribuyen a la conductividad. [56]

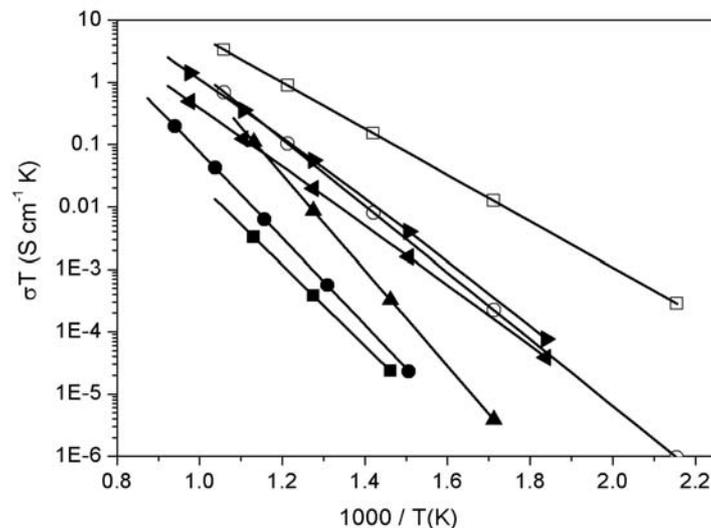


Figura 6. Conductividad eléctrica de varios eutécticos en que una de las fases es circona. Con símbolos llenos la circona es la fase conductora: De menor a mayor conductividad: $\text{CaZrO}_3\text{-CaSZ}$ en direcciones perpendicular y paralela a la dirección de solidificación; MgO-MgSZ ; eutéctico $\text{ZrO}_2(3\text{mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3)\text{-Al}_2\text{O}_3$; y $\text{ZrO}_2(3\text{mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3)\text{-Al}_2\text{O}_3$ con exceso de circona. Con símbolos huecos YSZ-NiO en aire (cuadrados) y en N_2 (círculos).

Para la conductividad en el sistema $\text{ZrO}_2(3\text{mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3)\text{-Al}_2\text{O}_3$ se esperaría una dependencia acusada con la microestructura, que varía mucho con las condiciones de

crecimiento y en él la fase conductora es la minoritaria (33 vol%). Los datos publicados por Cicka et al. y Trnovcová et al. [57, 49] presentan variabilidad entre muestras, mientras que datos de García et al. [58] y Merino et al [59] sugieren que se obtienen diferencias de conductividad para muestras con distinto contenido de Y_2O_3 (que dopa la circonita) y no con diferentes microestructuras. Incluso para muestras envejecidas a alta temperatura donde la microestructura ha engrosado sensiblemente y ha perdido buena parte del alineamiento, no se observa variación en la conductividad iónica en la dirección de crecimiento. Esto lo hemos confirmado en experimentos recientes fabricando muestras crecidas desde velocidades muy bajas (10 mm/h), con microestructura regular interpenetrante e interespaciado de unas 2 μm , hasta velocidades de 1000 mm/h, constituyendo celdas laminares con muy poco contenido de fases entre colonias e interespaciado entre láminas de unos 200 nm. La conductividad es prácticamente invariable, mostrando tan sólo un pequeño incremento de un 23% en las muestras crecidas a 1000 mm/h frente a las solidificadas a 10 mm/h. Este incremento que puede atribuirse al factor de forma más alargado de la fase conductora (circonita). Que la variación en conductividad sea tan pequeña con una variación en un factor 10 de la superficie de intercaras por unidad de volumen demuestra que no está dominada por conductividad interfacial y que el grado de conectividad que presenta el material compuesto en todas sus microestructuras es similar.

El espesor de la fase circonita no es suficientemente pequeño como para que la región de carga espacial pueda tener un papel relevante en la conductividad. Dada la alta concentración de vacantes presentes en la circonita se requerirían interespaciados menores que unos 10 nm, mucho más pequeños de los 200 nm que se han obtenido mediante solidificación direccional. Los cálculos de Guo sugieren además que las intercaras YSZ- Al_2O_3 serán deficientes en portadores respecto al cristal masivo de YSZ; con lo que el efecto además habría de disminuir la conductividad con la disminución del espesor de la fase circonita.

En todos los eutécticos estudiados con circonita, para conseguir conductividades mayores es necesario incrementar el contenido de fase conductora en el material. Solidificando fuera de la composición eutéctica se puede conseguir incrementar la conductividad casi un factor 3 (ver la figura 6). Para ello ha sido necesario controlar la formación de fase primaria en el proceso de crecimiento, determinando condiciones de solidificación por LFZ para barras de 2 mm de diámetro a 10 mm/h y fuerte contrarrotación entre el cristal y el precursor y 45 % vol de circonita. I. de Francisco [60] ha mostrado además que estos compuestos presentan dureza y tenacidad similares a las de sus homólogos eutécticos a temperatura ambiente. Sin embargo,

aunque las condiciones de crecimiento se han seleccionado de modo que no exista gradiente composicional en la dirección longitudinal, es inevitable cierto grado de segregación en la dirección transversal. Es esta distribución radial de fases la que explica los detalles de la evolución con la composición y la temperatura de la conductividad, que de nuevo es compatible con una conductividad determinada por la proporción volumétrica de fase conductora (circona) y por la conductividad de la misma (contenido de Y).

En este punto podemos extraer una primera conclusión: puesto que la naturaleza y concentración de las interfases en estos sistemas eutécticos en que una de las fases es aislante no es la óptima para mejorar la conductividad; la vía para obtener mejoras sustanciales es la de fabricar eutécticos en cuya composición ambos componentes sean conductores iónicos. Algunos ejemplos se vieron repasando la bibliografía de fluoruros. En sistemas óxidos no existe todavía investigación al respecto, probablemente porque pocos conductores iónicos son a la vez compatibles con YSZ, forman eutécticos y son suficientemente buenos conductores iónicos. Ejemplos serían ZrO_2 - $CaZrO_3$ o ZrO_2 - $SrZrO_3$, que muestran microestructuras laminares [61]. Para hacer conductoras a las perovskitas es necesario introducir dopantes de distinta valencia (3+) en los circonatos, por ejemplo con $In:CaZrO_3$ o $Y:SrZrO_3$. [62] En el eutéctico $CaZrO_3$ - $CaSZ$ incluido en la figura 6 el $CaZrO_3$ era aislante puesto que no estaba dopado más allá de la escasa solubilidad de ZrO_2 durante la solidificación.

Los resultados recogidos en este epígrafe muestran que en los eutécticos YSZ-óxido aislante o eutécticos de fluoruros con una fase aislante la mejora de las prestaciones no viene dada por una mejor conductividad sino por unas propiedades mecánicas mejoradas respecto a la fase conductora monofásica. Los eutécticos YSZ- Al_2O_3 tienen excelente resistencia mecánica hasta altas temperaturas [2], y en las mezclas $LiF-RF_3$, las grietas se deflectan en las fronteras entre fases de forma muy eficiente igual que ocurre en CaF_2 - MgO , [26]. Otra ventaja del eutéctico PbF_2 - NaF es parecen ser más estables en aire y tener propiedades más reproducibles que las disoluciones sólidas monofásicas. [47]

4.2 Reacciones red-ox en eutécticos con una fase conductora de oxígeno.

Los materiales bifásicos, cermets o mezcla de conductor iónico-conductor electrónico son muy útiles en ánodos, membranas o catalizadores de reacciones red-ox. En ellos es importante conocer los mecanismos de difusión química (implicados en reacciones red-ox del material bifásico).

En los materiales compuestos en que una de las fases es conductora de oxígeno las reacciones red-ox pueden tener lugar no sólo en la superficie en contacto con la atmósfera oxidante o reductora, sino dentro del material mediado por el transporte de oxígeno a lo largo de la fase conductora. Para que se produzca reducción química además ha de existir transporte de electrones para compensar la carga. Si la microestructura está alineada el transporte será rápido a lo largo de esta dirección. La reducción de un compuesto de estas características será más rápida que la de un material monofásico que no sea buen conductor mixto, y además más homogénea espacialmente, teniendo lugar en el caso ideal en todo el material masivo simultáneamente. En la realidad, el transporte no es tan rápido comparado con la cinética de la reacción de reducción como para que la misma sea homogénea en muestras macroscópicas en los eutécticos estudiados (YSZ-NiO, YSZ-CoO o YSZ-NiAl₂O₄). Tanto la distribución de fases que se observa en muestras mediado el proceso de reducción como la cinética global del proceso muestran que el transporte de oxígeno es el paso limitante para la reducción termoquímica de los eutécticos YSZ-NiO, YSZ-CoO o YSZ-NiAl₂O₄. [63, 64]

Los dos primeros son similares en cuanto a microestructura y comportamiento. La conductividad total de CaSZ-NiO [65] en aire y N₂ (símbolos huecos en la figura 6) viene dada por el transporte de electrones en NiO (semiconductor tipo p), que es mucho mayor que la conductividad de iones oxígeno en la circonita a bajas temperaturas. Puesto que se trata de reducción química, ambos portadores deben difundir al mismo ritmo desde el punto de reacción hasta el gas (poro conectado con el exterior de la superficie o superficie exterior), la cinética estará limitada por el proceso más lento, bien sea por conducción iónica de la circonita o por la reacción de reducción. Laguna et al. [63, 66.67] han determinado que el proceso lo limita el transporte, observando mediante estudios microestructurales el avance del frente. El Ni metálico resultante nuclea en la intercara NiO-YSZ y la cinética está controlada por difusión de O⁻.

En YSZ-NiAl₂O₄ la reducción de la espinela deja Ni + Al₂O₃. Casas [64] ha estudiado la microestructura resultante de reducciones parciales a distintas temperaturas. Para los tiempos más cortos y T más bajas, se forman nanopartículas de Ni dispersas dentro de la matriz espinela deficiente en Ni. [23] Con tiempos más largos de reducción y temperaturas más altas, las partículas de Ni son ya desde ligeramente submicrométricas cercanas a la circunferencia exterior de la muestra cilíndrica a mayores que la micra en el centro, nucleando cerca de las fronteras YSZ-espinela, pero predominantemente cerca de las fronteras entre colonias. Estas fronteras resultan ser por lo tanto trayectorias rápidas de difusión a lo largo de las cuales la

baja actividad del oxígeno generada en la superficie exterior se extiende hasta el interior de la muestra. Sin datos sobre la conductividad electrónica de NiAl_2O_4 ni estudios precisos sobre cinéticas globales no es posible saber el mecanismo exacto, pero las microestructuras descritas apuntan a que tiene lugar el establecimiento de un gradiente macroscópico suave para el potencial químico del oxígeno desde el exterior de la superficie que se superpone con la presencia de puntos de nucleación cerca de intercaras YSZ- NiAl_2O_4 y gradientes microscópicos debido a la conectividad entre las fases, resultando todo ello en una distribución u otra de partículas metálicas. El control de la dispersión de partículas metálicas en soportes cerámicos es un aspecto clave en el diseño y fabricación de catalizadores para la oxidación de hidrocarburos por ejemplo.

5. Aplicaciones en fotónica de eutécticos solidificados direccionalmente.

Los eutécticos transparentes solidificados direccionalmente forman estructuras dieléctricas periódicas que podrían tener un lugar en aplicaciones como guías de onda planas, mazos de guías planas o fibras, sustratos para guías acanaladas, combinación de luminiscencias dentro de un mismo material bi- o tri-fásico con más o menos difusión de luz (anisotrópica), efectos de cristal fotónico, etc. Son pocas las investigaciones realizadas a este respecto.

5.1 Eutécticos solidificados direccionalmente para guiado de luz

Los materiales eutécticos que nos ocupan están formados por fases transparentes monocristalinas, algunas de ellas con amplias ventanas de transparencia en el IR o UV cercano (como se recoge en la tabla I), e interfases limpias y abruptas. En bastantes de ellos la introducción de iones ópticamente activos es fácil a partir de fusión (tierras raras en LaF_3 , o en fluoruros de alcalino-térreos, en YSZ o en YAG, o iones 3d en Al_2O_3 o YAG por ejemplo), de modo que pueden aprovecharse sus propiedades luminiscentes (fósforos, sensores ópticos, detectores de radiación, etc). La mayor parte de los haluros alcalinos y alcalino-térreos y los óxidos más sencillos presentan además crecimiento eutéctico regular, lo que permite pensar en dispositivos que aprovechen el guiado a lo largo de la fase de mayor índice. Algunos eutécticos de fluoruros y de óxidos ya fueron considerados candidatos por Galasso [17] puesto que presentaban crecimiento regular. Orera et al. [68, 2] identificó una serie de combinaciones que permiten guiado en el visible o IR cercano, determinando además, en base al contraste de índice y la dimensión de las láminas (fibras) de la fase que guía, la frecuencia de corte

(longitud de onda mínima) para guiado monomodo. Esta se sitúa en los 500 nm para las fibras de ZrO_2 en Al_2O_3 que hemos visto más arriba, aunque este sistema, dado su crecimiento irregular (formando colonias de dimensiones muy limitadas), no sería buen candidato para dispositivos de guiado de tamaño grande. Solamente si se consiguiera, basándonos en el perfecto conocimiento que hoy tenemos de su cristalografía, utilizando semillas y creciendo fibras de diámetros pequeños (ausencia de convección), podrían encontrarse fases ordenadas a lo largo de dimensiones del orden del milímetro. La longitud de onda de corte es de aprox. 1.7 μm para el eutéctico laminar $CaSZ-CaZrO_3$, magnitud esta última suficiente para guiado monomodo en la tercera ventana de comunicaciones ópticas, lo que permite su uso potencial en dispositivos de amplificación en este sector. Notar que las dimensiones de las láminas o fibras (tabla I) están en torno o algo mayor que la micra, dimensiones habituales en solidificación de sistemas eutécticos sin necesidad de utilizar velocidades de crecimiento tan altas que perturben el crecimiento acoplado.

Esta capacidad de guiado fomentó una investigación a fondo tanto de la posibilidad de dopar el compuesto con iones luminiscentes (Er^{3+} como representante de las tierras raras o Cr^{3+} , ion 3d), su distribución entre las fases, su influencia en las condiciones de crecimiento estable; como las propiedades luminiscentes del compuesto dopado y las de guiado. Orera y otros [69] demostraron experimentalmente que barritas solidificadas direccionalmente mediante LHPG (o LFZ) muestran guiado eficiente a lo largo de la matriz de $CaSZ$ en 980 nm y 545 nm, longitudes de onda de excitación y luminiscencia por up-conversion respectivamente de Er^{3+} .

La optimización de un sistema así, admitiendo las limitaciones dimensionales, podría requerir un dopaje selectivo, puesto que como se estudia más adelante, el Er^{3+} es admitido como dopante tanto en la fase que guía ($CaSZ$) como en $CaZrO_3$, ocasionando esta última posibles pérdidas del bombeo o de parte de la luminiscencia. Por su similitud química todas las tierras raras se comportarán de forma similar, y por otro lado el Er^{3+} es insustituible en los amplificadores de fibra óptica, de modo que para poder dopar selectivamente debemos buscar sistemas en los que la microestructura sea adecuada y además el dopante se ubique muy mayoritariamente en la fase que guía, que actuaría de amplificador, o bien viceversa, cuando lo que interese sea desacoplar el guiado de la amplificación. Esto puede conseguirse con los sistemas de $LiF-AF_2$, siendo A un alcalino-térreo, o $LiF-LaF_3$, por ejemplo. Es sabido que los iones de tierras raras no se introducen fácilmente en la matriz de LiF , de estructura del $NaCl$ y pequeño parámetro de red (4.017 Å) [70], mientras que sí son admitidos en los fluoruros de

alcalino térreos de catión más grande y muy bien en LaF_3 . Los índices de refracción de CaF_2 , BaF_2 y LaF_3 son mayores que el de LiF , mientras que el de MgF_2 es menor, y SrF_2 muy parecido al LiF . (ver la tabla II) Además, algunos fluoruros de alcalino térreo forman disoluciones sólidas entre sí ($\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{F}_2$; $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{F}_2$), con lo que podremos modular en índice de refracción de esta fase hasta el valor deseado para conseguir mayor o menor contraste de índice, modificar los coeficientes de expansión térmica o bien inhibir la formación de fases birrefringentes como MgF_2 . Estas características abren un abanico grande de posibilidades, cuya limitación más fuerte la constituye las dimensiones de los granos eutécticos, típicamente de dimensiones submilimétricas, y donde la estabilidad del crecimiento ha de ser controlada con precisión.

Entre los sistemas de fibra que muestran guiado bajo observación al microscopio óptico se encuentra el eutéctico MgO-CaF_2 , ver la figura 7. El guiado a lo largo de MgO despolariza la luz incidente, cambiando la polarización a la salida de la luz que atraviesa las fibras de MgO . Se podría conseguir una pantalla de $40.000 \text{ pixels/mm}^2$, capaz de trasladar una imagen en una superficie de la misma a la superficie opuesta sin distorsión cuando las fibras son paralelas (faceplates). [26].

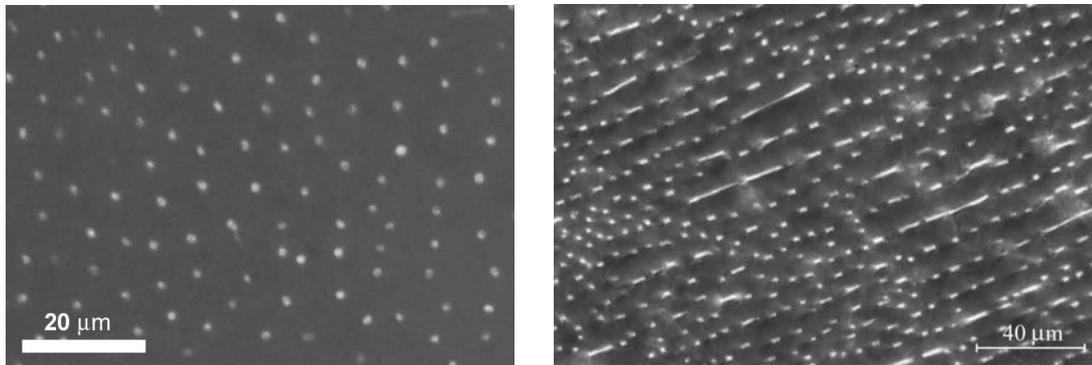


Figura 7: Microfotografías por transmisión de una lámina de $\text{CaF}_2\text{-MgO}$ tomadas entre polarizadores cruzados. Izda.: perpendicular a las fibras de MgO . Se observa como el guiado en las láminas cambia la polarización.

5.2. Eutécticos solidificados direccionalmente como sistemas luminiscentes.

Como sistemas luminiscentes, sus propiedades van más allá de la mera suma de las propiedades de sus componentes. Esto se debe por un lado a la dimensión micrométrica y submicrométrica del interespaciado y/o a su periodicidad, que afecta tanto a la propagación de la luz como a la probabilidad de emisión radiativa, si bien, no se esperan efectos de

confinamiento electrónicos o fonónicos en las dimensiones de las fases habitualmente encontradas. Por otro lado, la distribución de los elementos luminiscentes entre los componentes del cristal eutéctico viene determinada por los respectivos coeficientes de partición relativos durante el crecimiento. En tercer lugar, el crecimiento simultáneo de ambas fases a altas temperaturas puede conllevar algo de disolución de una fase en otra y acumulación de tensiones termoelásticas, factores ambos que modifican las distancias interatómicas en cada componente respecto del cristal aislado de forma homogénea o inhomogénea, y con ello modificación de la luminiscencia. Algunos otros efectos han sido también observados, como transferencia radiativa entre iones de una matriz a otra, o disminución en la difusión de luz por comparación con materiales granulares con la consiguiente mejora en la eficiencia de iluminación [71].

Veamos primero el comportamiento del eutéctico CaSZ-CaZrO₃ dopado con Er₂O₃. Microanálisis por microsonda muestran que añadiendo Er₂O₃ a la mezcla eutéctica (de 0.5 a 2 mol%), el ion Er³⁺ se introduce en ambas matrices, con preferencia por CaSZ, con un factor entre 3.3 y 4 mayor (en at/cm³). [72,73] Como catión sustitucional, en la estructura perovskita de CaZrO₃ se coloca en el sitio de Ca²⁺, con coordinación alta, radio iónico grande, y sin centro de inversión. Por lo tanto muestra probabilidades de absorción altas (transiciones dipolares eléctricas). Dentro de la matriz cúbica de CaSZ, estructura de la fluorita, el sitio disponible es el sitio de catión con coordinación 8, con simetría de inversión, pero dentro de una matriz altamente defectiva, con muchas vacantes de oxígeno y por ello capaz de acomodar por distorsión local muchos dopantes. Además, es conocido que los iones de tierras raras, sobre todo los más pequeños, estabilizan la fase cúbica de la circona formando disolución sólida hasta concentraciones altas de tierra rara [74]. Esto explica la localización preferente del Er³⁺ en la matriz defectiva de CaSZ.

En la figura 8 se muestra la estructura de niveles del Er³⁺ correspondiente a configuración f¹¹ y hasta el nivel ²H_{11/2} (absorción intensa en el verde) para los dos compuestos. Sobre ellos se indican los máximos de absorción a RT, los tiempos de vida radiativos (determinados a partir de la teoría de Judd-Ofelt) y entre paréntesis los medidos experimentalmente para varios niveles. El cociente $\tau_{\text{exp}}/\tau_{\text{rad}} = \eta$, nos da la eficiencia cuántica de la transición, que mide la proporción de desexcitación radiativa tras la población de ese nivel emisor. Puede observarse que las transiciones son más permitidas en CaZrO₃ que en CaSZ (mayores Ω_k y menor τ_R), causadas por la ausencia de simetría de inversión en el sitio de Ca²⁺ en la perovskita ortorrómbica. Además se ha comprobado que el Er³⁺ se coloca sólo

en un tipo de sitio en esta matriz. El espectro de absorción del material eutéctico, medido a lo largo de la dirección de crecimiento para minimizar la difusión de luz, puede cuantificarse con una suma ponderada a la concentración de Er^{3+} dentro de cada matriz, de las absorciones en cada una de ellas. Por el contrario, las luminiscencias no son tan simples. En particular, excitando en el nivel $^2\text{H}_{11/2}$, la luminiscencia en el $1.5 \mu\text{m}$ del nivel $^4\text{I}_{13/2}$ en el eutéctico es

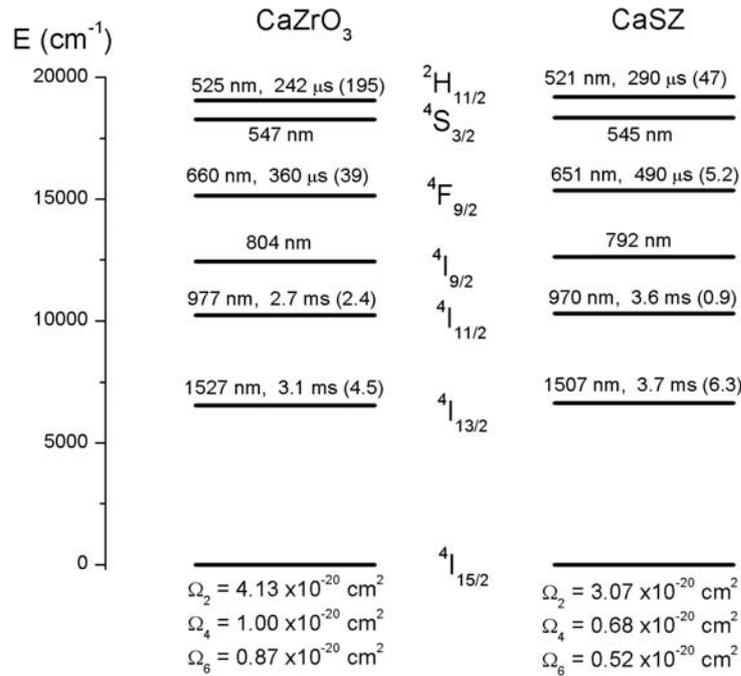


Figura 8. Diagrama de niveles del Er^{3+} correspondiente a configuración f^1 y hasta el nivel $^2\text{H}_{11/2}$. Sobre ellos se indican los máximos de absorción a RT, los tiempos de vida radiativos y entre paréntesis los medidos experimentalmente. Debajo se dan los parámetros de Judd-Ofelt ([72]).

prácticamente coincidente con la luminiscencia de CaSZ, mientras que la luminiscencia en 980 nm ($^4\text{I}_{11/2} - ^4\text{I}_{15/2}$) excitando en el nivel $^4\text{F}_{9/2}$ (rojo), coincide con la de CaZrO₃. La razón se encuentra en las diferentes eficiencias cuánticas que se recogen en el esquema. Para CaSZ todas las transiciones, salvo la luminiscencia en $1.5 \mu\text{m}$, son fundamentalmente no radiativas (NR) (y en este caso además multifonónicas ya que la concentración de dopante seleccionada para este estudio es baja y no hay transferencia de energía entre iones contiguos), de modo que casi cualquier excitación acaba poblando muy eficientemente el nivel $^4\text{I}_{13/2}$, cuya desexcitación en $1.5 \mu\text{m}$ tiene una fuerte componente radiativa. Los niveles del CaZrO₃ entre el $^4\text{F}_{9/2}$ y el $^4\text{I}_{9/2}$ desexcitan NR a éste último que tiene una eficiencia cuántica grande y se

desexcita radiativamente. Las mayores eficiencias cuánticas en CaZrO_3 que en CaSZ son consecuencia de sus mayores probabilidades de transición dipolares eléctricas y de su menor acoplamiento electrón-fonón para la relajación no radiativa [72, 73].

El aspecto más relevante del eutéctico dopado es la posibilidad de sintonizar en la luminiscencia que nos interese (con mayor ensanchamiento inhomogéneo para CaSZ y tiempos de vida más cortos, o con líneas más estrechas y mayores tiempos de vida para CaZrO_3), seleccionando en la excitación dentro del mismo material. Añadido a esto, la mezcla contigua de dos compuestos facilita la transferencia radiativa de energía de una matriz a otra, produciendo absorciones dentro del espectro de luminiscencia de la otra que se aprecian bien en medidas de baja temperatura tanto en espectros de excitación como de luminiscencia, pero que han de estar presentes a cualquier temperatura y por ello afectan a las eficiencias observadas experimentalmente. En este caso se tratará fundamentalmente de transferencia más eficiente desde CaSZ a CaZrO_3 porque el primero tiene sus transiciones a energías ligeramente mayores que el segundo, haciendo posible la reabsorción por solapamiento de la absorción del segundo con luminiscencia del primero, y porque las bandas tienen mayor ensanchamiento inhomogéneo en el primero.

Un caso muy distinto lo constituye el Er^{3+} en $\text{YSZ-Al}_2\text{O}_3$. El Er^{3+} se disuelve solamente en una de las fases, YSZ. Como se explica en la sección 3, el eutéctico $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ tiene microestructura regular interpenetrante con interespaciados en torno a $1\ \mu\text{m}$ en un rango muy estrecho de velocidades de crecimiento, tomando configuraciones en colonias con morfología interna en fibras o láminas, de interespaciados decrecientes respectivamente. Además el contraste de índice es alto, y por ello las muestras dejan de ser translúcidas para ser blancas y prácticamente opacas debido a difusión. En la figura 9 se observan detalles de la microestructura en dos situaciones típicas: formando colonias en fibras o celdas laminares. Se trata de microestructuras ordenadas dentro de las colonias, que unido al mayor contraste de índice, deberán llevar asociada una modificación sustancial de la propagación de luz en el material, que no observamos como anisotropía macroscópicamente dada la pequeña dimensión de las colonias que constituyen el material. Y sin embargo si existen efectos de confinamiento de luz que se aprecian en los tiempos de vida. [75, 73] En la tabla III se dan los tiempos de vida a temperatura ambiente en función de la dimensión de la microestructura para 2 niveles seleccionados de Er^{3+} ($^4\text{S}_{3/2}$ y $^4\text{I}_{13/2}$), el primero dominado por relajación multifonónica y el segundo fundamentalmente radiativo con fuerte componente dipolar magnética. Se observa que la probabilidad de transición radiativa disminuye con la

disminución del tamaño de la fase circona, mientras que no hay efecto del tamaño en la componente no radiativa. Esta variación se debe a la presencia de la fase Al_2O_3 , de menor índice de refracción, en las inmediaciones del emisor (Er^{3+}). Según la regla de oro de Fermi, y como la luz emitida ha de ocupar estados disponibles para el campo electromagnético, su densidad determina la probabilidad de transición, que es fuertemente dependiente del índice de refracción. El caso extremo es la aparición de bandas prohibidas en cristales fotónicos (que sólo son posibles si el contraste de índice es mucho mayor que el que aquí nos ocupa), pero también es medible en el caso de microesferas o nanopartículas embebidas en materiales de distinto índice [76, 77, 78]. Estimando que la probabilidad de transición para el $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{5/3}$ es $\frac{1}{2}$ dipolar eléctrica y $\frac{1}{2}$ dipolar magnética, para dimensiones transversales de la fase circona tendiendo a cero de tal modo que el medio dieléctrico pudiera considerarse como un medio efectivo y teniendo en cuenta los índices de refracción y la fracción volumétrica respectiva, la variación del tiempo de vida radiativo entre un material compuesto de este tipo y un cristal de circona sería $\tau_Z / \tau_{ZA} = 0.78$. En los eutécticos se observa experimentalmente $\tau_{ZA0.6} / \tau_{ZA0.05} = 0.85$, dentro de los límites esperados. Una vía para incrementar el contraste de índice sería la disolución selectiva de la matriz y sustitución por un material de distinto índice o bien por aire (materiales porosos). Por otro lado, la consecución de materiales ordenados en dimensiones mayores sería claramente deseable para aprovechar la anisotropía del comportamiento óptico.

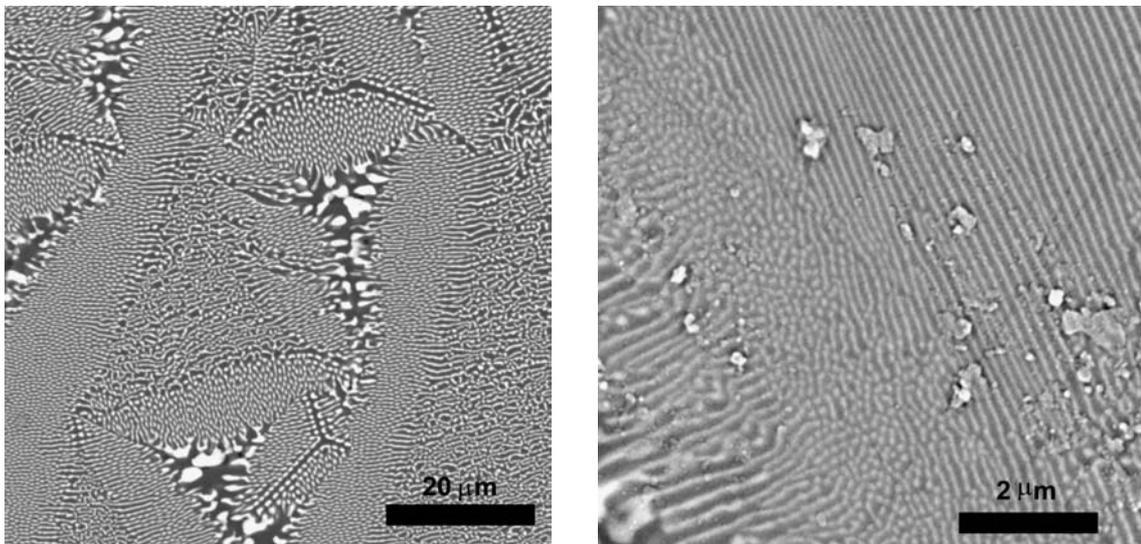


Figura 9. Microestructura de eutécticos $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}$ solidificados a distintas velocidades.

Para poder afectar a las transiciones no radiativas se requeriría una modificación sustancial bien del acoplamiento electrón-fonón (distancias interiónicas por ejemplo); o bien disminución importante de la energía de los fonones más energéticos disponibles para asistir en la relajación multifonónica (confinamiento de fonones) sólo posible en dimensiones mucho más pequeñas.

Tabla III. Vidas medias de niveles de Er³⁺ en el eutéctico ZrO₂-Al₂O₃ a RT.

Dimensión transversal de la fase circona	⁴ S _{3/2}	⁴ I _{13/2}
0.60 μm	25.0 ± 0.3 μs	3.4 ± 0.1 ms
0.36 μm	25.0 ± 0.3 μs	3.6 ± 0.1 ms
0.05 μm	25.0 ± 0.3 μs	4.0 ± 0.1 ms

Puesto que para que el tiempo de vida se vea modificado por la presencia de un dieléctrico en el exterior del luminiscente es necesario que la longitud de onda de la radiación sea del orden de $2\pi d$, donde d designa el tamaño de la partícula o fase donde se produce la luminiscencia; en eutécticos, donde d está habitualmente cercano a la micra, sólo se esperan estos efectos para luminiscencias muy en el IR. Por ejemplo, las luminiscencias de Cr³⁺ en YSZ-Al₂O₃, donde entra fundamentalmente en la matriz de Al₂O₃ con la que Cr₂O₃ forma disolución sólida, se sitúan en el rojo (aprox. 693 nm) y su vida media no está afectada. Sin embargo su frecuencia si es fuertemente dependiente de la tensión local, que debido a las tensiones termoelásticas residuales acumuladas durante el enfriamiento del material compuesto por dos fases con diferente coeficiente de expansión, es alta e inhomogénea. Esto produce ensanchamiento y desplazamiento de las líneas de emisión actuando el Cr³⁺ como un excelente sensor piezospectroscópico en Al₂O₃. [79,80,81]. Las emisiones asociadas a otros dopantes como el Er³⁺ también sufren desplazamientos con la deformación. La ventaja del Cr³⁺ es que los iones 3d son más sensibles al entorno que los iones de tierras raras, y de hecho la variación es mayor para la línea R de Cr³⁺. Además en el caso particular de la línea R se trata de una línea estrecha.

5.3. Otras aplicaciones en fotónica.

Muchos iones de tierra rara son luminiscentes, por ejemplo Pr^{3+} o Tb^{3+} , y existen numerosos compuestos eutécticos que los contienen (véanse por ejemplo los diagramas de fase de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}_3$ o LiF-RF_3 , $\text{R} = \text{lantánido}$), sin embargo, sólo se ha reportado hasta la fecha el comportamiento óptico atribuible al ordenamiento de las fases que se ha referido más arriba. Una línea de investigación que aparenta ser más fructífera es el uso de superficies de estos sistemas ordenados como soportes para capas con funcionalidad óptica que aprovechen el contraste de índice del soporte o su microestructuración, dado que para esto es suficiente una superficie microestructurada, que puede buscarse en la dirección de mayor dimensión de los cristales eutécticos. Por ejemplo, Pawlak et al. [82] han fabricado recientemente el eutéctico $\text{Tb}_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}\text{-TbScO}_3$ ordenado en fibras en el que mediante ataque superficial pueden eliminar bien la matriz o bien las fibras, formando una capa semivaciada susceptible de ser rellenada con metal con vistas a obtener estructuras metalodieléctricas ordenadas en las que aprovechar novedosas propiedades ópticas como guiado de luz por plasmones superficiales por ejemplo. También se han probado como sustratos para materiales con otras funcionalidades. [83]

La eliminación selectiva de una de las fases permite por ejemplo la generación de matrices monocristalinas altamente porosas [84], con posibilidad de infiltración con un compuesto con diferentes propiedades ópticas; o la obtención de fibras cristalinas [84, 85]. Otro ejemplo son dosímetros de radiación combinando sensibilidad a altas y bajas dosis [86]; etc. Y en general puede pensarse en la combinación de materiales con propiedades complementarias para aplicaciones variadas.

6. Macrosegregación como herramienta para conseguir microestructuras laminares, con función gradiente o piezas recubiertas.

En el proceso de solidificación, la convección en el fundido unida a los gradientes de concentración que se originan en la región vecina a la superficie sólido-líquido o a tendencia de los componentes del líquido a separarse produce una segregación macroscópica (de las dimensiones de la pieza que se está solidificando). Cuando se desean microestructuras y composiciones homogéneas es necesario evitarla. En otros casos esta segregación puede ser aprovechada para aplicaciones. Así, Yoshikawa et al. [87] observaron que en la solidificación de fibras eutécticas de $\text{YAG-Al}_2\text{O}_3$, las fibras (diámetro aproximado de 100 micras) producidas por micro-pulling-down se recubrían de una de las fases, dando lugar a una microestructura corona de YAG-núcleo de eutéctico, sin que llegaran a investigar su origen.

La resolidificación superficial de cerámicas eutécticas puede también dar lugar a estos fenómenos de recubrimiento de la capa procesada por una de las fases. Encontramos ejemplos en la figura 10 (CaSZ-CaZrO₃ e YSZ-NiO), y también ha sido observado en Al₂O₃-YAG, cuando la solidificación se ha realizado a velocidades lentas.

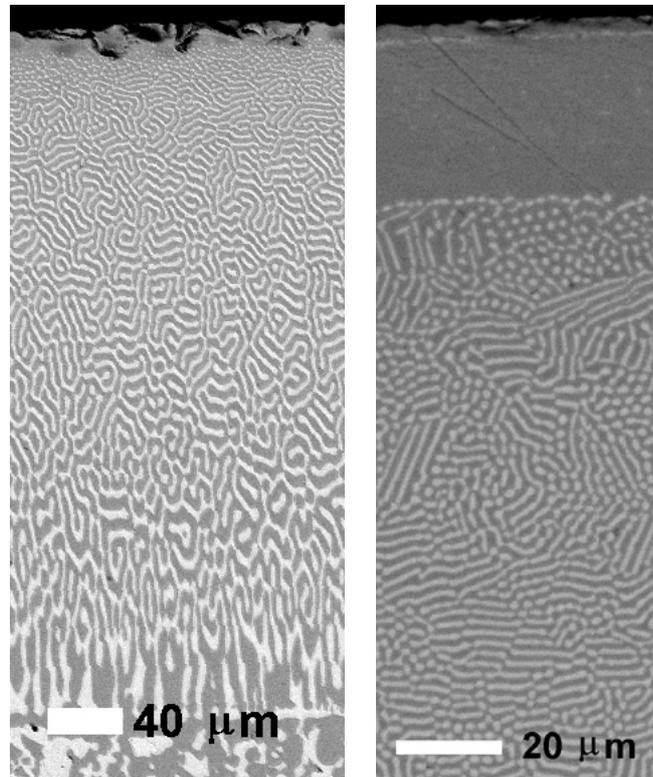


Figura 10: Micrografías SEM de secciones transversales de capas resolidificadas de los eutécticos: CaSZ-CaZrO₃ a 100 mm/h (izquierda) y región cercana a la superficie de YSZ-NiO a 60 mm/h (derecha). Se observa claramente el enriquecimiento de la superficie en la fase más oscura, CaZrO₃ y NiO respectivamente.

En el primer caso (figura 10a) se realizó sobre una cerámica de composición eutéctica, con láser de CO₂, en el segundo caso (fig 10b), deseando optimizar el proceso de segregación se resolidificó la capa superficial de una cerámica enriquecida en YSZ utilizando un láser de diodos de alta potencia. Ambos procedimientos son similares en esta aplicación. El líquido absorbe la radiación en una capa superficial delgada, y el volumen fundido se calienta mediante conducción térmica. Esta gota, contenida por tensión superficial, soporta un fuerte gradiente térmico [88] y se desplaza por la pieza a la velocidad de arrastre prefijada. Durante el tiempo en que la gota está fundida tienen lugar además de la difusión para generar la microestructura eutéctica, segregación dirigida por el empuje causado por diferencias de

densidad o por diferencias de solubilidad o bien evaporación preferencial de uno de los componentes (muy clara en el caso de NiO). Cuando las corrientes de convección son altas se produce la separación macroscópica de fases dentro del líquido y resulta un sólido con composición inhomogénea. En los dos materiales presentados en la figura 10, para velocidades suficientemente rápidas de procesamiento (500 mm/h), o lo que es lo mismo tiempos cortos de permanencia en estado fundido, se observa que los espesores de la capa segregada monofásica y la capa de composición variable disminuyen hasta cancelarse completamente.

No se han estudiado aun los mecanismos precisos que originan la segregación en estos eutécticos, aunque si está muy estudiada la segregación por convección en lingotes de fundición. Aunque falta experimentación para poder proponer un modelo, su observación experimental y posibilidad de control parcial permiten idear aplicaciones. Un ejemplo sería la resolidificación superficial para sellar superficies, cuyas propiedades de resistencia a la abrasión y a flexión son mejores cuando la capa es microestructurada (eutécticos). En el caso de que uno de los componentes de la capa sea menos resistente al ataque químico, sería conveniente que gradualmente la composición de dicha capa fuera cambiando desde el interior al exterior hasta terminar con un recubrimiento monofásico del componente más resistente al ataque químico. Asimismo, esa composición gradual permitiría acoplar mecánicamente la capa monofásica externa al compuesto binario interior que constituye el bloque cerámico. Habríamos evitado la necesidad de aplicar capas extra al recubrimiento denso y generado en un solo paso de resolidificación superficial teórico el material con función gradiente.

En el caso de fibras recubiertas, la defensa frente a un ataque químico es evidente, permaneciendo buena parte de su resistencia mecánica debido a la microestructura bifásica del interior. Pero también en el campo del guiado puede tener ventajas. Hemos visto que la existencia de un material binario interpenetrado combina las propiedades luminiscentes de los componentes, pero genera pérdidas por difusión de luz. Una fibra (o cristalito delgado) recubierto de una capa monofásica transparente actuaría de capa-guía, permitiendo transportar la luz emitida por el material compuesto al lugar en que esta sea requerida, justamente a lo largo de la capa protectora que en el caso de óxidos es un material de alto índice de refracción.

7. Conclusiones.

Los resultados aquí presentados muestran que para sacar la máxima ventaja de los eutécticos de óxidos y haluros solidificados a partir de un fundido es importante un conocimiento preciso de su microestructura y un control del método de fabricación. Hoy se conoce mucho sobre la solidificación de cerámicas eutécticas: métodos de solidificación, inestabilidades del crecimiento, cristalografía y textura de los materiales, granos eutécticos etc. Se ha analizado la microestructura de diversos eutécticos de fluoruros y óxidos atendiendo a la regularidad y el interespaciado. Se pueden conseguir estructuras con ordenamientos apropiados para diversas aplicaciones.

Los eutécticos solidificados direccionalmente presentan una conductividad iónica y difusión anisótropas. Aunque se puede controlar la densidad de intercaras, no se ha probado que éstas tengan efectos importantes en la conductividad. La conductividad máxima se obtiene en aquellas mezclas eutécticas en que ambas fases constituyentes son buenos conductores iónicos, o si no es posible, solidificando fuera de la composición eutéctica si se limita la macrosegregación. Otra característica importante de los eutécticos conductores iónicos solidificados a partir de fundido son sus buenas propiedades mecánicas y mayor estabilidad química frente a los materiales monofásicos.

En el artículo se han presentado resultados de experimentos realizados en laboratorio que muestran la capacidad de estos materiales como guías planas o mazos de fibras monocristalinas así como de su aprovechamiento como sustratos microestructurados. El tamaño de las fases es óptimo para modificar la propagación de luz visible y en el IR cercano, modificando las probabilidades de emisión radiativa de entidades luminiscentes. La longitud de onda de las luminiscencias se ve afectada por las tensiones termoelásticas acumuladas en el material en la solidificación de estos materiales multifásicos.

8. Agradecimientos.

Esta revisión ha sido posible gracias al trabajo de los últimos años del grupo de materiales procesados por láser (ICMA). Agradezco especialmente a V.M. Orera, J.I. Peña, A. Larrea, J.A. Pardo, M.A. Laguna-Bercero, P.B. Oliete y M.I. de Francisco las discusiones que hemos mantenido sobre el tema. Asimismo agradezco la financiación del Ministerio de Educación y Ciencia a través de los proyectos MAT2003-01182 y MAT2003-06085-C03-01.

9. Bibliografía.

- ¹ L.M. Hogan, R.W. Kraft and F.D. Lemkey. Eutectic Grains. Advances in Materials Research vol. 5, p. 83-216 Ed. H. Herman (1971) Wiley Intescience.
- ² J. Llorca and V.M. Orera. Directionally solidified eutectic ceramic oxides. Progress in materials science 51 (2006) 711-810.
- ³ L. Mazerolles, D. Michel, M.J. Hýtch. Microstructure and interfaces in directionally solidified oxide-oxide eutectics. J. Europ. Ceram. Soc. 25 (2005) 1389-1395.
- ⁴ J. Echigoya, Structure of Interfaces in Directionally solidified oxide eutectic systems. J. Europ. Ceram. Soc. 25 (2005) 1381-87.
- ⁵ E.C. Dickey, C.S. Fazer, R.R.Watkins and C.R. Hubbard. Residual stresses in high-temperature ceramic eutectics. J. Europ. Ceram. Soc. 19 (1999) 2503-2509.
- ⁶ U. Hetch et al., Multiphase solidification in multicomponent alloys. Mat. Sci. Eng. R. 46 (2004) 1-49.
- ⁷ R.L. Ashbrook. Directionally solidified eutectic ceramics. J. Am. Ceram. Soc. 60 (1977) 428-35.
- ⁸ V.S. Stubican and R.C. Bradt. eutectic Solidification in ceramic systems. Ann. Rev. Mater. Sci. 11 (1981) 267-297.
- ⁹ A. Revcolevschi, G. Dhalenne, D. Michel., Interfaces in Directionally Solidified Oxide-Oxide Eutectics. Mater. Sci. Forum. 29 (1988) 173-198.
- ¹⁰ Y. Waku, N. Nakagawa, T. Wakamonto, H. Ohtsubo, K. Shimizu, Y. Kohtoku. A ductile ceramic eutectic composite with high strength at 1,873 K. Nature 389 (1997) 49-52.
- ¹¹ A. Sayir, S.C. Farmer, P.O Dickerson, A.M. Yun. High temperature mechanical properties of Al₂O₃/ZrO₂(Y₂O₃) fibers. Mat. Res. Soc. Sympo. Proc. 365 (1993) 21-27.
- ¹² R. Mah, T.A. Parthasarathy, L.E. Matson. Ceram. Eng. Sci. Proc. Processing and Mechanical Properties of Al₂O₃/Y₃Al₅O₁₂ (YAG) eutectic composite. 11 (1990) 1617- 1627.
- ¹³ J.Y. Pastor, P. Poza, J. LLorca, J.I. Peña, R.I. Merino, V.M. Orera. Mechanical properties of directionally solidified Al₂O₃-ZrO₂(Y₂O₃) Eutectics. Materials Science and Engineering A308 (2001) 241-249
- ¹⁴ V.A. Borodin, M.Yu Starostin y T.N. Yalovets. Structure and related mechanical properties of shaped eutectic Al₂O₃-ZrO₂ (Y₂O₃) composites. J. Cryst. Growth 104 (1990) 148-153.

- ¹⁵ M.A. Laguna-Bercero, A. Larrea, R.I. Merino, J.I. Peña, V.M. Orera. Stability of Channeled Ni-YSZ Cermets Produced from Self-Assembled NiO-YSZ Directionally Solidified Eutectic. *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2005) 3215-17.
- ¹⁶ J.I. Peña, R.I. Merino, G.F. de la Fuente and V.M. Orera. Aligned ZrO₂(c)-CaZrO₃ eutectics grown by the laser floating zone method: electrical and optical properties. *Adv. Mater.* 8 (1996) 909-912.
- ¹⁷ F.S. Galasso. Unidirectionally solidified eutectics for optical, electronic and magnetic applications. *J. of Met.* 19 (1967) 17-21
- ¹⁸ F.S. Galasso, F.C. Douglas and J.A. Batt, Recent Studies of Eutectics for Nonstructural Applications. *J. of Metals* 22 (1970) 40-44.
- ¹⁹ S.N.Lakiza and L.M. Lopato. Stable and metastable phase relations in the system alumina-zirconia-yttria. *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1997) 893-902.
- ²⁰ W. Kurz y D.J. Fisher, *Fundamentals of Solidification*, 4th Ed., TTP, Suiza, 1998
- ²¹ A. Larrea, G.F. de la Fuente, R.I. Merino, V.M. Orera. ZrO₂-Al₂O₃ eutectic plates produced by laser zone melting. *Journal of the European Ceramic Society* 22 (2002) 191-198
- ²² M. Flemings. Our understanding of macrosegregation: past and present. *ISIJ International* 40 (2000) 833-841.
- ²³ R.I. Merino, J.I. Peña, A. Larrea, G.F. de la Fuente y V.M. Orera. Melt grown composite ceramics obtained by directional solidification: structural and functional applications. *Recent. Res. Devel. Mat. Sci.* 4 (2003) 1-24.
- ²⁴ V. Trnovcova, P.P. Fedorov, C. Barta, V. Labas, V.A. Melshina, B.P. Sobolev. Microstructure and physical properties of superionic eutectic composites of the LiF-RF₃ (R= rare earth element) system. *Solid State Ionics* 119 (1999) 173-180.
- ²⁵ A. Larrea, V. M. Orera, J. I. Peña, and R. I. Merino. Orientation relationship and interfaces in nonfaceted-nonfaceted ZrO₂(c)-CaZrO₃ lamellar eutectics. *J. Mater. Res.*, 14 (1999) 2588-2593.
- ²⁶ A. Larrea, L. Contreras, and R.I. Merino, J. Llorca y V.M. Orera. Microstructure and physical properties of CaF₂-MgO eutectics produced by the Bridgman method. *J. Mater. Res.*, 15 (2000) 1314-1319.
- ²⁷ J.I. Peña, R.I. Merino, N.R. Harlan, A. Larrea, G.F. de la Fuente, V.M. Orera. Microstructure of Y₂O₃ doped Al₂O₃-ZrO₂ eutectics grown by the laser floating zone method. *Journal of the European Ceramic Society* 22 (2002) 2595-2602

- ²⁸ B.M. Epelbaum, K. Yoshikawa, K. Shimamura, T. Fukuda, K. Suzuki and Y., Waku. Microstructure of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ eutectic fibers grown by μ -PD method. *J. Crystal. Growth* 198 (1999) 471-475.
- ²⁹ M.A. Laguna Bercero, tesis, Universidad de Zaragoza, 2005.
- ³⁰ J.Ramírez-Rico, A.R.Pinto-Gómez, J.Martínez-Fernández, A.R.de Arellano-López, P.B.Oliete, J.I.Peña, V.M.Orera. High-temperature plastic behaviour of $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ directionally solidified eutectics. *Acta Materialia* 54 (2006) 3107–3116.
- ³¹ H. Kaiden, S. D. Durbin, A. Yoshikawa, J.H. Lee, K. Sugiyama, T. Fukuda. Model for the microstructure of oxide utectics and comparison with experimental observations. *J. Alloys and Compounds* 336 (2002) 259-264.
- ³² I. Barin y G. Platzki, *Thermochemical Data of Pure Substances*, VCH, Weinheim, 1995.
- ³³ V. Trnovcova, P.P. Fedorov , C. Barta , V. Labas , V.A. Meleshina , B.P. Sobolev. Microstructure and physical properties of superionic eutectic composites of the LiF-RF_3 (R=rare earth element) system. *Solid State Ionics* 119 (1999) 173–180
- ³⁴ E.L. Courtright, J. S. Haggerty y J. Sigalovsky. Controlling microstructures in $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ - Al_2O_3 eutectic fibers. *Ceram. Eng. Proc.* 14 (1993) 671-681.
- ³⁵ J.H. Lee, A. Yoshikawa, H. Kaiden, K. Lebbou, T. Fukuda, D.H. Yoon y Y. Waku. Microstructure of Y_2O_3 doped $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ eutectic fibers grown by the micro-pulling-down method. *J. Cryst. Growth.* 231 (2001) 179-185.
- ³⁶ J. Echigoya, Y. Takabayashi, H. Suto y M. Ishigame. Structure and crystallography of directionally solidified Al_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3 eutectic by the floating zone melting method. *J. Mater. Sci. Lett.* 5 (1986) 150- 152.
- ³⁷ J.I. Peña. R.I. Merino, N.R. Harlan, A. Larrea, G.F. de la Fuente y V.M. Orera. Microsturcture of Y_2O_3 doped Al_2O_3 - ZrO_2 eutectics grown by the laser floating zone method. *J. Europ. Ceram. Soc.* 22 (2002) 2595-2602.
- ³⁸ F. Schmid y D. Viechnicki. Oriented eutectic microstructures in the system $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$. *J. Mater. Sci.* 5 (1970) 470-473.
- ³⁹ I. de Francisco, tesis, Universidad de Zaragoza (2005).
- ⁴⁰ J.A. Pardo, J.I. Peña, R.I. Merino, R. Cases, A. Larrea, V.M. Orera. Spectroscopic properties of Er^{3+} and Nd^{3+} doped glasses with the $0.8\text{CaSiO}_3-0.2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ eutectic composition. *Journal of Non-Crystalline Solids* 298 (2002) 23–31

- ⁴¹ S. Araki, M. Yoshimura. Fabrication of transparent ceramics through melt solidification of near eutectic composition in $\text{HfO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-GdAlO}_3$ system. *J. Europ. Ceram. Soc.* 26 (2006) 3295-3299
- ⁴² A. Rosenflanz, M. Frey, B. Enders, T. Anderson, E. Richards y C. Schardt. Bulk glasses and ultrahard nanoceramics based on alumina and rare-earth oxides. *Nature* 430 (2004) 761-764.
- ⁴³ J.B. Wagner, Jr. Composite Solid Ion Conductors. En *High Conductivity Solid Ionic Conductors, Recent Trends and Applications*, (1989) Ed. T. Takahashi, World Scientific, Singapore.
- ⁴⁴ N. Sata, K. Eberman, K. Eberl and J. Maier. Mesoscopic fast ion conduction in nanometre-scale planar heterostructures. *Nature* 408, (2000) 946-949.
- ⁴⁵ E. Hartmann, V.V. Peller and G.I. Rogalski. The electrical conductivity of fluoride eutectic composites. *Solid State Ionics* 28 (1988) 1098-1101.
- ⁴⁶ E. Hartmann, V.V. Peller and G.I. Rogalski. Electrical conductivity of alkali halide eutectic composites. *Solid State Ionics* 37 (1990) 123-124.
- ⁴⁷ V. Trnovcova, P.P. Fedorov, I.I. Buchinskaya, B.P. Sobolev. Ionic Conductivity of the $\text{PbF}_2\text{+NaF}$ eutectic composite and PbF_2 single crystals doped with alkali fluorides. *Inorg. Mater* 32 (1996) 110-1107.
- ⁴⁸ V. Trnovcova, P.P. Fedorov, I.I. Buchinskaya, V. Smatko, F. Hanic. Fast ionic conductivity of $\text{PbF}_2\text{:MF}_2$ (M=Mg, Ba, Cd) and $\text{PbF}_3\text{:ScF}_3$ single crystals and composites. *Solid State Ionics* 119 (1999) 181-189
- ⁴⁹ V. Trnovcova, M. Yu. Starostin, R. Cicka, P.P. Fedorov, C. Barta, V. Labas y B.P. Sobolev. Microstructure and fast ionic conduction of inorganic fluoride and oxide eutectic composites prepared from the melt. *Solid State Ionics* 126-137 (2000) 11-17.
- ⁵⁰ N.I. Sorikin, Superionic transport in fluoride composites and glasses. *Russian Journal of Electrochemistry* 40 (2004) 569-557.
- ⁵¹ A. Chandra, A. Spangenberg and J. Maier. Electrical Conductivity Studies of AgCl:KCl (RbCl , CsCl) composites and a novel method of obtaining highly porous materials. *J. Electroceramics* 3 (1999) 47-52.
- ⁵² X. Guo and R. Waser. Electrical properties of the grain boundaries of oxygen ion conductors: acceptor-doped zirconia and ceria. *Progress in Mat Sci.* 51 (2006) 151-210.

- ⁵³ F. Boule'h, L.aurent Dessemond, E. Djurado. Dopant size effect on structural and transport properties of nanometric and single-phased TZP. *Solid State Ionics* 154–155 (2002) 143–150
- ⁵⁴ I. Kosacki, C.M. Rouleau, P.F. Becher, J. Bentley and D.H. Lowndes. Nanoscale effects on the ionic conductivity in highly textured YSZ thin films. *Solid State Ionics* 176 (2005) 1319-1326.
- ⁵⁵ R.I. Merino, V.M. Orera, G.F. de la Fuente y J.I. Peña. Conductivity and microstructure of LFZ produced ZrO_2 -CaO eutectics. *Proceedings of Electroceramics V, International Conference on Electronic Ceramics and Applications*, p. 131-134. Aveiro (Portugal) 1996.
- ⁵⁶ R.I. Merino, J.I. Peña, V.M. Orera, G.F. de la Fuente. Conductivity anisotropy in directionally solidified $CaZrO_3$ -CaSZ and MgO-MgSZ eutectics. *Solid State Ionics* 100 (1997) 313 -318
- ⁵⁷ R. Cicka, V. Trnovcová and M. Yu. Starostin. Electrical properties of alumina-zirconia eutectic composites. *Solid State Ionics* 140 (2002) 425-429.
- ⁵⁸ I. García, J.I. Peña, R.I. Merino, G.F. de la Fuente y V.M: Orera. Crecimiento de fibras $ZrO_2(Y_2O_3)$ - Al_2O_3 eutécticas mediante la técnica de fusión zonal inducida por láser. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 37 (1998) 256-259.
- ⁵⁹ R.I. Merino, J.I. Peña, A. Larrea, G.F. de la Fuente y V.M. Orera. Melt grown composite ceramics obtained by directional solidification: structural and functional applications. *Recent. Res. Devel. Mat. Sci.* 4 (2003) 1-24.
- ⁶⁰ I. de Francisco. Tesis. Universidad de Zaragoza, 2005.
- ⁶¹ W.J. Minford, R.C. Bradt and V.S. Stubican. Crystallography and Microstructure of Directionally Solidified Oxide Eutectics. *J. Am. Ceram. Soc.* 62 (1979) 154-157.
- ⁶² J. Müller, K.D. Kreuer, J. Maier, S. Matsuo y M. Ishigame. A conductivity and thermal gravimetric analysis of a Y-doped $SrZrO_3$ single crystal. *Solid State Ionics* 97 (1997) 421-427.
- ⁶³ M.A. Laguna-Bercero, A. Larrea, J.I. Peña, R.I. Merino, V.M. Orera. Structured porous Ni- and Co-YSZ cermets fabricated from directionally solidified eutectic composites. *J. Europ. Ceram. Soc.* 25 (2005) 1455–1462
- ⁶⁴ C. Casas. Memoria del proyecto fin de Carrera. 2002 CPS Ingenieros, Universidad de Zaragoza.

- ⁶⁵ R.I. Merino, J.I. Peña, M.A. Laguna-Bercero, A. Larrea, V.M. Orera. Directionally solidified calcia stabilised zirconia–nickel oxide plates in anode supported solid oxide fuel cells. *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 1349–1353
- ⁶⁶ M. A. Laguna-Bercero, A Larrea, R. I. Merino, J. I. Peña, y V. M. Orera. Stability of Channeled Ni–YSZ Cermets Produced from Self-Assembled NiO–YSZ Directionally Solidified Eutectics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 88 (2005) 3215–3217
- ⁶⁷ B. Bonvalot-Dubois, G. Dhalenne, J. Berthon, A. Revcolevschi, R.A. Rapp. Reduction of NiO platelets in a NiO/ZrO₂(CaO) directional composite. *J. Am. Ceram. Soc.* 71 (1988) 296-301.
- ⁶⁸ V.M. Orera, R.I. Merino, J.A. Pardo, A. Larrea, G. F. De la Fuente, L. Contreras y J. I. Peña. Oxide Eutectics: Role of the interfaces in the material properties. *Acta Physica Slovaca* 50 (2000) 549-557.
- ⁶⁹ V. M. Orera J. I. Peña, R. I. Merino, J.A. Lázaro, J.A. Vallés y M.A. Rebolledo. Prospects of new planar optical waveguides based on eutectic microcomposites of insulating crystals: The ZrO₂-CaZrO₃ erbium doped system. *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 2746- 2748.
- ⁷⁰ Properties of Crystals and Glasses, W.J. Tzupf, M.E. Thomas and T.J. Harris, Chap. 13 in *Handbook of Optics. Devices, measurements and properties.* 2nd edition, editor M. Bass, Mc. Graw-Hill Inc. 1995.
- ⁷¹ T. Ishikawa, S. Sakata y A. Mitani. Durable, ultraluminous structure for incandescent high power white LED. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 3 (2006) 144-149.
- ⁷² R. I. Merino, J. A. Pardo, J. I. Peña, G. F. de la Fuente, A. Larrea, and V. M. Orera. Luminescence properties of ZrO₂-CaO eutectic crystals with ordered lamellar microstructure activated with Er³⁺ ions. *Phys. Rev. B* 56 (1997) 10 907-10915
- ⁷³ J.A. Pardo, 2001, tesis doctoral, Universidad de Zaragoza.
- ⁷⁴ C. Pascual y P. Durán. Phase equilibria and ordering in the erbia-zirconia system. *J. of Materials Science* 16 (1981) 3067-3076.
- ⁷⁵ R. I. Merino, J. A. Pardo, J. I. Peña, and V. M. Orera. Microstructure-size dependence of the 1.520 μm Er³⁺ luminescence lifetime in Al₂O₃-ZrO₂ eutectic melt growth composites. *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 589-591
- ⁷⁶ R.S. Meltzer, S.P. Feofilow, B. Tissue y H.B. Yuan. Dependence of fluorescence lifetimes of Y₂O₃: Eu³⁺ nanoparticles on the surrounding medium. *Phys. Rev. B* 60 (1999) R14012-R14015.

- ⁷⁷ H. Schniepp y V. Sandoghdar. Spontaneous emission of europium ions embedded in dielectric nanospheres. *Physical Review Letters* 89 (2002) 257403.
- ⁷⁸ B. Li, J. Zhou, R. Zong, M. Fu, L. Li y Q. Li Strong Suppression and Enhancement of Photoluminescence in $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{+2}$ Inverse Opal Photonic Crystals. *J. Am. Ceram. Soc.*, 89 (2006) 2308–2310
- ⁷⁹ J. A. Pardo, R. I. Merino, V. M. Orera, J. I. Peña, C. González, J. Y. Pastor, y J. LLorca. Piezospectroscopic Study of Residual Stresses in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ Directionally Solidified Eutectics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 (2000) 2745–52
- ⁸⁰ V.M. Orera, R. Cemborain, R.I. Merino, J.I. Peña, A. Larrea. Piezo-spectroscopy at low temperatures: residual stresses in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ eutectics measured from 77 to 350 K *Acta Materialia* 50 (2002) 4677–4686
- ⁸¹ J. He y D.R. Clarke. Determination of the piezospectroscopic coefficients for chromium-doped sapphire. *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 1347-1353.
- ⁸² D.A. Pawlak, K. Kolodziejak, S. Turczynski, J. Kisielewski, K. Rozniatowski, R. Diduszko, J. Kaczkan y M. Malinowski. Self-organized, rodlike, micrometer-scale microstructure of $\text{Tb}_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}\text{--TbScO}_3:\text{Pr}$ eutectic. *Chem. Mater* 18 (2006) 2450-2457.
- ⁸³ J. Santiso, V. Laukhin, M. Doudkowsky, G. Garcia, A. Figueras, L.A. Angurel, R.I. Merino, J.I. Peña, M.L. Sanjuán and V.M. Orera. A New approach to obtain strip-structured biepitaxial $\text{Yba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ films by using Ca-stabilized zirconia- CaZrO_3 eutectic substrates. *Adv. Mater* 12 (2000) 116-119.
- ⁸⁴ V.M. Orera, A. Larrea, R.I. Merino, M.A. Rebolledo, J.A. Vallés, R. Gotor y J.I. Peña. Novel photonic materials made from ionic eutectic compounds. *Acta Physica Slovaca* 55 (2005) 261-269.
- ⁸⁵ V.M. Orera and A. Larrea. NaCl assisted growth of micrometer-wide long single crystalline fluoride fibres. *Optical Materials* 27 (2005) 1726-1729.
- ⁸⁶ A. Chouiyakh, F. Gimeno, J.I. Peña, L. Contreras, V.M. Orera. Thermoluminescence properties of $\text{CaF}_2\text{--LiF}:\text{Mn}$ eutectic melt grown composites. *Phys. Chem. News* 13 (2003) 139-143.
- ⁸⁷ A. Yoshikawa, B.M. Epelbaum, K. Hasegawa, S.D. Durbin and T. Fukuda. Microstructures in oxide eutectic fibers grown by a modified micro-pulling-down method. *J. Cryst. Growth* 205 (1999) 305-316.

⁸⁸ J.F. Li, L. Li y F.H. Stott. A three-dimensional numerical model for a convection-diffusion phase change process during laser melting of ceramic materials. *Int. J. of Heat and Mass Transfer* 47 (2004) 5523-5539