

# Microestructura, composición y magnitudes de transporte en cerámicas superconductoras basadas en el bismuto y texturas por fusión

O. CABEZA, F. MIGUÉLEZ, O. BARCA, F. AVECILLA, G. DOMARCO\* Y F. VIDAL\*

Dto. de Física, Fac. de Ciencias, Univ. de A Coruña, 15071 A Coruña

\* Dirección permanente: LAFIMAS, FAC de Física, Univ. de Santiago. 15706. Santiago de Compostela

Presentamos un análisis comparativo de la microestructura, composición y magnitudes de transporte (resistividad y corrientes críticas) en diversas muestras superconductoras cerámicas de los compuestos Bi(2212) y BiPb(2223). Estos compuestos se han sintetizado usando el método de matriz polimérica descrito recientemente. Posteriormente, las muestras han sido sometidas a diferentes tratamientos térmicos sencillos para tratar de texturarlas. Primeramente, buscamos qué tratamiento térmico es el óptimo para incrementar las corrientes críticas en estos materiales. Además, intentamos esclarecer la influencia de cada tratamiento térmico sufrido por las muestras sobre las distintas propiedades estudiadas, interrelacionando las mismas entre sí.

*Palabras Clave:* Fundido-texturado, Bi(2212), BiPb(2223), microestructura, magnitudes de transporte.

## Microstructure, composition and transport magnitudes in melt-textured Bi-based superconducting ceramics

We present a comparative analysis of the microstructure, composition and transport magnitudes (resistivity and critical currents) in some ceramic superconducting samples of Bi(2212) and BiPb(2223). These compounds have been synthesized by using the polymer solution synthesis method recently described. First, we look for the best thermal treatment to increase the critical currents in these materials. Also, we try to understand the influence of each thermal treatment suffered by the samples on the different properties studied, making interrelations among them.

*Keywords:* Melt-textured, Bi(2212), BiPb(2223), microstructure, transport magnitudes.

## 1. INTRODUCCION

A lo largo de los últimos años se ha realizado un enorme esfuerzo investigador para tratar de incrementar las corrientes críticas de los superconductores cerámicos de alta temperatura. La mayor parte de dicho esfuerzo ha estado centrado en el  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (YBCO), (1) mientras que otros compuestos han recibido mucha menor atención. Así, pocos trabajos se refieren al  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  ó Bi(2212), o al  $(\text{BiPb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+d}$  ó BiPb(2223); (2-5) aunque el interés de estos compuestos para ciertas aplicaciones prácticas, como puede ser la fabricación de líneas de corriente superconductoras, es muy alto. Una condición previa para obtener corrientes críticas altas en estos compuestos es que posean un alto grado de pureza. El desarrollo de técnicas de sintetizado por vía húmeda, como la sol-gel(6), por precursores orgánicos(7) ó método de matriz polimérica(8), han mejorado notablemente la calidad de las muestras cerámicas respecto al método cerámico tradicional.(9) La ventaja de estos métodos húmedos está en la mayor disgregación molecular de los compuestos precursores, lo que hace que, por un lado, haya mayor homogeneidad en la muestra; y por otro, exista un contacto más íntimo entre los distintos componentes de la misma. Por otra parte, recientemente se ha observado que la densidad de corriente crítica,  $J_c$ , es inversamente proporcional a la

resistividad media del material entre-grano,  $\rho_{ct}$ , de tal forma que ambas magnitudes escalan para un determinado compuesto; en concreto se ha observado que esto ocurre en el YBCO(10) y el BiPb(2223)(11). Debido a que en general las muestras cerámicas poseen malas uniones entre-grano, la corriente crítica suele ser baja, limitada por la calidad de las mismas. Los tratamientos de texturado por fusión mejoran la calidad de estas uniones entre-grano, y han permitido notables avances en la fabricación de hilos superconductores basados en BiPb(2223) con alta densidad de corriente crítica (mayor de  $10^4 \text{ Acm}^{-2}$  a 77 K y en ausencia de campos magnéticos aplicados).(12) En general, los trabajos que estudian la forma de incrementar las corrientes críticas de los compuestos basados en el bismuto se limitan, o a describir una técnica concreta para texturarlos,(2-4,13) o están centradas en hilos superconductores recubiertos de plata;(5,12) no habiendo encontrado ningún trabajo que reuna y compare diferentes técnicas para texturar estos compuestos. En este trabajo presentamos un análisis comparativo de la influencia de distintos tratamientos térmicos sobre la microestructura, composición y propiedades de transporte (resistividad eléctrica y corrientes críticas) en compuestos de BiPb(2223) y Bi(2212), para tratar de dilucidar cual de ellos es más conveniente de cara a las potenciales aplicaciones prácticas de estos materiales.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.1. Síntesis de las muestras

Entre los muchos procedimientos de síntesis descritos en la literatura para preparar Bi(2212) y BiPb(2223) hemos escogido el llamado de matriz polimérica, desarrollado por A. Sotelo et al.(8). Este procedimiento permite obtener muestras con mayor temperatura crítica, mayor tamaño de grano y mayor pureza que los métodos cerámicos tradicionales, es más sencillo de realizar que otros métodos húmedos y, además, los tiempos de sintetizado son más cortos.(9) Sintetizamos 10 gr de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  y otros tantos de BiPb(2223), este último a partir de una estequiometría  $\text{Bi}_{1.85}\text{Pb}_{0.35}\text{Sr}_{1.87}\text{Ca}_{2.1}\text{Cu}_3\text{O}_y$ , que se ha revelado como la más adecuada.(8) No vamos a describir los detalles de la síntesis polimérica realizada, que se encuentran perfectamente explicados en las Refs. (8-9), tan solo decir que después de haber disuelto los acetatos metálicos correspondientes, secado la disolución, calcinado la pasta resultante, molido en un mortero de ágata, descarbonatado a 750 °C, remolido y empastillado; pusimos las pastillas de ambos compuestos a sinterizar durante 24 horas a 830 °C. Las pastillas resultantes de estos procesos serán el origen de todas las muestras que presentamos en este trabajo.

### 2.2. Tratamientos térmicos

Cada pastilla resultante de las síntesis de Bi(2212) y BiPb(2223), descrita en el apartado anterior, fue dividida en cuatro fragmentos. Cada fragmento sufrió un tratamiento térmico diferente con objeto de estudiar la influencia de los mismos sobre su microestructura, composición y propiedades de transporte. El horno tubular utilizado ha sido previamente calibrado con un termopar tipo K independiente, dicho termopar ha servido luego para controlar la temperatura del horno, manteniendo siempre su soldadura de referencia sumergida en hielo fundente. Este procedimiento de control de la temperatura nos permite conocer su valor real en el interior del horno en  $\pm 2$  °C y, al mismo tiempo, mantiene la temperatura del horno constante (independientemente de las oscilaciones térmicas ambientales durante los largos procesos de cocción). Los tratamientos sufridos por las diferentes muestras (siempre a presión atmosférica y en aire, a menos que se indique lo contrario) son los siguientes:

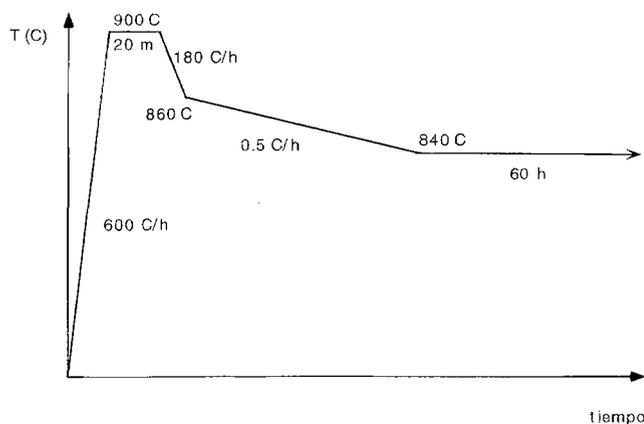


Fig. 1. Ciclo térmico sufrido por las muestras BAC1d y PAC5d, ésta última un poco modificada en las temperaturas (ver texto para detalles).

#### 2.2.1. MUESTRAS DE Bi(2212)

- BAC1a: Recocida a 855 °C durante 15 horas. Este es el tratamiento térmico estándar a que se suele someter este tipo de muestras.

- BAC1b: Sometida a 875 °C durante 20 minutos, se bajó la temperatura hasta 855 °C en una hora y se mantuvo a ésta temperatura durante 60 horas.

- BAC1c: Sometida a 900 °C durante 5 minutos, enfriada bruscamente a temperatura ambiente, y recocida a 840 °C durante 60 horas.

- BAC1d: Sometida al ciclo descrito en la Fig. 1 en una zona del horno tubular donde el gradiente de temperatura es de 10 °C/cm (aproximadamente a 15 cm de la boca del horno). Las temperaturas citadas en la Fig. 1 son las que en realidad sufre la muestra.

#### 2.2.2. MUESTRAS DE BiPb(2223)

- PAC5a: Recocida a 840 °C durante 60 horas. Este es el tratamiento térmico estándar a que se suele someter este tipo de muestras.

- PAC5b: Sometida a 900 °C durante 5 minutos, enfriada bruscamente a temperatura ambiente, y recocida a 840 °C durante 60 horas.

- PAC5c: Sometida a 905 °C durante 5 minutos, enfriada bruscamente a temperatura ambiente, y recocida a 840 °C durante 60 horas.

- PAC5d: Sometida a un ciclo similar al descrito en la Fig. 1, pero siendo las temperaturas que sufre la muestra de 890 °C, 830 °C y 810 °C (en vez de 900 °C, 860 °C y 840 °C como aparece en la figura 1), y además, el recocido final a 810 °C se hizo con paso de  $\text{O}_2$ . La muestra se encontraba igualmente a 15 cm de la boca del horno, donde el gradiente de temperatura es de 10 °C/cm. Este tratamiento térmico ha sido descrito en la Ref. (3).

### 2.3. Caracterización químico-física

A todas las muestras descritas en el subapartado anterior se les ha realizado una difracción de rayos X (XRD), y se han observado al microscopio electrónico de barrido (SEM), haciendo análisis de espectroscopía de energía dispersada (EDS) en zonas escogidas. Todos estos análisis se han realizado en los «Servicios Xerais de Apoyo a Investigación» de la Universidad de A Coruña. Además, hemos medido la resistividad eléctrica dc frente a la temperatura en todas las muestras (excepto en la muestra BAC1d, debido a su fragilidad), y también la densidad de corriente crítica dc a la temperatura del nitrógeno líquido (obviamente, sólo en aquellas muestras que eran superconductoras a esta temperatura). La resistividad eléctrica dc fue medida a 4 hilos, con contactos de laca de plata para fijar los hilos de medida, y en atmósfera inerte. La medida de la corriente crítica se hizo con campo magnético aplicado nulo, siguiendo el criterio de 1  $\mu\text{V}$ , y sin utilizar el método de pulsos de corriente para medirla (con el que se obtienen valores de  $J_c$  más altos)(10). A lo largo de dicha medida las muestras estaban sumergidas en nitrógeno líquido, lo que permite una buena disipación del calor generado en los contactos eléctricos. Para obtener la temperatura de transición superconductor de la muestra BAC1d, le hemos realizado una medida de imanación a 100 G en el magnetómetro SQUID que poseen los «Servicios Xerais de Apoyo a Investigación» de la Universidad de Santiago de Compostela.

### 3. RESULTADOS

#### 3.1. Composición química

De los difractogramas XRD realizados sobre las muestras se deduce que todas ellas están formadas por una mezcla de fases, con restos de óxidos metálicos. Así, las muestras BAC contienen mezcla de las fases Bi(2212), Bi(2223) y restos de Bi(2201). La muestra BAC1b es la que presenta mayor concentración relativa de fase Bi(2212), mientras que las muestras BAC1a y BAC1c revelan una concentración bastante elevada de la fase Bi(2223), dando lugar ambas muestras a un difractograma muy similar. Por último, la muestra BAC1d presenta picos que no se corresponden a las fases antes indicadas, quizá debido a la presencia de carbono.

Respecto a las muestras basadas en el BiPb(2223), en los difractogramas XRD se observa que la muestra PAC5a presenta una alta concentración de Bi(2212) junto al BiPb(2223), aparte de otros óxidos metálicos. En las muestras PAC5b y PAC5c la fase BiPb(2223) es mayoritaria, apareciendo casi pura. Los difractogramas de estas dos muestras son muy similares, a excepción de la altura relativa de los picos de difracción. Finalmente, el difractograma de la muestra PAC5d revela mezcla de las fases Bi(2212) y BiPb(2223), pero con mayor predominio del primero, de hecho el difractograma de esta muestra es más parecido al de la muestra BAC1b que al de las otras muestras PAC.

#### 3.2. Microestructura

La microestructura de las muestras se ha mostrado muy dependiente del tratamiento térmico al que han sido sometidas, como se puede observar en las micrografías SEM de las Figs. 2 a 9. En general, dichas micrografías fueron obtenidas del interior de las muestras, después de haberlas fracturado. Los análisis EDS fueron realizados sobre las zonas de las muestras fracturadas que consideramos más adecuadas, sin haber pulido las mismas previamente.

La muestra BAC1a (Fig. 2) presenta una estructura en placas típica del Bi(2212). Dichas placas crecen siguiendo el plano ab cristalino, y poseen unas dimensiones típicas de  $7 \times 7 \times 0.4 \mu\text{m}^3$ . No aparece ninguna orientación preferencial para las placas y no se aprecian restos de material entre ellas. El análisis EDS de las placas revela que el porcentaje atómico en las mismas es aproximadamente el que debe poseer el Bi(2212) puro. La muestra presenta muchos poros de tamaño comparable al de las placas, por lo que la conexión entre las mismas debe ser bastante pobre.

La muestra BAC1b (Fig. 3) presenta un tamaño de partícula mucho mayor que el de la muestra anterior, así las placas que lo forman tienen unas dimensiones típicas de  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$  de superficie. Además, se aprecian apilamientos de hasta 15 plaquitas, lo que hace que las placas en esta dirección tengan un espesor de hasta  $7 \mu\text{m}$  (la dimensión de los planos en la muestra anterior); este gran tamaño de las placas puede ser debido a aglomeraciones de plaquitas monocristalinas. Las placas se encuentran orientadas al azar y su estequiometría, obtenida por análisis EDS, no es la ideal para el compuesto Bi(2212), aunque no se aleja demasiado de la misma. La porosidad de esta muestra es bastante menor que la que posee la anterior y, aunque los granos también se encuentran orientados al azar, la conexión entre los mismos parece ser mayor que en el caso de la muestra BAC1a, debido básicamente al mayor tamaño y grosor de las placas que la constituyen.

La muestra BAC1c (Fig. 4) presenta un amontonamiento de placas de dimensiones típicas de  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ , estando el espacio entre las mismas relleno de material procedente de la fusión, estas dos

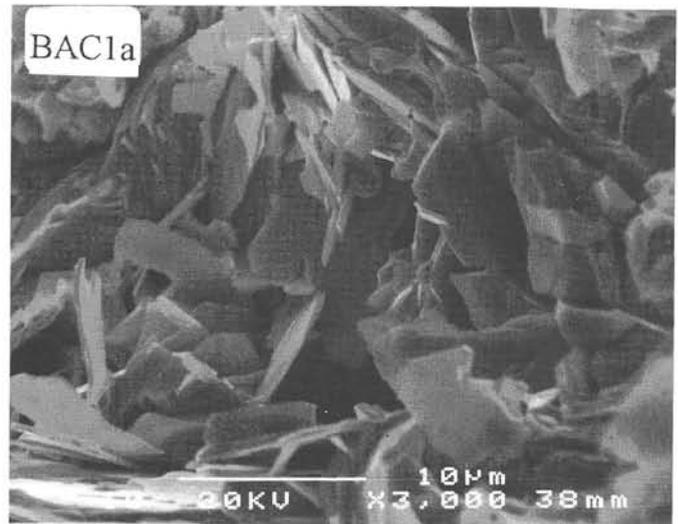


Fig. 2. Micrografía del interior de la muestra BAC1a fracturada.

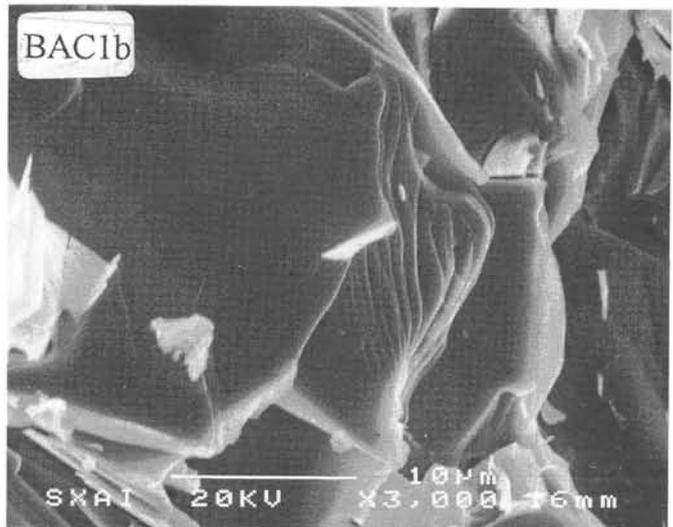


Fig. 3. Micrografía del interior de la muestra BAC1b fracturada.

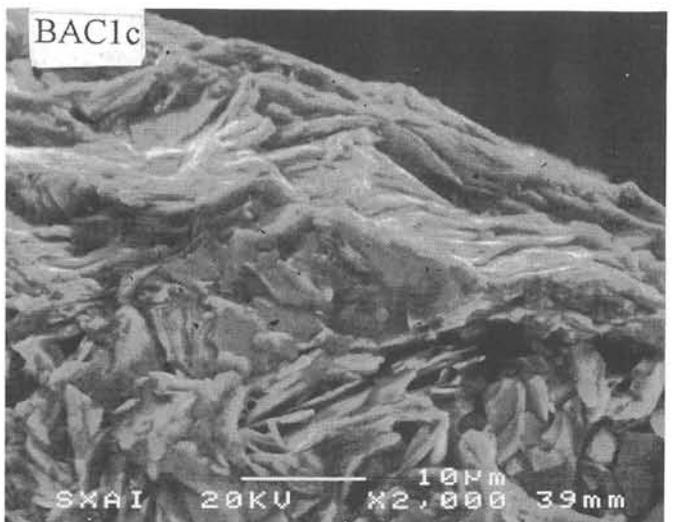


Fig. 4. Micrografía del borde interior de la muestra BAC1c fracturada.

TABLA I: MAGNITUDES CARACTERÍSTICAS DE LAS MUESTRAS OBTENIDAS A PARTIR DE LA RESISTIVIDAD ELÉCTRICA  $d_c$ . EL SIGNIFICADO DE LOS DIVERSOS PARÁMETROS VIENE DADO EN EL TEXTO

Muestra	$T_{co}(K)$	$T_{ci}(K)$	$\rho(300 K)$ ( $m\Omega cm$ )	$\rho/C_i$ ( $K/m\Omega cm$ )	$\rho_{cl}/C_i (K)$	$J_c (77 K)$ ( $A/cm^2$ )
BAC1a	78	89	40	472	17900	0,25
BAC1b	85	92	5	136	357	3,7
BAC1c	<77	<77	>160	-	-	-
BAC1d	<77	80	-	-	-	-
PAC5a	88	104	3	510	1215	4,3
PAC5b	104	109	8	55,3	143	36
PAC5c	98	109	8	55,5	158	10
PAC5d	82	87	12	43,4	215	1,0

características hacen que la porosidad sea prácticamente nula. En la Fig. 4 se observa que en una capa de  $\sim 10 \mu m$  de espesor al borde de ésta muestra se produce una orientación de las placas paralela a la superficie, sin embargo, en el interior de la muestra se ha perdido dicha orientación y las placas están compactas pero orientadas aleatoriamente. El análisis EDS realizado sobre las placas que aparecen en la micrografía, muestra que la composición de las mismas difiere bastante de la ideal.

Por último en lo que respecta al Bi(2212), la muestra BAC1d (Fig. 5a y b) presenta una microestructura totalmente distinta de la observada en las muestras anteriores. Los granos de Bi(2212) no tienen una estructura laminar, sino que presentan forma de bastoncillos cilíndricos con dimensiones típicas de hasta  $100 \mu m$  de longitud y sobre  $8 \mu m$  de diámetro, como se puede apreciar en la figura 5a, que muestra la microestructura de la superficie. Dichos bastoncillos presentan una cierta orientación respecto al gradiente de temperaturas impuesto a la muestra. También aparecen restos de otras fases pegados a los bastoncillos y en los extremos de éstos. Otro rasgo sorprendente de la microestructura de esta muestra es que, a pesar de su gran porosidad (como se puede apreciar en la Fig. 5a), su volumen global se redujo a más de la mitad después de haberlas sometido al tratamiento térmico.

En las figuras 6 a 9 se muestran micrografías SEM de las muestras basadas en el BiPb(2223), también realizadas en el interior de las muestras después de haberlas fracturado. La muestra PAC5a (figura 6) está compuesta por placas orientadas aleatoriamente, de dimensiones típicas  $20 \times 20 \times 1 \mu m^3$ , y posee una cierta porosidad.

La muestra PAC5b (figura 7) revela una microestructura mucho más compacta, con granos aglomerados cubriendo la mayor parte de los huecos, siendo las dimensiones de las placas un poco menores que las de la muestra anterior. No parece existir una orientación precisa para las placas en la matriz de la muestra, aunque en el borde de la misma parece que dichas placas tienden a alinearse con la superficie.

La figura 8 muestra la microestructura de la muestra PAC5c, en líneas generales muy similar a la anterior, aunque parece que los granos se encuentran más limpios. Esta figura muestra que las placas tienden a orientarse con la superficie de la muestra de manera más evidente que en la muestra anterior, teniendo dicha capa de placas orientadas sobre  $10 \mu m$  de espesor.

Por último, la muestra PAC5d (figura 9a y b) presenta una estructura de granos orientados en la dirección del gradiente de temperatura a que fue sometida durante el tratamiento térmico. Además, las placas tienden a apilarse con lo que el grosor de las mismas aumenta, como se aprecia en la figura 9b. El análisis EDS

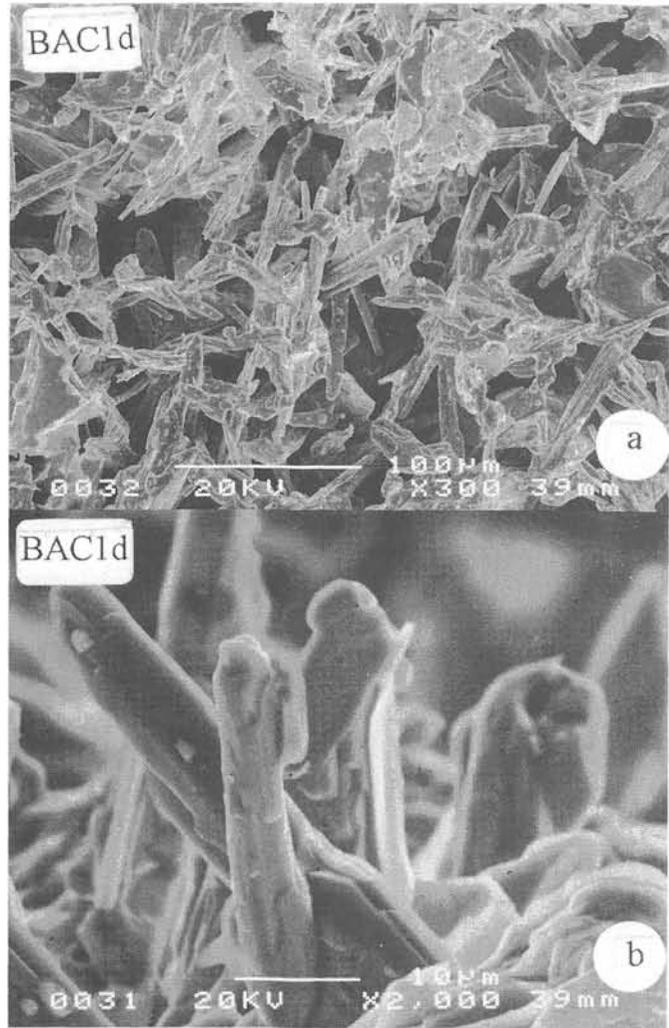


Fig. 5. Micrografías, de a) la superficie y b) el borde interior fracturado, de la muestra BAC1d.

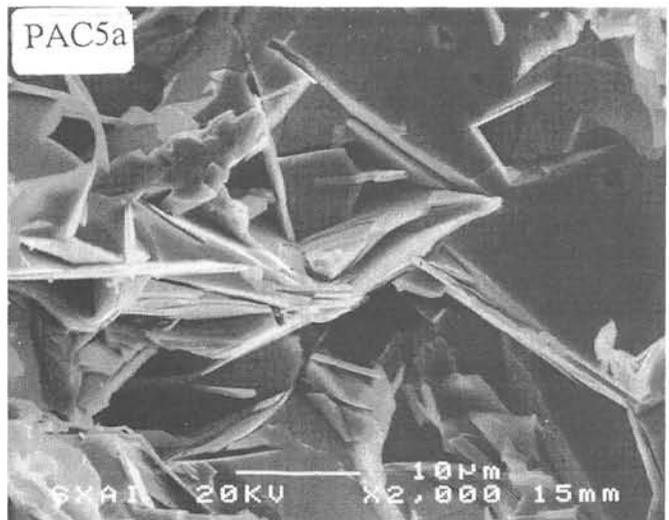


Fig. 6. Micrografía del interior de la muestra PAC5a fracturada.

de este apilamiento de granos revela un exceso de Pb y Cu, que debe situarse entre las placas apiladas; cada una de estas placas individuales posee, sin embargo, una estequiometría próxima a la del BiPb(2223). La porosidad en esta muestra es bastante alta, similar a la que posee la muestra PAC5a.

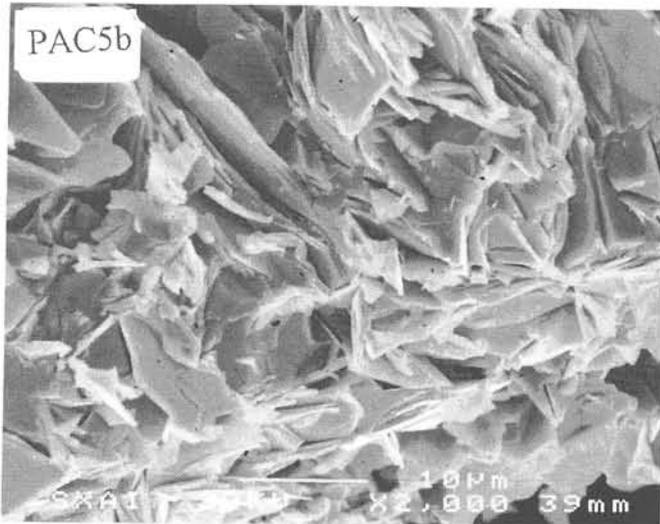


Fig. 7. Micrografía del borde interior de la muestra PAC5b fracturada.

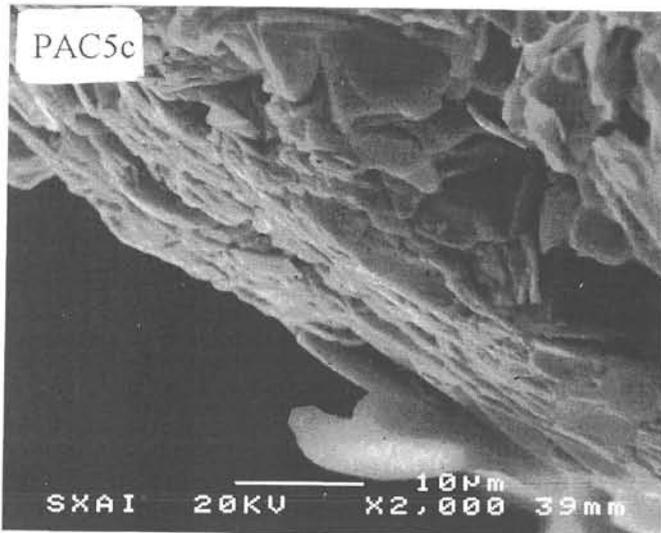


Fig. 8. Micrografía del borde interior de la muestra PAC5c fracturada.

### 3.3. Propiedades de transporte

Hemos medido la resistividad eléctrica dc,  $\rho(T)$ , de todas las muestras estudiadas (excepto de la BAC1d debido a su extrema fragilidad). Las curvas obtenidas para las muestras basadas en el Bi(2212) se presentan en la figura 10, mientras que la figura 11 se muestra la resistividad eléctrica de las muestras basadas en el BiPb(2223). A partir de la curva de resistividad hemos obtenido ciertos parámetros característicos de cada muestra, que se encuentran resumidos en la Tabla I. En dicha tabla,  $T_{co}$  es la temperatura a la cual la muestra presenta resistividad nula, y está relacionada con la transición superconductora de las uniones entre-grano;  $T_{ci}$  es la temperatura a la cual la transición presenta su punto de inflexión, que equivale a la temperatura de transición de los granos superconductores;  $\rho_{300}$  es el valor de la resistividad eléctrica a 300 K, y  $J_c$  representa la densidad de corriente crítica a la temperatura de ebullición del  $N_2$  líquido a presión atmosférica. Los otros dos parámetros que aparecen en la Tabla I,  $p/C_i$  y  $\rho_{ct}/C_i$  dan cuenta de la calidad de la muestra policristalina, y fueron introducidos por J.A. Veira et al. en la Ref. (14). Para obtener estos coeficientes, suponemos que en todos los granos de un mismo compuesto la

dependencia de la  $p$  con la temperatura coincide con aquella medida en buenos monocristales de dicho compuesto. De las medidas publicadas en la literatura, podemos considerar que la resistividad de cada grano en el estado normal es de la forma

$$\rho_{abi}(T) = C_i \cdot T \quad [1]$$

donde  $\rho_{abi}(T)$  representa la resistividad del plano ab monocristalino del compuesto  $i$ , y  $C_i$  sería una constante sólo dependiente del tipo de compuesto. Por tanto, teniendo en cuenta que  $\rho_{ab} \ll \rho_c$ , siendo  $\rho_c$  la resistividad del compuesto en la dirección  $c$ , podemos aproximar  $\rho(T)$  de cualquier muestra policristalina del compuesto  $i$  como

$$\rho_i(T) = \frac{1}{p} (\rho_{abi}(T) + \rho_{ct}) = \frac{C_i}{p} T + \frac{\rho_{ct}}{p} \quad [2]$$

donde el parámetro  $p$  tiene un carácter geométrico, y contempla tanto la reducción de la sección efectiva de la muestra, debido a su porosidad, como el no alineamiento de los granos superconductores en el plano ab, por tanto  $0 \leq p \leq 1$ , correspondiendo el 1 al caso ideal. El parámetro  $\rho_{ct}$  de la ecuación [2] representa la resistividad media de las fronteras entre-grano de la muestra, se considera independiente de la temperatura por encima de la transición. Por debajo de la transición superconductora las fronteras entre-grano se comportan como uniones Josephson tipo SNS, con lo que  $\rho_{ct}(T_{co})=0$ . Ajustando una recta a los valores de  $\rho(T)$  lejos de la transición superconductora (en nuestro caso entre 180 K y 250 K) podremos obtener los coeficientes  $p/C_i$  (igual a la inversa de la pendiente de la recta), y  $\rho_{ct}/C_i$  (que es el cociente entre el término independiente partido por la pendiente). Las rectas que aparecen en las figuras 10 y 11 son el mejor ajuste de los puntos experimentales entre 180 K y 250 K a líneas rectas. El modelo fenomenológico dado por la ecuación [2] ha dado muy buenos resultados en el análisis de las fluctuaciones del parámetro de orden superconductor, tanto a partir de la conductividad eléctrica, (14) como del coeficiente termoeléctrico (15) e, incluso, a partir de la susceptibilidad magnética (16). Además, recientemente se ha publicado que el parámetro  $\rho_{ct}$  parece ser inversamente proporcional a  $J_c$  en muestras policristalinas de YBaCuO(10) y de BiPb(2223)(11). Es importante señalar que la aproximación dada en la ecuación (2) sólo es válida en muestras cerámicas de buena calidad, donde  $\rho(T) \propto T$  lejos y por encima de la transición. Por otra parte, para comparar los valores de  $p/C_i$  y  $\rho_{ct}/C_i$  entre distintas muestras, es necesario que los granos de dichas muestras tengan la misma composición, y por tanto mismo valor de  $C_i$ ; en caso de muestras con mezclas de fases la comparación hay que realizarla con ciertas reservas.

Hemos obtenido la curva de imanación de la muestra BAC1d (representada en la figura 12), a partir de la cual obtuvimos el valor de su  $T_{ci}$  dado en la Tabla I; al no poder realizar la medida de  $\rho(T)$  de esta muestra no disponemos del resto de los valores.

El valor de  $J_c$  a 77 K obtenido en las distintas muestras no es muy alto comparado con los valores publicados para muestras cerámicas de estos compuestos (12), aunque queda en evidencia la gran dependencia de  $J_c$  con el tratamiento térmico al que es sometida una determinada muestra. Así, las muestras BAC1b y PAC5b elevan un orden de magnitud su  $J_c$  después de ser sometidas a un tratamiento de fundido superficial, respecto a las correspondientes muestras tratadas de forma estándar, la BAC1a y la PAC5a. En la Tabla I se observa como a mayor valor de  $\rho_{ct}/C_i$  menor valor de  $J_c$ , como cabría esperar. Hay que tener en cuenta que el escalamiento entre  $\rho_{ct}$  y  $J_c(77K)$  depende de la distancia en temperaturas

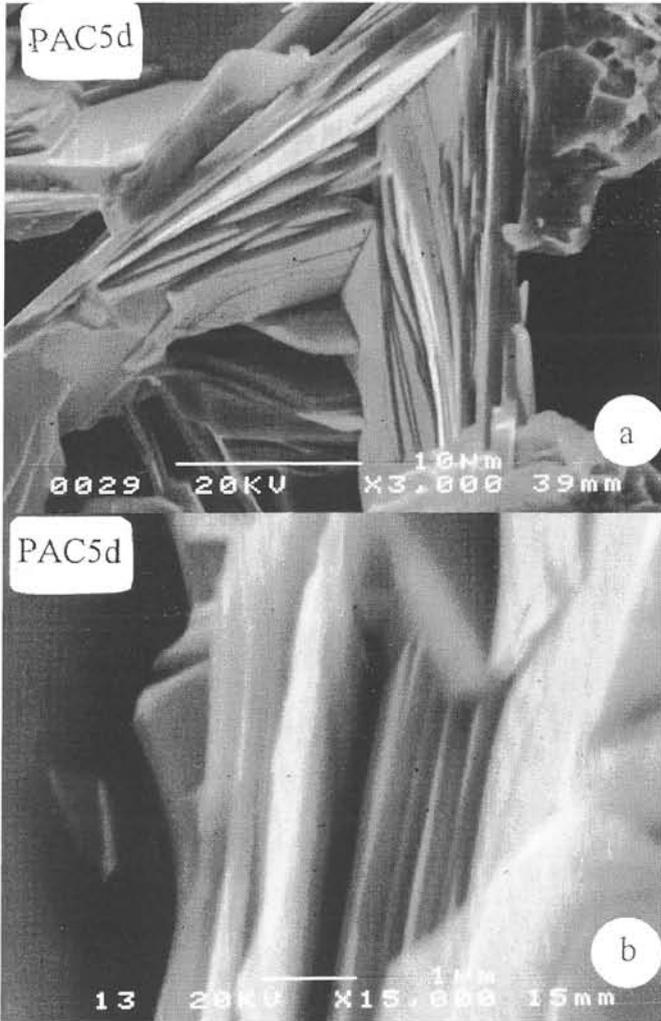


Fig. 9. Micrografías del interior de la muestra PAC5d fracturada.

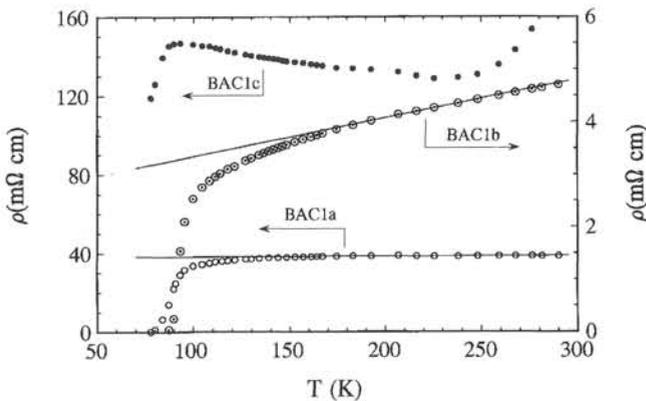


Fig. 10. Resistividad eléctrica frente a la temperatura para las muestras basadas en el Bi(2212). Las líneas son el mejor ajuste de los datos experimentales en la zona normal (entre 180 K y 250 K) a una línea recta.

a  $T_{co}$ , por lo que la comparación entre las muestras estudiadas (con distintos valores de  $T_{co}$ ) es sólo cualitativa. Finalmente, comentar que el valor de  $p/C_i$  parece no estar muy relacionado con la porosidad de la muestra o con el alineamiento de los granos como parece sugerir la ecuación [2], así las muestras que poseen el mayor valor son más porosas y tienen los granos peor alineados

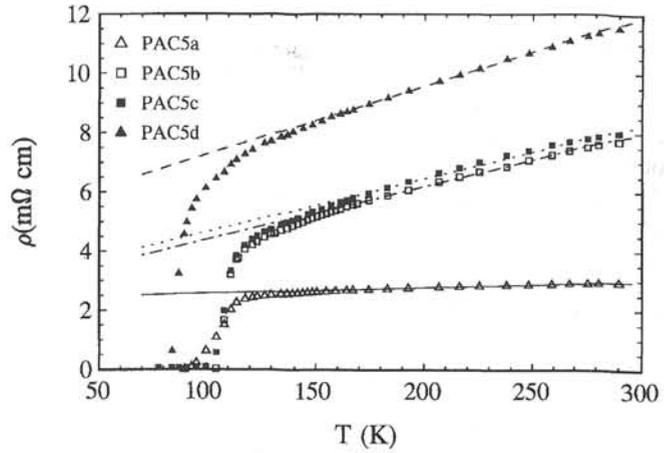


Fig. 11. Resistividad eléctrica frente a la temperatura para las muestras basadas en el BiPb(2223). Las líneas son el mejor ajuste de los datos experimentales en la zona normal (entre 180 K y 250 K) a una línea recta.

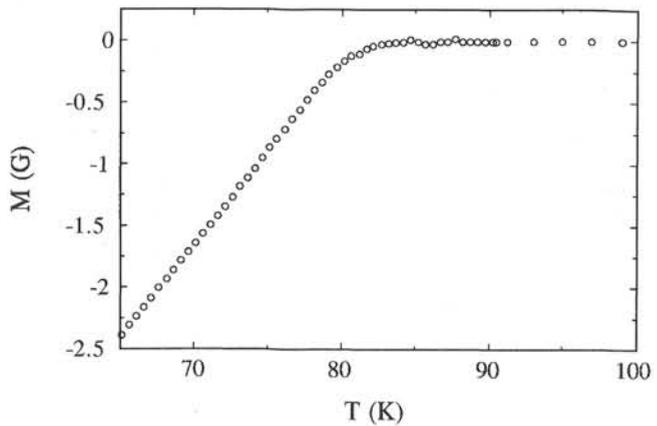


Fig. 12. Curva de imanación de la muestra BAC1d.

que otras, recordemos que el valor de  $p$  debe disminuir a medida que nos alejamos de la muestra monocristalina ideal.

#### 4. CONCLUSIONES

Hemos sintetizado diversas muestras de Bi(2212) y BiPb(2223) por el método de matriz polimérica y las hemos sometido a distintos tratamientos térmicos. Comprobamos que la composición, microestructura y propiedades de transporte son muy dependientes del tratamiento térmico concreto sufrido por cada muestra y que, además, cada uno de estos compuestos responde de distinta manera al mismo tratamiento térmico. Los resultados obtenidos nos llevan a considerar más ventajosos, de cara a incrementar las corrientes críticas, los métodos de fundido sin gradiente que los de fundido con gradiente. Aunque estos últimos producen un alineamiento de los granos en la muestra, la conexión entre los mismos es peor, y por tanto  $\rho_{ct}$  es mayor (y  $J_c$  menor). Los tratamientos de fundido y enfriamiento brusco generan muestras de BiPb(2223) muy compactas y con buenas propiedades físicas, produciendo un alineamiento espontáneo de los granos en la capa superficial de la misma. Queda mucho trabajo por hacer para poder refinar estos y otros tratamientos térmicos y así obtener muestras con densidades de corriente crítica suficientes para poder ser usadas en aplicaciones prácticas. Cuestiones aun abiertas son, por ejemplo, la tem-

peratura de fundido más adecuada para cada compuesto, la influencia de la velocidad de enfriamiento, la manera de poder alinear los granos y que a la vez la muestra sea compacta... Por último, decir que la estructura de los granos observada en la muestra BAC1d, en forma de bastoncillos en vez de las clásicas placas, puede dar lugar a la fabricación de muestras con buenas propiedades si se consigue alinear estos bastoncillos y optimizar las uniones entre-grano.

## AGRADECIMIENTOS

Queremos agradecer a A. Sotelo el habernos revelado su pócima para sintetizar las muestras usadas, y a M. A. Señarís-Rodríguez su ayuda para desentrañar los difractogramas de rayos X. Asimismo, agradecemos el apoyo prestado por M. Maestro y B.F. Souto de los «SXAI» de la Universidad de A Coruña, y por J.J. Ponte de los «SXAI» de la Universidad de Santiago de Compostela. Este trabajo ha sido posible gracias a la financiación de la Xunta de Galicia a través del proyecto XUGA 10304A93. ♦

## BIBLIOGRAFIA

- 1 M. Murakami, Processing of bulk YBaCuO, *Supercond. Sci. Technol.* **5**, 185-203 (1992); R.V. Kumar, D.J. Fray, H.W. Williams, A. Misson y J.E. Evetts, Novel approaches in the melt-texturing of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub>, *Journal of Materials Science* **29**, 1527-1532 (1994); I. Catalán, V. Gomís, S. Piñol, D. Castello, M. Carrera, B. Martínez, J. Fontcuberta, A. Fuertes y X. Obradors, Texturación por Zona Fundida en el YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-d</sub>: Desarrollo de Superconductores con Altas Corrientes Críticas, 111-128, *Superconductividad en España (1990-1992)*, Ed. F. Ynduráin, Programa Midas (Madrid).
- 2 G.F. de la Fuente, Y. Huang, M.T. Ruiz, A. Sotelo, F. Lera, C. Rillo, A. Badía, R. Navarro, J. Bartolomé, D. Beltrán, R. Ibáñez, F. Sapiña y A. Beltrán, Nuevos métodos de preparación de polvos cerámicos superconductores y crecimiento de fibras superconductoras texturadas, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* **30**, 433-437 (1991).
- 3 Z.L. Du, Z.H. He, P.C.W. Fung, J.C.L. Chow y T.F. Yu, Melt-textured Bi<sub>1.6</sub>Pb<sub>0.4</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>11</sub> bulk superconductors fabricated in a simple tube furnace, *Journal of Materials Science* **30**, 964-969 (1995).
- 4 T.V. Mani, A.D. Damodaran, K.G.K. Warrier, Zone melting-refining in Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O superconductor prepared through the sol-gel method, *Journal of Materials Science* **29**, 6453-6457 (1994).
- 5 X. Zhengping y Zhou Lian, The formation and enhancement of texture in a Bi-system superconductor, *Supercond. Sci. Technol.* **7**, 908-912 (1994).
- 6 S.R. Sheen, D.H. Chen, C.T. Chang, C.H. Rao, J.C. Huang, Y.C. Chou, Y.C. Hsieh, Y.H. Hsieh, M.K. Wu y H.S.W. Chang, Rapid Formation of the high-Tc phase in (Bi,Pb)-Sr-Ca-Cu-O superconductor via the sol-gel method, *Journal of Materials Science* **30**, 1827-1831 (1995).
- 7 A. Tampieri, G. Celotti, F. Ricciardiello y G. Russo, Powder preparation by organic precursor and densification of a high-Tc Bi-based superconductor, *Physica C* **227**, 300-308 (1994).
- 8 A. Sotelo, Síntesis de cerámicas superconductoras: Aspectos tecnológicos, Tesis Doctoral, C.S.I.C.-Universidad de Zaragoza (1994).
- 9 M. T. Ruiz, G.F. de la Fuente, A. Badía, J. Blasco, A. Sotelo, A. Larrea, F. Lera, C. Rillo y R. Navarro, Solution-based synthesis routes to (Bi<sub>1-x</sub>Pbx)Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10+d</sub>, *J. Mater. Res.* **8**, No. 6, 1268-1276 (1993).
- 10 G. Domarco, A. Díaz, O. Cabeza, J. Maza, A. Pomar, C. Torrón, J.A. Veira y F. Vidal, Medida con un Método Inductivo de Corrientes Críticas en los Oxidos de Cobre Superconductores, 223-234, *Superconductividad en España (1990-1992)*, Ed. F. Ynduráin, Programa Midas (Madrid); A. Díaz, A. Pomar, G. Domarco, C. Torrón, J. Maza y F. Vidal, Scaling of critical currents versus temperature in granular YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-d</sub> superconductors at zero applied magnetic field, *Physica C* **215**, 105-112 (1993).
- 11 A. Díaz, A. Pomar, G. Domarco, J. Maza y F. Vidal, Critical currents versus normal-state resistivity in granular BiPb-based copper-oxide superconductors, *J. App. Phys.* **77**, 765-769 (1995).
- 12 K. Venugopal y G. Swaminathan, Effect of processing parameters on superconducting properties of Ag-sheathed Bi-2223 tape, *Cryogenics* **34**, 325-328 (1994); G.F. de la Fuente, Y.B. Huang, L.A. Angurel, A. Larrea, M.T. Ruiz, F. Lera, C. Rillo y R. Navarro, Logros en Hilos y Cintas CSAT mediante el Método de Polvos en Tubo, 203-221, *Superconductividad en España (1990-1992)*, Ed. F. Ynduráin, Programa Midas (Madrid).
- 13 G.F. de la Fuente, M. T. Ruiz, A. Sotelo, A. Larrea y R. Navarro, Microstructure of laser floating zone (LFZ) textured (Bi,Pb)-Sr-Ca-Cu-O superconductor composites, *Materials Science and Engineering A173*, 201-204 (1993).
- 14 F. Vidal, J.A. Veira, J. Maza, F. Miguélez, E. Morán y M.A. Alario, Probing Thermodynamic Fluctuations in high Temperature Superconductors, *Solid State Comm.* **66**, 421 (1988); J.A. Veira y F. Vidal, Paraconductivity of ceramic YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-d</sub> in the mean-field-like region, *Physica C* **159**, 468-482 (1989).
- 15 O. Cabeza, A. Pomar, A. Díaz, C. Torrón, J. A. Veira, J. Maza y F. Vidal, Order-parameter-fluctuation effects on the thermoelectric power above the superconducting transition in polycrystalline YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-d</sub>, *Phys. Rev. B* **47**, 5332-5350 (1993).
- 16 C. Torrón, O. Cabeza, A. Díaz, J. Maza, A. Pomar, J.A. Veira y F. Vidal, Influence of the polycrystallinity on the paraconductivity in copper-oxide superconductors, *Journal of Alloys and Compounds* **195**, 627-630 (1993).