

# Física de la Superconductividad

 ${\rm M}^{\underline{\rm a}}$ Eugenia Redondo González

Tutor: Jaime Ferrer Rodríguez

Trabajo Fin de Grado en Física Facultad de Ciencias Universidad de Oviedo

Julio de 2023

# Índice

1.	Prefacio Introducción		<b>2</b>	
2.			<b>5</b>	
	2.1.	Contexto histórico	6	
	2.2.	Propiedades básicas de la superconductividad	8	
	2.3.	Propiedades magnéticas y clasificación de superconductores	12	
3. Teorías de la superconductividad		rías de la superconductividad	20	
	3.1.	Teoría de London	21	
		3.1.1. Ecuaciones de London y ecuación de Pippard	21	
		3.1.2. Cuantización del flujo	24	
	3.2.	Teoría de Bardeen, Cooper y Schrieffer	27	
		3.2.1. Estado fundamental superconductor	33	
		3.2.2. Gap de energía y densidad de estados	38	
	3.3.	Breve resumen de la teoría de Ginzburg - Landáu	44	
4. Materiales superconductores		ceriales superconductores	47	
	4.1.	Superconductores de alta temperatura	48	
	4.2.	Aplicaciones	55	
5.	Con	clusiones	62	

## 1. Prefacio

La superconductividad es una rama relativamente reciente de la física, con poco más de un siglo de historia. Su desarrollo no ha sido en absoluto regular, ya que necesitó muchas de las herramientas de la mecánica cuántica que también se estaba expandiendo por aquel entonces. Tras su descubrimiento, se tardó años en configurar una explicación sólida de su fenomenología, y hasta mitad del siglo XX no se logró unificar una teoría microscópica lo suficientemente satisfactoria que describiese lo que ocurría en el interior de los superconductores. A partir de entonces, y gracias a algunos descubrimientos como los superconductores de alta temperatura, el campo se reavivó considerablemente.

Actualmente, miles de científicos alrededor del mundo se dedican al estudio o a las aplicaciones de la superconductividad. Por un lado, existen muchas incógnitas relativas al mecanismo que hace que los superconductores de alta temperatura se comporten como lo hacen. Se trata de uno de los grandes frentes abiertos en física del estado sólido. Por otro lado, se están tratando de llevar progresivamente todas las ventajas que ofrece la superconductividad al ámbito de la vida cotidiana aprovechando sus dos propiedades principales: la conductividad perfecta, y el diamagnetismo perfecto.

Tan extenso como es este campo, he preferido no adentrarme con mucha profundidad en todos los temas que toca, sino que más bien he hecho lo siguiente: ahondar en los temas principales, explicar levemente o citar lo que en toda la bibliografía que he visto se considera más importante y, además, adentrarme en aquellas cosas que más me han llamado la atención durante la búsqueda de contenido. Así, finalmente he optado por dividir el texto en tres secciones principales.

La primera sección la dedico a asentar las bases conceptuales del fenómeno de superconducción. El primer apartado trata de contextualizar históricamente el desarrollo de las investigaciones y he añadido un cronograma con las fechas más destacadas. Los siguientes apartados se dedican a explicar en qué consiste la superconductividad, sus propiedades básicas y a la clasificación de superconductores entre otras cosas. La segunda sección engloba las teorías principales que interpretan la superconductividad. Explico con cierta profundidad la teoría de London y la teoría de Bardeen, Cooper y Schrieffer y repaso brevemente la teoría de Ginzburg-Landáu. He incorporado a esta parte trazos de algunos efectos de la superconductividad, como la cuantificación del flujo magnético o el efecto Josephson.

Por último, me interesaba especialmente lo que se podía hacer con materiales superconductores, así que la tercera sección está dividida en dos: el primer apartado trata de los superconductores de alta temperatura, descubiertos en 1986 por Müller y Bednorz; mientras que la segunda parte está dedicada a aplicaciones de la superconductividad.

En este texto están recogidas las ideas de varios libros y artículos. He de decir que uno de los principales libros con los que inicialmente empecé a trabajar me pareció que tenía un nivel más alto del que yo podía alcanzar: estaba dedicado a alumnos de posgrado (la superconductividad suele verse en una asignatura de máster o en la investigación para una tesis doctoral). Así, preferí cambiarme a uno más sencillo, con el que explico el grueso del trabajo, el *Superfluidity and Superconductivity* de David R. Tilley y John Tilley [1]. Leí parte de la explicación de la superfluidez y me pareció interesante (superfluidez y superconductividad comparten varias similitudes), pero no quería solapar el tema principal del trabajo, con lo que la superfluidez la menciono levemente, a pesar de encontrarse en primer lugar en el título.

El primer libro que he mencionado es el Introduction to superconductivity de Michael Tinkham [2] (aunque introducción se refiera sólo al primer capítulo). Para entender muchos de los conceptos previos antes incluso de haberme inmerso en la teoría pura utilicé el capítulo 21 del Física, Volumen III - Mecánica Cuántica de Richard Feynman [3] y el capítulo 38 del Física moderna. Mecánica cuántica, relatividad y estructura de la materia de Paul A. Tipler y Gene Mosca [4]. También he utilizado el capítulo 34 del Solid State Physics de Neil W. Ashcroft y N. David Mermin [5], sobre todo para explicar la teoría de Ginzburg-Landáu.

La parte de materiales superconductores de alta temperatura me ha gustado cómo estaba explicada en el capítulo 10 del *Solid-State Physics. An Introduction to Principles of Materials*  *Science*, de Harald Ibach y Hans Lüth [6]. En las otras referencias profundizaban en este tema con más nivel del que yo quería utilizar para esta sección final, aunque he contrastado los textos y aunado sus comentarios y nociones conceptuales. La mayor parte de las gráficas, como representan medidas experimentales, no he podido reproducirlas, así que las he sacado de esta misma referencia.

La parte de aplicaciones de la superconductividad la he hecho con un enfoque más divulgativo, por lo que he mezclado información de distintas fuentes, como un artículo de las investigadoras Belén Valenzuela, María José Calderón y Leni Bascones, de los centros del ICMM y del CSIC [7], entre otras referencias.

Y ahora sin más dilación...

# 2. Introducción

La superconductividad es un fenómeno que ocurre cuando para ciertos materiales que se encuentran por debajo de una temperatura llamada temperatura crítica,  $T_c$ , la resistividad pasa a ser completamente nula. Esto provoca que exista corriente en el material incluso cuando no hay fuerza electromagnética en el circuito superconductor. Además, no hay decaimientos en la corriente, sino que ésta fluye de manera persistente, por lo que a veces se conoce como supercorriente. Un material que presenta superconductividad recibe el nombre de superconductor. Para  $T > T_c$  el material se encuentra en estado normal, entendido como un estado convencional de la materia. Para  $T < T_c$  el material se dice que se encuentra en el estado superconductor.

A simple vista, las ventajas que nos ofrece un material superconductor parecen bastante obvias: si no existe un decaimiento de la corriente, entonces tampoco existiría una pérdida de energía por calor... lo cual, bien tratado, aliviaría enormemente el problema de demanda energética que existe actualmente en nuestra sociedad. El problema: que las temperaturas críticas a las que los materiales se vuelven superconductores son extremadamente bajas, de apenas unos pocos Kelvin, requiriendo técnicas de enfriamiento con helio líquido o nitrógeno líquido que son bastante costosas.

En esta sección inicial, empezaremos contextualizando históricamente la superconductividad, donde se ha incluido un cronograma con los más destacables hitos de la investigación de los que hablaremos a lo largo de este texto. Después, veremos por qué se trata de un tipo muy especial de fenómeno cuántico, comentaremos las principales propiedades que caracterizan la superconductividad y, a partir de ellas, hablaremos de la clasificación de los materiales superconductores.



Figura 1: H. Kamerlingh Onnes, el descubridor de la superconductividad, poco antes de 1923 [8].

#### 2.1. Contexto histórico

La superconductividad fue descubierta por H. Kammerlingh Onnes en Leiden, Países Bajos, en 1911, tres años después de haber desarrollado un método para licuar helio, cuya temperatura de ebullición es de tan sólo T = 4.2 K. Gracias a ello, pudo alcanzar temperaturas de apenas varios Kelvin, lo que le permitió observar que la resistencia eléctrica de metales como el mercurio, el plomo o el estaño desaparecían casi completamente en torno a una temperatura crítica  $T_c$  intrínseca a cada material.

En 1935, los hermanos Fritz y Heinz London propusieron las ecuaciones que gobernaban los campos eléctrico y magnético que ayudaban a describir las propiedades electrodinámicas básicas de la superconductividad. Hacia 1950, Brian Pippard introdujo el concepto de *longitud de coherencia* en superconductores y generalizó las ecuaciones de London para transformarlas en relaciones que no fueran simplemente locales.

A pesar de conocer la electrodinámica, durante años se trató de encontrar una explicación al comportamiento microscópico, que finalmente vio la luz en la década de 1950 de la mano de dos importantes teorías. La primera fue dada por Vitaly Ginzburg y Lev Landáu en 1950, y la segunda, la pieza clave, por John Bardeen, Leon Cooper y Robert Schrieffer en 1957.

En los años que siguieron, se estudiaron varios efectos relacionados con la superconductividad, como el efecto Josephson de 1926, predicho por Brian Josephson. Ya en 1986, J. Georg Bednorz y K. Alexander Müller descubrieron los superconductores de alta temperatura, por lo que el estudio en este campo volvió a revitalizarse. Esto es así porque el refrigerante principal pasó a ser el relativamente barato nitrógeno líquido, con una temperatura de ebullición de T = 77 K.

En la actualidad, se está tratando de encontrar un material superconductor a temperatura y presión ambientes y con unas propiedades deseables, como que sea barato y fácil de generar, o que no sea tóxico. Además, continúa la investigación acerca del mecanismo que hace que los superconductores de alta temperatura tengan una  $T_c > 50$  K.

## Cronograma de la superconductividad

- 1908 H. Kamerlingh Onnes consigue producir helio líquido.
- 1911 H. Kamerlingh Onnes descubre la superconductividad.
- 1913 Premio Nobel: H. Kamerlingh Onnes.
- 1933 Walter Meissner y Robert Ochsenfeld describen el efecto Meissner.
- 1933 Teoría de las ecuaciones de London, propuesta por los hermanos London.
- 1934 Gorter y Casimir exponen el modelo de dos fluidos.
- 1950 Frölich propone el mecanismo de acoplamiento entre electrones e iones positivos de la red metálica.
- 1950 Ginzburg y Landáu proponen una de las teorías que describen la superconductividad, la teoría GL.
- 1953 Ecuación de Pippard como generalización de las de London.
- 1957 Bardeen, Cooper y Schrieffer proponen una de las teorías que describen la superconductividad, la teoría BCS.
- 1962 Premio Nobel: Landáu. Efecto Josephson.
- 1972 Premio Nobel: Bardeen, Cooper y Schrieffer.
- 1973 Premio Nobel: Giaever y Josephson.
- 1986 Bednorz y Müller descubren los superconductores de alta temperatura.
- 1987 Premio Nobel: Bednorz y Müller.
- 2003 Premio Nobel: Abrikosov, Ginzburg y Legget.
- 2027 Inauguración tren maglev de Japón.

#### 2.2. Propiedades básicas de la superconductividad

Por supuesto, existen muchas propiedades relativas a los materiales superconductores. Sin embargo, las dos más esenciales son las que precisamente caracterizan este fenómeno: la conductividad perfecta y el diamagnetismo perfecto.

Conductividad perfecta. Lo que Kamerlingh Onnes descubrió en su laboratorio en 1911 fue que la resistencia eléctrica de varios materiales como el mercurio, el plomo y el estaño desaparecía por completo por debajo de una temperatura crítica,  $T_c$ , intrínseca al material y extremadamente baja, de apenas unos pocos Kelvin. Alcanzó estas temperaturas gracias a técnicas de refrigeración mediante helio líquido, el cual había logrado obtener tres años antes.

La explicación sencilla a esta desaparición absoluta (¡no parcial!) de la resistencia eléctrica viene de que todos los electrones del superconductor se encuentran colectivamente en el mismo estado. En un metal en estado normal la resistividad proviene del propio flujo de la corriente, con lo que se pierde progresivamente el momento general. En el estado superconductor, separar un electrón de lo que hacen los demás es muy difícil porque los electrones ya no se comportan como *fermiones* sino como *bosones* y por ello tienden a ir todos al mismo estado.

Por ello, el resultado es que en un superconductor, una vez comienza una corriente (una supercorriente) ésta no cesa nunca. Para observar la desaparición de la resistencia eléctrica en estos materiales se realizaron experimentos a partir de un material superconductor con forma de anillo o toro y se realizaron medidas de la corriente durante más de dos años. O bien observando las corrientes estacionarias, o bien induciendo corrientes mediante un campo magnético externo, se ha observado que éstas persisten y se mantienen estables sin ningún atisbo de decaimiento durante años y gracias a la resonancia nuclear se ha establecido que su tiempo característico de decaimiento es mayor que  $10^5$  años. De hecho, bajo condiciones poco restrictivas, no se espera ningún cambio en la circulación de la supercorriente durante  $10^{10^{10}}$  años, mucho más que la edad del Universo.

En cuando a la idea del comportamiento bosónico de los electrones, por ahora basta decir que es clave para el entendimiento del mecanismo interno de la superconductividad y la desarrollamos en profundidad más adelante.

**Diamagnetismo perfecto.** Veinte años después, en 1933, Meissner y Ochsenfeld descubrieron no sólo que un superconductor no dejaba que un campo magnético lo atravesara, sino que además, un campo magnético asentado originalmente sobre una muestra que más tarde pasaba al estado superconductor era **expulsado** del material. En particular, a esto último se lo conoce como *efecto Meissner*.

Lo primero podía explicarse por la propia conductividad perfecta: si parte del campo magnético penetra en el interior de un superconductor, entonces habría una cierta velocidad de variación del flujo que produciría un campo eléctrico y generaría a su vez una corriente opuesta al flujo según la ley de Lenz. Como los electrones se mueven en conjunto, un campo eléctrico muy pequeño es capaz de generar corriente suficiente para anular cualquier campo mangético que se aplique externamente.

Sin embargo, lo segundo no tenía una explicación aparente, pues lo esperable era que el campo magnético simplemente quedara atrapado dentro del superconductor, ver figura 2. Que el campo magnético sea expulsado proviene de que el superconductor genera su propia corriente y la justa para echarlo.

De esto se concluye que el estado superconductor también depende de un cierto campo magnético crítico,  $H_c$ , que se relaciona termodinámicamente con la diferencia de energía libre entre los estados sin campo normal y superconductor. Es decir, el que un superconductor no sea simplemente un "conductor perfecto" es lo que provoca que el estado superconductor sea un **estado termodinámico**. A la diferencia de las energías anteriores se la conoce como *energía de condensación del estado superconductor* y al campo magnético crítico como *campo termodinámico*.



Figura 2: Comportamiento magnético de un conductor ideal (izquierda) y de un superconductor (derecha). Tanto el conductor ideal como el superconductor se comportan de la misma manera cuando se les aplica un campo magnético después de haberlos enfriado y luego se apaga: no existe campo magnético en su interior. En cambio, si se aplica un campo magnético externo antes del enfriamiento y luego se apaga, el conductor ideal mantiene las líneas de campo en su interior, mientras que el superconductor las expulsa [9].

Vistas estas dos propiedades, la siguiente pregunta que podemos realizarnos es acerca de la naturaleza del propio estado superconductor. ¿Pueden acaso todos los materiales alcanzar dicho estado? La respuesta es negativa y viene dada de la mano de la *superfluidez*, que se trata de otro estado o fase de la materia.

El estudio de la superconductividad se desarrolló ligado al de la superfluidez, con la diferencia de que la superfluidez en líquidos tiene lugar únicamente en el helio, mientras que existen muchos

materiales que pueden transicionar al estado superconductor. Por esto mismo también ha surgido la necesidad de diferenciar entre varias clases de superconductores según su comportamiento, de los que hablaremos más adelante.

No existe ninguna regla para determinar si un material puede ser o no superconductor, aunque de manera general se conoce que:

- Una condición necesaria para el estado superconductor es que el elemento sea un metal.
- La temperatura a la que los elementos puros pasa a estado superconductor,  $T_c$ , está por debajo de los 10 K.
- Algunos metales pueden ser buenos conductores a temperatura ambiente y, sin embargo, no se convierten en superconductores. Es el caso de los metales nobles como el oro, la plata o el platino. Por tanto, ser buen conductor no es condición suficiente para darse el estado superconductor.
- Los metales magnéticos no se convierten en superconductores. Es el caso del hierro, el níquel o el cobalto.

Cabe preguntarse también acerca de los materiales con impurezas. Las impurezas no impiden que un material pase al estado superconductor a pesar de que aumenten la resistencia en el estado normal del metal. De hecho, la temperatura crítica registra sólo leves cambios en metales con y sin impurezas. Lo importante es que dichas impurezas no sean de tipo magnético, pues entonces la temperatura crítica decae drásticamente a 0 K para un porcentaje de impureza cercano al 5 %.

En el estudio de muestras con impurezas, éstas pueden especificarse con el uso de un sólo parámetro, el *camino libre medio*, *l*, que se encuentra definido en el propio estado normal del metal a baja temperatura. Aunque la temperatura crítica se vea poco afectada por la cantidad de impurezas, evidentemente puede dar lugar a cambios en las propiedades de trasmisión de la supercorriente.

#### 2.3. Propiedades magnéticas y clasificación de superconductores

En el estado superconductor se da una relación mutua entre la supercorriente y el campo magnético aplicado. La supercorriente, al tratarse de una corriente eléctrica, genera un campo magnético y a su vez, un campo magnético externo genera una supercorriente inducida. La mejor manera de estudiar estas supercorrientes es por tanto aplicar campos magnéticos a las muestras superconductoras, y a continuación vamos a ver algunas de las propiedades que surgen de esto.

El comportamiento frente a campos magnéticos se puede estudiar tanto en metales puros como en aleaciones. El más simple es el de los metales puros, con la excepción del vanadio y del niobio, y consiste en la completa expulsión del flujo magnético B de la muestra si el campo magnético aplicado, H, es menor que el valor crítico  $H_c$  mencionado en el apartado anterior. Por encima de  $H_c$  el flujo penetra por completo en el superconductor y lo devuelve al estado normal.

En realidad, el flujo magnético no queda totalmente expulsado de la muestra, sino que se introduce muy ligeramente en la superficie una determinada longitud llamada *longitud de penetración*, que se denota por  $\lambda$ . *B* se vuelve nulo una vez alcanzada dicha profundidad en la muestra.

Típicamente,  $\lambda$  tiene un orden entre 10<sup>2</sup> Å y 10<sup>3</sup> Å. Por ello para un espécimen cuyas dimensiones son mucho mayores que  $\lambda$ , se considera que  $\langle B \rangle$  es nulo si  $H < H_c$ . En la figura 3, se muestra el flujo magnético B en función de la distancia al interior de la muestra, que estaría en el centro y por ello el gráfico es simétrico.



Figura 3: Variación del flujo magnético B en función de la posición x a lo largo de la muestra. El flujo es constante a ambos lados del superconductor. Cuando penetra en el conductor, lo hace una longitud de penetración  $\lambda$  y de forma exponencial. A una distancia mayor que  $\lambda$  hacia el interior, el campo es nulo. La x muestra la posición medida desde el centro del superconductor.

El decaimiento del flujo hacia el interior de la muestra es de tipo exponencial y dependiente de la longitud de penetración:

$$B(x) = \begin{cases} C & x \leq -\lambda - C \\ e^{-x/\lambda} & -\lambda - C \leq x \leq -C \\ e^{C/\lambda} \approx 0 & -C \leq x \leq C \\ e^{x/\lambda} & c \leq x \leq \lambda + C \\ C & x \geq \lambda + C \end{cases}$$
(2.1)

siendo  ${\cal C}$  una constante.

Otra de las características que se deben tener en cuenta para ver el comportamiento de superconductores frente al campo magnético es la geometría de la muestra y, en particular, su grosor.

• <u>Muestra con forma de esfera:</u> (figura 4a) si se encuentra en un campo uniforme, la densidad

de flujo alrededor de su ecuador es mayor que a una distancia lejana, pues se aglomeran más líneas de campo. Esta densidad es mayor por un factor de 3/2. Por otro lado, si se encuentra en un campo creciente H, para  $H < 2H_c/3$  el campo permanece excluido de la muestra y si  $H > 2H_c/3$  parte del flujo magnético penetra en la esfera. Lo que ocurre es que la esfera se separa en secciones alternadas de estados superconductor y normal y el flujo penetra por aquellas que son de tipo normal. Esta estructura recibe el nombre de *estado intermedio*.

<u>Muestra con forma de elipsoide</u>: (figura 4b) si hacemos pasar el campo paralelo a su dimensión más alargada, el campo alrededor de la muestra es esencialmente el mismo que a larga distancia. Las medidas de superconductores en campos magnéticos se suelen realizar con muestras que tiene forma de cilindro alargado paralelo al campo, que se asemeja a lo que ocurre con el elipsoide. El estado intermedio, por tanto, no ocurre en este tipo de muestras.



(a) Muestra con forma esférica



(b) Muestra con forma elipsoide

Figura 4: Muestras superconductoras en color azul y líneas de campo magnético en negro, que no penetran en el material superconductor. A la izquierda, muestra con forma esférica y a la derecha, muestra con forma elipsoidal alargada. Las líneas de campo se distorsionan menos si la muestra es más alargada [10]. Otra de las propiedades de los superconductores puros en campos magnéticos es la dependencia del campo magnético crítico con la temperatura. El estado en el que se encuentra el superconductor con el campo excluido se trata de hecho de un estado de equilibrio termodinámico. Por ello, podemos aplicar termodinámica de equilibrio a superconductores y tras unos sencillos cálculos [10] lo que resulta es que

$$H_c = H_0 \left( 1 - \frac{T^2}{T_c^2} \right) \tag{2.2}$$

donde  $H_0$ , el campo magnético crítico a temperatura cero tiene valores típicos de centenares de oersteds. En la tabla 1 se muestra  $T_c$  y  $H_0$  para algunos superconductores puros.

Elemento	$T_C$ (K)	$H_0$ (oersteds)
Al	1.19	100
$\operatorname{Ga}$	1.09	59
$_{\mathrm{Hg}}$	4.16	395
In	3.4	288
Mo	0.92	96
Pb	7.2	800
$\operatorname{Re}$	1.7	193
$\operatorname{Sn}$	3.72	304
Ta	4.4	800
$\mathrm{Th}$	1.4	145
Tl	2.38	174
V	5.3	1100
Zn	0.86	52

Tabla 1: Temperaturas críticas y campo magnético crítico a temperatura cero de algunos elementos superconductores ordenados alfabéticamente. Se puede ver que  $T_c$  no supera en ningún caso los 10 K.

La dependencia del campo magnético crítico con la temperatura dada en la ecuación 2.2 ya se había predicho en una teoría fenomenológica de la superconductividad relativamente temprana: el *modelo de dos fluidos* de Gorter y Casimir de 1934. En la figura 5 se encuentra la gráfica de dicha ecuación normalizada.



Figura 5: Variación de  $H_c/H_0$  con  $T/T_c$  de Gorter-Casimir. La curva separa los estados normal y superconductor.

Por otro lado, Casimir, en 1940 también sugirió una de las técnicas empíricas más fáciles para medir la longitud de penetración: se utiliza la muestra de superconductor como el núcleo de un transformador, una bobina primaria y otra secundaria, y lo que se ve es que la inductancia mutua de las bobinas está determinada por la penetración del flujo entre el hueco entre las bobinas y la muestra y también en la región de penetración de la propia muestra. Lo que se encuentra es que  $\lambda$  tiene una dependencia con la temperatura:

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{\sqrt{1 - \frac{T}{T_c}^4}}.$$
(2.3)

Existe una asíntota cuando  $T = T_c$  que se puede ver mejor si dibujamos la gráfica, figura 6. Así se ve que cuanto más nos acercamos al estado normal de un material superconductor, más penetra el flujo B en la muestra.



Figura 6: Variación de  $\lambda$  con la temperatura

Cabe decir también que, aunque hemos visto que las impurezas no tienen un gran efecto sobre la temperatura crítica, con la longitud de penetración sí ocurre. De hecho, en aleaciones,  $\lambda$  se ve drásticamente alterada. Con este comentario pasamos ya a estudiar las propiedades magnéticas de superconductores conformados por aleaciones.

La respuesta de las aleaciones superconductoras a los campos magnéticos es ligeramente más compleja que en el caso de los superconductores puros. Además, depende en gran medida de las condiciones metalúrgicas de la muestra. Sin embargo, cuando el campo aplicado es bajo, al igual que en un superconductor puro, el flujo queda excluido de la muestra (salvo por la distancia de penetración) y ésta se encuentra en la región Meissner.

A un determinado campo  $H_{c1}$  que recibe el nombre de *campo crítico bajo*, el flujo magnético se introduce en el superconductor, pero no se recupera completamente el estado normal, quedando así una mezcla de regiones normales y superconductoras. Se puede ver este estado como una penetración del flujo de manera local. Lo que ocurre es que las regiones superconductoras repelen el campo magnético y están rodeadas de supercorrientes. Como hay diferencias de densidad de electrones superconductores en las diferentes regiones, se forman unos "tubos" que permiten el



paso del flujo y que en última instancia se conocen como vórtices.

(a) Representación de la fase mixta en un superconductor de tipo II. Cada tubo es atravesado por el campo magnético externo y está rodeado de anillos de supercorrientes. Por cada uno de estos tubos de flujo pasa un cuanto de flujo, concepto que veremos más adelante [9].



(b) Vista de los vórtices de 200 nm de grosor en una placa de YBCO (un tipo de material superconductor de alta temperatura que veremos posteriormente, en la sección 4.2.), tomados mediante un escaneo microscópico con un SQUID (sección 4.1.) a  $B = 6.93 \ \mu T \ y \ T = 4 \ K \ [11].$ 

Figura 7: Figura representativa (izquierda) e imagen (derecha) de los tubos de flujo magnético de la fase Shúbnikov en superconductores de tipo II.

Si seguimos aumentando el campo aplicado, lo que ocurre es que la distancia entre los tubos de flujo disminuye, hasta que finalmente se llega a un segundo campo  $H_{c2}$  que recibe el nombre de *campo crítico alto* y que, si se sobrepasa, daría lugar a que la muestra pasara a estado normal. Esta última región se puede ver como si el flujo penetrara globalmente en la muestra, como pasaba con los superconductores puros. La región entre los campos  $H_{c1}$  y  $H_{c2}$  se conoce como *estado mixto* o *estado Shúbnikov*.

Por último, tanto de forma teórica como empírica, se ha visto que en superficies dispuestas en paralelo al campo aplicado existe una capa muy fina, de unos  $10^{-7}$  metros de grosor, donde persiste el estado superconductor hasta alcanzar un tercer campo,  $H_{c3} = 1.69H_{c2}$ , por encima del cual se tiene el estado normal. Debido a estos dos modos de pasar del estado normal al superconductor, podemos establecer una clasificación de los superconductores en dos bloques: los *superconductores de tipo I* si no poseen estado mixto y los *superconductores de tipo II* si sí poseen estado mixto. Presentamos estos últimos conceptos en el siguiente cuadro a modo de resumen.

#### Superconductores de tipo I

- $H < H_c$ : Estado superconductor o estado Meissner
- $H > H_c$ : Estado normal

Metales puros menos el vanadio y el niobio

#### Superconductores de tipo II

- $H < H_{c1}$ : Estado superconductor o estado Meissner
- $H_{c1} < H < H_{c2}$ : Estado mixto o de Shúbnikov
- $H > H_{c2}$ : Estado normal (con persistencia de estado superconductor en la superficie)

Aleaciones, vanadio y el niobio

# 3. Teorías de la superconductividad

Como mencionábamos al principio, se tardó décadas en desarrollar una teoría que explicase el mecanismo por el cual algunos materiales se volvían superconductores por debajo de una temperatura crítica. En esta sección vamos a hablar de tres teorías de la superconductividad y mencionaremos también dos efectos importantes de la superconductividad: la cuantización del flujo mangético y el efecto Josepshon.

En la década de los años treinta surgieron las teorías fenomenológicas que explicaron correctamente la electrodinámica de lo que sucedía en superconductores. La principal fue la que englobaba las ecuaciones de London, que describían el comportamiento de los campos, aunque únicamente eran completamente válidas en un marco local. Pippard generalizó estas ecuaciones, describiendo de paso el concepto de *longitud de coherencia*.

Hacia mitad de siglo, surgieron finalmente las teorías microscópicas de la superconductividad. La más importante fue la teoría BCS, cuyo nombre consta de las siglas de sus autores y es de 1957. La segunda parte de esta sección está dedicada a ella. Describiremos con detalle el mecanismo que hace que suceda la superconductividad. Veremos en qué consiste el estado fundamental superconductor y cuáles son el *gap* o *banda prohibida* y la densidad de estados.



Figura 8: De izquierda a derecha: John Bardeen, Leon Cooper y Robert Schrieffer, autores de la teoría BCS [12].

Después, hablaremos brevemente de la teoría GL que también toma el nombre de sus autores y fue previa a la BCS, del 1950. A pesar de que fue prontamente superada por la BCS, esta teoría continúa utilizándose a día de hoy porque en ciertos rangos de temperatura y campo magnético, sus ecuaciones son más fáciles de usar.

#### 3.1. Teoría de London

#### 3.1.1. Ecuaciones de London y ecuación de Pippard

Previa a la teoría microscópica BCS de 1957, en 1935 F. London y H. London, físicos hermanos tanto en campo de estudio como en sangre, dieron pie a una teoría fenomenológica de la superconductividad que explicase sus dos características esenciales, las ya mencionadas conductividad perfecta y diamagnetismo perfecto. En particular, construía el marco teórico del efecto Meissner.

Para ello se necesitan dos ideas básicas. La primera es que el flujo de corriente se puede caracterizar por una función de onda macroscópica  $\psi$ . La segunda idea, dada por Pippard, trata de que para describir un superconductor puro no se puede utilizar una relación local, sino que se necesita una más general que, de hecho, recibe el nombre de *ecuación de Pippard*.

Partiendo del efecto Meissner, veíamos que la muestra de superconductor genera su propia corriente para contrarrestar en la cantidad justa, el efecto de un campo magnético que estuviese en su interior, y de esta manera lo expulsa. La explicación se puede abstraer también de las ecuaciones que gobiernan este comportamiento.

Para describir la fenomenología de los superconductores se puede partir de las ecuaciones convencionales de electrodinámica con ciertas modificaciones. En un metal, el movimiento de un electrón en un campo externo viene dado por:

$$m\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{v}}{\mathrm{d}t} + \frac{m}{\tau}\boldsymbol{v} = -e\boldsymbol{E},\tag{3.1}$$

donde usamos la notación típica: m es la masa del electrón, v la velocidad,  $\tau$  el tiempo de relajación y E el campo eléctrico externo. Imponer que la resistividad  $\rho = 0$  basta con deshacernos del segundo término, que es el de fricción, de modo que:

$$m\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{v}}{\mathrm{d}t} = -e\boldsymbol{E}.\tag{3.2}$$

Para la densidad de la supercorriente:  $\boldsymbol{j}_s = -en_s \boldsymbol{v}$ , siendo  $n_e$  la densidad de los electrones de superconducción, se sigue que

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{j}_s}{\mathrm{d}t} = \frac{n_s e^2}{m} \boldsymbol{E} \tag{3.3}$$

y, junto con la ecuación de Maxwell:  $\nabla \times E = -\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}t}$ , la primera ecuación de London no es más que:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{m}{n_s e^2} \boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{j}_s + \boldsymbol{B} \right) = 0.$$
(3.4)

Esta ecuación describe el comportamiento de un conductor ideal, pero no el diamagnetismo perfecto que habíamos visto asociado al efecto Meissner. Integrando 3.4 y tomando la constante de integración nula, se obtiene la *segunda ecuación de London*:

$$\boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{j}_s = -\frac{n_s e^2}{m} \boldsymbol{B}.$$
(3.5)

Introducimos el parámetro  $\lambda_L = \frac{m}{n_s e^2}$  y reescribimos las ecuaciones de London:

$$\boldsymbol{E} = \lambda_L \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{j}_s}{\mathrm{d}t},\tag{3.6}$$

$$\boldsymbol{B} = -\lambda_L \boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{j}_s. \tag{3.7}$$

Tenemos además la siguiente ecuación de Maxwell:

$$\boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{H} = \boldsymbol{j}_s \quad \text{o} \quad \boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{B} = \mu_0 \boldsymbol{j}_s, \tag{3.8}$$

que combinada las anteriores de London nos da

$$\nabla \times \nabla \times \boldsymbol{B} = \mu_0 \nabla \times \boldsymbol{j}_s = -\frac{\mu_0}{\lambda_L} \boldsymbol{B} \quad o \quad \Delta \boldsymbol{B} - \frac{\mu_0}{\lambda_L} \boldsymbol{B} = 0$$
 (3.9)

$$\boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{j}_s = -\frac{1}{\lambda_L} \boldsymbol{B} = -\frac{\mu_0}{\lambda_L} \boldsymbol{j}_s \quad \text{o} \quad \Delta \boldsymbol{j}_s - \frac{\mu_0}{\lambda_L} \boldsymbol{j}_s = 0.$$
(3.10)

En el caso bidimensional, con el superconductor semi infinito en el vacío sobre el que se aplica un campo magnético homogéneo  $\mathbf{B} = (B_x, 0, 0)$  se tienen:

$$\frac{\partial^2 B_x}{\partial z^2} - \frac{\mu_0}{\lambda_L} B_x = 0 \quad y \quad \frac{\partial^2 j_{sy}}{\partial z^2} - \frac{\mu_0}{\lambda_L} j_{sy} = 0 \tag{3.11}$$

resulta que  $\boldsymbol{j}_s = (0, j_{sy}, 0)$  y las soluciones son:

$$B_x = B_x^0 \exp\left(-z/\Lambda_L\right) \quad \text{y} \quad j_{sy} = j_{sy}^0 \exp\left(-z/\Lambda_L\right), \tag{3.12}$$



siendo  $\Lambda_L = \sqrt{m/\mu_0 n_s e^2}$  la longitud de penetración que hemos denotado por  $\lambda$  en la sección anterior. Las soluciones muestran que el campo magnético penetra en el superconductor, como habíamos visto; y en cuanto a  $j_{sy}$ , lo que indica es que las supercorrientes, que apantallan el interior del superconductor contra campos magnéticos externos, también decaen exponencialmente a medida que se introducen en el superconductor.

Las ecuaciones de London se utilizaron para describir

Figura 9: Diagrama de un superconductor semi-infinito en el eje z sobre el que se está aplicando un campo magnético externo también en vertical y que se encuentra en el vacío. la electrodinámica de superconductores hasta aproximadamente 1950. Fue entonces cuando Pippard realizó una serie de medidas acerca de la impedancia superficial de los superconductores y concluyó que, para supercon-

ductores puros, las ecuaciones de London debían reemplazarse por ecuaciones no locales.

En particular, la principal razón que tuvo Pippard para revisar las ecuaciones de London fue que existía una anisotropía de la longitud de penetración del estaño que, como ya sabemos, se trata de un superconductor puro. La longitud de penetración variaba con el ángulo de medida y no se apreciaba simetría con respecto a uno de los ejes de la celda unidad que proporcionan al estaño de su estructura tetragonal.

Pippard argumentó que para dar el valor correcto de la energía superficial de la muestra, debía existir un rango o longitud de coherencia,  $\xi$ , relacionado con el estado superconductor.

Así,  $J(\mathbf{r})$  debe estar determinado por los valores del potencial magnético  $\mathbf{A}$  a una distancia  $\xi$  del punto  $\mathbf{r}$ . Esta relación viene dada por la *ecuación de Pippard*:

$$\boldsymbol{J}(\boldsymbol{r}) = -\frac{3ne^2}{4\pi\xi_0 m} \int \frac{\boldsymbol{R}[\boldsymbol{R}\cdot\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r'})]}{R^4} \exp(-R/\xi_P) d^3\boldsymbol{r'}, \qquad (3.13)$$

donde  $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r'}$  y  $R = |\mathbf{R}|$ . Además, la longitud de coherencia  $\xi_P$  viene dada a su vez por

$$\frac{1}{\xi_P} = \frac{1}{\xi_0} + \frac{1}{l},\tag{3.14}$$

donde  $\xi_0$  es una constante para los materiales puros y l el camino libre medio de los electrones.

$$\xi_0 = 0.18 \frac{\hbar v_F}{k_B T_c} \tag{3.15}$$

siendo  $v_F$  la velocidad de Fermi.

#### 3.1.2. Cuantización del flujo

Anteriormente, vimos la respuesta de los superconductores a un campo magnético externo, lo que nos llevo a su clasificación en dos tipos distintos. Sin embargo, aunque tuvimos en cuenta en cierto modo la geometría de la muestra superconductora, siempre trabajamos con formas simplemente conexas. En este apartado veremos un resultado curioso, predicho por London, de lo que ocurre si tomamos un anillo superconductor en lugar de un trozo sin agujeros. Es importante que el espesor del anillo sea grande comparado con la longitud de penetración. Los pasos a seguir consistirían en:

1. <u>Poner un campo magnético tal que atraviese el agujero sin inclinación.</u> Como estamos en estado normal, el flujo atravesará el vacío de la parte exterior del anillo y de la interior y

también el propio anillo.

- 2. <u>Enfriar el anillo hasta que pase al estado superconductor</u>. Entonces el flujo queda expulsado del material, pero seguirá existiendo tanto en el exterior como en el agujero.
- 3. <u>Quitar la fuente de campo magnético.</u> Lo que ocurre es que las líneas de fuerza que atraviesan el agujero quedan atrapadas y pasan a rodear el anillo.

¿Pudiera ser que el flujo a través del centro disminuyera hasta desaparecer? La respuesta es que no, ya que  $\partial \phi / \partial t = \oint E = 0$  en un superconductor. A medida que reducimos el campo aplicado se origina una supercorriente en el anillo para contrarrestar el efecto del flujo y mantenerlo constante. Dicha supercorriente fluye rodeando el anillo cerca de la superficie, a la profundidad de la longitud de penetración  $\lambda$ .

Se puede realizar un razonamiento similar a lo que ocurre cuando la muestra es simplemente conexa. En este caso, sin embargo, hay que tener en cuenta que la



Figura 10: Diagrama de un superconductor con forma de anillo en el que las líneas de campo magnético se han quedado atrapadas rodeando el agujero y existe una supercorriente girando en el interior, rodeando al agujero y cercano a la superficie [13].

densidad de corriente J es nula en el interior del anillo. Vamos a partir de la siguiente ecuación:

$$\boldsymbol{J} = \frac{h}{m} \left( \nabla \theta - \frac{q}{\hbar} \boldsymbol{A} \right). \tag{3.16}$$

Ésta proviene de sustituir la función de onda  $\psi(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})e^{i\theta(\mathbf{r})}$  ( $\rho \ y \ \theta$  son dos funciones reales) en la ecuación mecanocuántica de la densidad de corriente, que veremos más adelante en la teoría de Ginzburg-Landáu, y que en última instancia se acaba reduciendo a las ecuaciones de London. Como la densidad de corriente es nula en el interior del anillo, la ecuación 3.16 se transforma en

$$\hbar \nabla \theta = q \mathbf{A}. \tag{3.17}$$

Por un lado, consideramos la integral de línea sobre una curva  $\Gamma$  en el anillo que rodee al agujero, cerrada y que no se encuentre cerca de la superficie. Por otro lado, notar que la integral de línea de A sobre un camino cerrado es igual al flujo a través de la espira. Entonces se tiene que

$$\hbar \oint \nabla \theta \cdot d\boldsymbol{s} = q \oint \boldsymbol{A} \cdot d\boldsymbol{s} = q \Phi$$
(3.18)

y, por tanto,

$$\oint \nabla \theta \cdot d\boldsymbol{s} = \frac{q}{\hbar} \Phi. \tag{3.19}$$

La integral de línea del gradiente de una función entre dos puntos es la diferencia de los valores de la función en dichos puntos. Así,

$$\int_{a}^{b} \nabla \theta \cdot d\boldsymbol{s} = \theta_{b} - \theta_{a}. \tag{3.20}$$

Si *a* y *b* son puntos coincidentes de modo que la integral recorra una espira, en una muestra simplemente conexa la integral sería cero. Sin embargo, como aquí la espira estaría rodeando el agujero del anillo, resulta que el único requisito físico que se puede imponer es que para cada punto haya un solo valor de la función de onda. De este modo, la función de onda  $\psi = \sqrt{\rho}e^{i\theta}$ asociada a un  $\theta$  cualquiera, es la misma que para  $\theta = 2\pi n, n \in \mathbb{Z}$ . Sustituyendo la diferencia entre dos de estos  $\theta$  en la ecuación 3.19 se llega a que:

$$\Phi = \frac{2\pi n\hbar}{q}.\tag{3.21}$$

lo cual indica que el flujo debe ser siempre un entero de la cantidad  $2\pi\hbar/q$ , es decir, es un múltiplo de una unidad cuántica. ¡El flujo está cuantizado!

London predijo que la unidad básica de flujo debía ser precisamente  $2\pi\hbar/q$  con q la carga del electrón. Posteriormente, en 1961, Deaver y Fairbank en la Universidad de Standford y casi a la

vez Doll y Nabauer en Alemania consiguieron medir el flujo experimentalmente.

Sin embargo, lo que se encontró fue que la unidad básica de flujo era la mitad de lo que había dicho London. La q de la ecuación 3.21 no es la carga de un electrón sino la carga de un par de electrones, y por tanto  $q = 2q_e$ . Así, se define el flujo básico unitario como

$$\Phi_0 = \frac{\pi\hbar}{q_e} = \frac{h}{2q_e} = 2.0679 \cdot 10^{-7} \text{ G cm}^2 \approx 2 \cdot 10^{-7} \text{ G cm}^2.$$
(3.22)

Y el flujo es, finalmente,

$$\Phi = n\Phi_0. \tag{3.23}$$

#### 3.2. Teoría de Bardeen, Cooper y Schrieffer

Durante varios años, se creyó que el fenómeno de la superconductividad era debido a la acción conjunta de los electrones de conducción. No fue hasta 1957 cuando se desarrolló una teoría microscópica de la mano de John Bardeen, Leon Cooper y Robert Schrieffer conocida por el nombre de *teoría BCS*, por las iniciales de sus autores, que explicara de manera acertada y completa lo que estaba ocurriendo a pequeña escala, en particular, con los electrones.

Hablemos primero de la función de onda: Born fue el primero en interpretar la  $\Psi$  de la ecuación de Schrödinger como una amplitud de probabilidad. La función de onda de un electrón en un átomo, dada por  $\Psi(\vec{r})$ , describe al electrón como una carga puntual (no uniforme, como se creyó al principio). Al considerar la situación en la que hay un gran número de partículas en el mismo estado y, por tanto, todas ellas tienen la misma función de onda, si miramos un volumen pequeño dx dy dz, encontraremos aproximadamente  $\Psi\Psi^*dx dy dz$  de ellas, de modo que  $\Psi\Psi^*$  se puede interpretar como la densidad de partículas e, incluyendo q en  $\Psi$ , como una densidad de carga. De esta manera también se concluye que  $\hat{J}$  es la densidad de corriente eléctrica.

Así pues, en el caso de tener muchas partículas en el mismo estado, propiedades como la densidad de carga y la corriente eléctrica se pueden calcular directamente a partir de las funciones de onda, por lo que éstas toman un significado físico en el marco de la física clásica, al producir

# fenómenos apreciables en situaciones macroscópicas. La superconductividad se trata de un fenómeno cuántico macroscópico.

El problema reside en que no se puede colocar una multitud de electrones en el mismo estado, ya que al ser partículas fermiónicas (tienen spin semientero), siguen la *estadística de Fermi-Dirac*, y no pueden incumplir el *principio de exclusión de Pauli*.

Es por ello que, en 1956, Cooper propuso la idea clave de la teoría BCS, según la cual los portadores de carga en un superconductor eran los electrones agrupados en parejas, que recibieron el nombre de *pares de Cooper*. Al considerar esta agrupación, cada par de electrones pasaba a tener spin 0 ó 1 y por tanto de naturaleza bosónica, que sigue la estadística de *Bose-Einstein* y que permite que haya una infinidad de partículas en el mismo estado cuántico. Por tanto, los pares daban lugar a estados ligados.

La formación de estos pares es muy llamativa, ya que los electrones poseen igual carga y por lo tanto su principal interacción, la Coulombiana, es repulsiva. En efecto, la interacción entre electrones de un mismo par de Cooper es extremadamente débil: se necesita sólo un ligero incremento en la temperatura para que las partículas sufran agitación térmica y se conviertan en electrones normales.

La primera gran dificultad que hubo que solventar en el desarrollo de la teoría fue el descubrir la naturaleza de la interacción entre electrones. Se creía que se trataba de un acoplamiento entre éstos debido a los iones positivos de la red metálica. Este mecanismo fue propuesto por Frölich en 1950 y se verificó experimentalmente poco después del descubrimiento del *efecto isotópico*, el cual sustentaba la idea de que los iones en el metal efectivamente jugaban un papel importante en superconductividad.

Frölich sugirió que la interacción entre electrones y las vibraciones de la red o *fonones* podía dar lugar a una interacción efectiva entre los propios electrones. Los iones positivos de la red metálica provocan que los electrones estén ligados a las vibraciones de la red, con lo cual pueden

emitir fonones y también absorberlos. En otras palabras: cuando un electrón atraviesa la red cristalina de átomos, provoca que los iones positivos se aproximen a él, generando un exceso de carga positiva en una zona de la red y provocando que un electrón cercano se sienta atraído hacia esa zona.



Figura 11: Una red cristalina de iones positivos (en azul), y dos electrones (en rojo) moviéndose hacia donde indica la flecha. El que se encuentra más a la izquierda, en su movimiento, provoca que los iones positivos de la red que se encuentren más cerca, se aproximen a él. La zona que rodea el electrón adquiere una carga positiva, incluso durante el breve momento en el que el electrón ya ha salido de esa zona. Entonces el electrón de la derecha que sigue su sentido, se ve atraído por la zona de carga positiva. Esto produce que los electrones interactúen entre ellos y se "atraigan" a pesar de la repulsión Coulombiana.

Para calcular la energía de un par de electrones que viajan a través de la red a partir de teoría de perturbaciones, se considera un estado intermedio en el que un electrón emite un fonón que es absorbido por otro electrón. Esto da lugar a que la energía de los dos electrones cambie, así que el efecto del fonón resulta como si los electrones hubieran tenido una interacción directa entre sí.



Figura 12: Intercambio de un fonón de momento q entre dos electrones. Los números de onda iniciales de los electrones son k y k'. El primero emite un fotón y el segundo lo absorbe, por lo que los finales acaban siendo k - q y k' + q respectivamente [14].

La interacción directa equivalente a esta transmisión del fonón es:

$$V(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k'}, \boldsymbol{q}) = \frac{g^2 \hbar \omega_{\boldsymbol{q}}}{\left(\varepsilon_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}} - \varepsilon_{\boldsymbol{k}}\right)^2 - \left(\hbar \omega_{\boldsymbol{q}}\right)^2}$$
(3.24)

donde los momentos iniciales de los electrones son  $\hbar\omega_k$  y  $\hbar\omega_{k'}$  y el del fonón de intercambio es  $\hbar\omega_q$ ;  $\varepsilon_k$  es la energía del electrón con número de onda k,  $\hbar\omega_q$  es la energía del fonón y por último g es una constante de acoplamiento entre electrones y fonones.

La interacción es atractiva cuando  $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}) < 0$ , lo que ocurre si  $|\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}}| < \hbar \omega_{\mathbf{q}}$ . Teniendo en cuenta, además, que la fuerza electrostática de Coulomb siempre produce una interacción repulsiva entre los electrones, se deduce que el estado superconductor se tiene cuando la fuerza neta de ambas interacciones es atractiva.

A pesar de la ecuación 3.24 provenga de un sólo intercambio de un fonón, no es sencilla de trabajar y menos aún al tener en cuenta la fuerza de Coulomb. Así pues, Bardeen introdujo la siguiente simplificación:

$$V_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'} = \begin{cases} -V & si |\varepsilon_{\boldsymbol{k}}| < \hbar\omega_D \ y |\varepsilon_{\boldsymbol{k}'}| < \hbar\omega_D \\ 0 & \text{otro caso} \end{cases}$$
(3.25)

donde  $\hbar\omega_D$  es la energía de Debye de los fonones en la red,  $V_{kk'}$  es la interacción entre electrones previa al scattering. Tras el scattering, los electrones tienen momentos  $\hbar k_1$  y  $\hbar k'_1$  respectivamente, y por la conservación del momento:

$$\hbar \boldsymbol{k}_1 + \hbar \boldsymbol{k}_1' = \hbar \boldsymbol{k} + \hbar \boldsymbol{k}' = \hbar \boldsymbol{K}$$
(3.26)

con  $\hbar K$  el momento del centro de masas de los electrones.

Cabe destacar varias características de esta simplificación:

- Las energías  $\varepsilon_{k}$  y  $\varepsilon_{k'}$  están medidas desde la superficie de Fermi, con lo cual si  $k < k_{F}$ entonces  $\varepsilon_{k} < 0$  y si si  $k > k_{F}$  entonces  $\varepsilon_{k} > 0$ .
- Debido al *principio de exclusión de Pauli*, los electrones que se encuentran dentro de la esfera de Fermi no pueden participar de esta interacción porque no pueden saltar a ningún otro nivel.
- La interacción es atractiva si ambas ε<sub>k</sub> y ε<sub>k'</sub> son menores que la energía media de un fonón y por ello sirve coger la energía de Debye.
- La constante de interacción anterior es del orden de  $V_{kk'} \approx \frac{g^2}{\hbar\omega_D}$ .

¿Cómo sabe un electrón cual es su pareja para formar el par de Cooper? Notar que la interacción entre dos electrones es más efectiva si  $\hbar \mathbf{K} = 0$ . Si miramos el efecto de la interacción en aquellos pares con momento de centro de masa  $\hbar \mathbf{K}$ , para que la interacción involucre a un par concreto, cada electrón debe encontrarse dentro de una capa con grosor  $\hbar \omega_D$  de energía. Si construimos la figura 13a, se ve que los posibles puntos de coincidencia se encuentran en la intersección entre las dos capas.



(a) Construcción de una esfera de Fermi de radio  $k_F$  y una segunda desplazada un momento  $\mathbf{K}$  para encontrar los niveles energéticos y con momento de centro de masa  $\hbar \mathbf{K}$ . A medida que  $\mathbf{K}$  tiende a 0, las esferas se interseccionan más y se involucran más niveles electrónicos [10].



(b) Un par de Cooper señalizado en medio de una red cristalina con electrones en movimiento. Notar que los pares de Cooper no tienen por qué formarse con los electrones que más cerca se encuentren y pueden alcanzar tamaños de micras [15].

Figura 13: Figuras ilustrativas de los momentos de un par de Cooper (izquierda) y un par de Cooper señalizado en una red cristalina (derecha).

Es decir, el número de niveles electrónicos involucrados en la interacción crece a medida que K decrecen, llegando al máximo cuando K = 0. Por tanto, la interacción entre dos electrones es más fuerte cuando los electrones tienen momento opuesto: k y -k, con lo que dos electrones pueden estar relativamente próximos pero no formar par.

Además, no importa lo débil que pueda ser la interacción, pues un par de Cooper siempre tiene un estado ligado, con energía de ligadura dada por

$$E_b = 2\hbar\omega_D \exp\left[-2/N(0)V\right],\tag{3.27}$$

siendo N(0) la densidad de estados con energía en la superficie de Fermi. Equivalentemente,  $N(0)\delta E$  es el número de niveles electrónicos (sin contar spin) con una energía entre  $\varepsilon_F$  y  $\varepsilon_F + \delta E$ .

Cooper también encontró el radio asociado a esta energía de ligadura:

$$R \approx \frac{\hbar^2 k_F}{m E_b},\tag{3.28}$$

que es del orden de  $10^{-6}$  m, luego los pares de Cooper pueden alcanzar un tamaño gigantesco comparado con la escala atómica.

#### 3.2.1. Estado fundamental superconductor

El estado fundamental superconductor o estado fundamental  $BCS^1$ , que se da a temperatura en el cero absoluto T = 0 K, es aquel en el que todos los electrones se encuentran en forma de pares de Cooper, y éstos están en el estado energético más bajo posible. El estado fundamental superconductor tiene menor energía que el del estado fundamental normal, ya que lógicamente el sistema tiende a establecerse en el de menor energía y si no fuera así no ocurriría la superconductividad.

El cálculo realizado en el apartado anterior tiene el defecto de seleccionar dos electrones que forman un par de Cooper y diferenciarlos del resto. Con lo cual, ahora se proceden a realizar los cálculo del estado fundamental para todos los pares de Cooper y no sólo para uno específico. La energía del estado fundamental se calcula por el método variacional y para ello se construye la función de onda variacional.

De esta manera, en el estado fundamental sólo pueden ocurrir dos opciones: o bien un par de Cooper está vacío,  $|00\rangle$ , o bien está ocupado por los dos electrones,  $|11\rangle$ , donde éstos vienen representados por  $(\mathbf{k},\uparrow)$  y  $(-\mathbf{k},\downarrow)$  respectivamente. La función de onda total viene dada por

$$\Phi = \prod_{k} \psi_{k} \tag{3.29}$$

 $\cos$ 

$$\psi_{\boldsymbol{k}} = u_{\boldsymbol{k}}^* \left| 00 \right\rangle + v_{\boldsymbol{k}} \left| 11 \right\rangle.$$

Se tiene que  $|u_{\mathbf{k}}|^2$  es la probabilidad de que el par  $(\mathbf{k},\uparrow)$ ,  $(-\mathbf{k},\downarrow)$  esté desocupado y  $|v_{\mathbf{k}}|^2$  la probabilidad de que esté ocupado. Por lo tanto, vamos a hallar las amplitudes variacionales  $u_{\mathbf{k}}^*$ 

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>En este apartado me referiré al estado fundamental superconductor como estado fundamental a no ser que especifique lo contrario.

(se utiliza por convenio en vez de  $u_k$ ) y  $v_k$  a partir de las condiciones

$$u_{\boldsymbol{k}} = u_{-\boldsymbol{k}} \ge v_{\boldsymbol{k}} = v_{-\boldsymbol{k}}, \tag{3.30}$$

y la de normalización

$$|u_{k}|^{2} + |v_{k}|^{2} = 1. aga{3.31}$$

Hay que tener en cuenta que el estado variacional de la ecuación 3.29 no representa un número fijo de partículas. Lo que en un primer momento se vio como una bajeza del formalismo BCS, se puede explicar mediante la relación de incertidumbre entre numero de partículas y fase,  $\delta N \delta S \sim$ 1, y atendiendo al hecho de que en un superconductor el número de electrones superconductores varía. Para nuestro cálculo, vamos a utilizar una fase fija de  $v_k$  relativa a  $u_k$ , S, la fase del estado BCS. Veremos que las cuentas se simplifican mucho, aunque también se podría hace el cálculo sumando a todos los estados de diferente S.

Para calcular el valor esperado del Hamiltoniano para el estado  $\Phi$  de la ecuación 3.29 se debe tener en cuenta pues la ligadura  $\langle \Phi | \hat{N} | \Phi \rangle = N$ , siendo  $\hat{N}$  el operador número y N el número medio de partículas. Utilizando el método de los multiplicadores indeterminados se minimiza  $\langle \Phi | \mathscr{H} - \mu \hat{N} | \Phi \rangle$  y resulta que  $\mu = \varepsilon_F$ , la energía de Fermi. Dado que  $\hat{N}$  actúa junto al operador de energía cinética K,

$$\langle \Phi | K - \mu \hat{N} | \Phi \rangle = \sum_{k} 2\varepsilon_{k} |v_{k}|^{2}$$

donde el 2 viene, recordemos, de que  $|v_k|^2$  es la probabilidad de ocupación del par, no de los electrones, y  $\varepsilon_k$  es la energía de cada partícula medida desde  $\varepsilon_F$ . En cuanto al valor esperado de la energía potencial

$$\langle \Phi | V | \Phi \rangle = \sum_{\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k'}} V_{\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k'}} u_{\boldsymbol{k}} v_{\boldsymbol{k'}}^* u_{\boldsymbol{k'}}^* v_{\boldsymbol{k}},$$

ya que la amplitud para el estado inicial es  $u_{k'}^* v_k$  y la del final es  $u_k v_{k'}^*$ .

Así, el valor esperado del Hamiltoniano es

$$\langle \Phi | \mathscr{H} - \mu \hat{N} | \Phi \rangle = \sum_{\mathbf{k}} 2\varepsilon_{\mathbf{k}} |v_{\mathbf{k}}|^2 + \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k'}} V_{\mathbf{k},\mathbf{k'}} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k'}}^* u_{\mathbf{k'}}^* v_{\mathbf{k}}.$$

Ahora, se procede a minimizarlo con respecto a las variaciones de  $v_{\mathbf{k}}^*$ . Para ello tenemos en cuenta que la variación de  $u_{\mathbf{k}}$  se relacionan con las de  $v_{\mathbf{k}}^*$  a partir de la condición de normalización 3.31:  $\partial u_{\mathbf{k}}/\partial v_{\mathbf{k}}^* = -v_{\mathbf{k}}/u_{\mathbf{k}}^*$ .

$$\frac{\partial}{\partial v_{\boldsymbol{k}}^*} \left\langle \Phi | \mathscr{H} - \mu \hat{N} | \Phi \right\rangle = 2\varepsilon_{\boldsymbol{k}} v_{\boldsymbol{k}} + \sum_{\boldsymbol{k'}} V_{\boldsymbol{k'k}} u_{\boldsymbol{k'}} v_{\boldsymbol{k'}} u_{\boldsymbol{k}}^* + \sum_{\boldsymbol{k'}} V_{\boldsymbol{kk'}} u_{\boldsymbol{k'}}^* v_{\boldsymbol{k'}}^* \frac{\partial u_{\boldsymbol{k}}}{\partial v_{\boldsymbol{k}}^*} v_{\boldsymbol{k}}, \tag{3.32}$$

definiendo  $\Delta_{k} = \sum_{k'} V_{kk'} u_{k'} v_{k'}$  e igualando a cero la ecuación anterior:

$$2\varepsilon_{\boldsymbol{k}}v_{\boldsymbol{k}}u_{\boldsymbol{k}}^* + \Delta_{\boldsymbol{k}}u_{\boldsymbol{k}}^{*2} - \Delta_{\boldsymbol{k}}^*v_{\boldsymbol{k}}^2 = 0.$$
(3.33)

Teniendo en cuenta la condición de normalización, suponemos una forma general para las amplitudes variacionales,  $v_{\mathbf{k}} = \exp(i\phi_{\mathbf{k},1}) \sin \frac{1}{2}\theta_{\mathbf{k}}$  y  $u_{\mathbf{k}}^* = \exp(i\phi_{\mathbf{k},2}) \cos \frac{1}{2}\theta_{\mathbf{k}}$ , con lo que la ecuación previa pasa a ser

$$2\varepsilon_{\boldsymbol{k}}\cos\frac{1}{2}\theta_{\boldsymbol{k}}\sin\frac{1}{2}\theta_{\boldsymbol{k}} + \Delta_{\boldsymbol{k}}\exp\left[-(\phi_{\boldsymbol{k},1} - \phi_{\boldsymbol{k},2})i\right]\cos^{2}\frac{1}{2}\theta_{\boldsymbol{k}} - \Delta_{\boldsymbol{k}}^{*}\exp\left[(\phi_{\boldsymbol{k},1} - \phi_{\boldsymbol{k},2})i\right]\sin^{2}\frac{1}{2}\theta_{\boldsymbol{k}} = 0$$
(3.34)

donde vemos que  $u_k$  y  $v_k$  han sido sustituidos por las fases  $\theta_k$  y  $\phi_{k,1} - \phi_{k,2}$ , siendo esta última la de  $\Delta_k$ . Por tanto  $\Delta_k = |\Delta_k| \exp[(\phi_{k,1} - \phi_{k,2})i]$  y sustituyendo queda

$$\varepsilon_{\boldsymbol{k}}\sin\theta_{\boldsymbol{k}} + |\Delta_{\boldsymbol{k}}|\cos\theta_{\boldsymbol{k}} = 0. \tag{3.35}$$

Finalmente se obtiene la solución

$$\sin \theta_{k} = -\frac{|\Delta_{k}|}{E_{k}} \, \mathrm{y} \, \cos \theta_{k} = \frac{\varepsilon_{k}}{E_{k}}$$
(3.36)

siendo  $E_{\mathbf{k}}^2 = \varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + |\Delta_{\mathbf{k}}|^2$ . Posteriormente veremos cuál es el significado de  $E_{\mathbf{k}}$ .

Aunando las ecuaciones anteriores y teniendo en cuenta cómo hemos definido  $\Delta_k$  resulta que se puede escribir como

$$\Delta_{\boldsymbol{k}} = -\sum_{\boldsymbol{k}'} V_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'} \frac{\Delta_{\boldsymbol{k}'}}{2E_{\boldsymbol{k}'}}.$$
(3.37)

Para el caso de la interacción propuesta en 3.25 se obtiene que  $\Delta$  es independiente de k

$$\boxed{1 = V \sum_{\boldsymbol{k}'} \frac{1}{2E_{\boldsymbol{k}'}}} \tag{3.38}$$

con la suma restringida a la región indicada en 3.25. Antes de proseguir con el valor de las amplitudes, notar que por cómo definimos N(0) anteriormente, y dado que  $\sum_{k} = N(0) \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} d\varepsilon$ , la ecuación 3.38 queda

$$1 = N(0)V \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{d\varepsilon}{(\varepsilon^2 + |\Delta|^2)^{1/2}},\tag{3.39}$$

evaluando la integral:

$$|\Delta| = \frac{\hbar\omega_D}{\sinh[1/N(0)V]}.$$
(3.40)

y si se asume que  $N(0)V \ll 1$ , que se llama *límite de acoplamiento débil* y que sucede para muchos superconductores, entonces nos encontramos de nuevo con la ecuación 3.27

$$|\Delta| = 2\hbar\omega_D \exp\left[-2/N(0)V\right]. \tag{3.41}$$

Regresando a nuestro cálculo, obtenemos las amplitudes variacionales a partir de despejar de 3.36 y teniendo en cuenta la condición de normalización 3.31

$$|u_{\boldsymbol{k}}|^2 = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\varepsilon_{\boldsymbol{k}}}{E_{\boldsymbol{k}}} \right) |\mathbf{y}| |v_{\boldsymbol{k}}|^2 = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\varepsilon_{\boldsymbol{k}}}{E_{\boldsymbol{k}}} \right).$$
(3.42)

Sustituimos todos estos valores en el valor esperado del Hamiltoniano  $\mathscr{H} - \mu \hat{N}$  para obtener la energía variacional del estado fundamental BCS

$$E_0 = \sum_{k} [\varepsilon_k (1 - \cos \theta_k) + \frac{1}{2} |\Delta_k| \sin \theta_k]$$
(3.43)

$$=\sum_{\boldsymbol{k}} \left( \varepsilon_{\boldsymbol{k}} - \frac{\varepsilon_{\boldsymbol{k}}^2}{E_{\boldsymbol{k}}} - \frac{|\Delta_{\boldsymbol{k}}|^2}{2E_{\boldsymbol{k}}} \right).$$
(3.44)

Finalmente vamos a comprobar que la energía del estado variacional es menor que la del estado normal.

$$E_0 = -2N(0) \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} \left( \frac{\varepsilon^2}{(\varepsilon^2 + \Delta^2)^{1/2}} + \frac{\Delta^2}{2(\varepsilon^2 + \Delta^2)^{1/2}} \right) d\varepsilon$$
(3.45)

$$E_N = \sum_{|\mathbf{k}| < k_F} 2\varepsilon_{\mathbf{k}} = N(0) \int_{-\hbar\omega_D}^0 = -2N(0) \int_0^{\hbar\omega_D} \varepsilon \, d\varepsilon$$
(3.46)

Comparando las ecuaciones 3.45 y 3.46 se ve que  $E_0 < E_N$ , ya que

$$\frac{\varepsilon^2}{(\varepsilon^2 + \Delta^2)^{1/2}} + \frac{\Delta^2}{2(\varepsilon^2 + \Delta^2)^{1/2}} > \varepsilon.$$
(3.47)

Además, su diferencia viene dada por:

$$E_0 - E_N = -\frac{2N(0)(\hbar\omega_D)^2}{\exp[2/N(0)V] - 1},$$
(3.48)

que para el límite de acoplamiento débil se reduce a

$$E_0 - E_N = -2N(0)(\hbar\omega_D)^2 \exp\left[-2/N(0)V\right].$$
(3.49)

#### 3.2.2. Gap de energía y densidad de estados

Una corriente eléctrica se puede establecer en un material superconductor porque todos los electrones se mueven en conjunto, es decir, el estado superconductor es un estado colectivo en el que los pares de Cooper actúan conjuntamente, como dejamos caer al principio de este apartado. No existe disipación de energía debida a la colisión de electrones individuales o iones de la red salvo que la temperatura sea lo suficientemente grande para romper el enlace de los pares de Cooper. El *gap de energía* o *banda prohibida*, que en este caso se refiere al gap del superconductor, es precisamente la energía necesaria requerida para romper los pares de Cooper.

En este apartado vamos a fijarnos en los estados excitados en el cero absoluto, T = 0 K, y veremos que  $|\Delta|$  obtenido en el apartado anterior es el gap de energía para los estados excitados más simples. Es decir, estos estados tienen por lo menos una energía  $|\Delta|$  por encima de  $E_0$ . El más elemental de todos estos estados excitados es el del *par roto*, que se caracteriza porque uno de los miembros del par  $(\mathbf{k}, -\mathbf{k})$  está ocupado y el otro está desocupado. Efectivamente, este estado tiene energía mayor que  $E_0$  porque

- el nivel ocupado tiene una cierta energía cinética  $\varepsilon_{\boldsymbol{k}}$  y
- la energía de enlace del par se pierde, con lo que  $u_{k}^{*}v_{k}^{*} = 0$ . Esto produce una pérdida de energía potencial de  $2\Delta_{k}^{*}u_{k}v_{k}$ .

Teniendo en cuenta estas nociones se encuentra que la diferencia entre la energía del par roto,  $E_{PR}$ , y la del estado fundamental es

$$E_{PR} - E_0 = \varepsilon_{\boldsymbol{k}} - 2\varepsilon_{\boldsymbol{k}} |v_{\boldsymbol{k}}|^2 - 2\Delta_{\boldsymbol{k}}^* u_{\boldsymbol{k}} v_{\boldsymbol{k}} = \varepsilon_{\boldsymbol{k}} \cos \theta_{\boldsymbol{k}} - |\Delta_{\boldsymbol{k}}| \sin \theta_{\boldsymbol{k}} = \frac{\varepsilon_{\boldsymbol{k}}^2}{E_{\boldsymbol{k}}} + \frac{|\Delta_{\boldsymbol{k}}|^2}{E_{\boldsymbol{k}}} = E_{\boldsymbol{k}}, \quad (3.50)$$

luego  $E_{\mathbf{k}}$  es la energía elemental de excitación.

Para el caso particular de la interacción 3.24 y asumiendo que estamos trabajando con una superficie de Fermi esférica,  $\Delta_{\mathbf{k}}$  es independiente de  $\mathbf{k}$ ,  $E_{\mathbf{k}} \geq \Delta$  (ya que  $E_{\mathbf{k}}^2 = \varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + |\Delta_{\mathbf{k}}|^2$ ),  $\varepsilon_{k}$  depende únicamente de k y la capa de interacción es tan fina que  $|k - k_{F}| \ll k_{F}$ , luego se obtiene

$$\varepsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} - \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m^*} = \hbar v_F (k - k_F)$$
(3.51)

donde  $v_F = \frac{\hbar k_F}{m^*}$  es la velocidad de Fermi y m<sup>\*</sup> la masa efectiva del electrón. Sustituyendo en la expresión de  $E_k$ 

$$E_k^2 = \hbar^2 v_F^2 (k - k_F)^2 + |\Delta|^2 \tag{3.52}$$

luego el valor mínimo de  $|\Delta|$  se obtiene cuando  $k = k_F$ .

Cabe mencionar que otro posible estado excitado aparte del de *par roto* es aquel en el que el par de Cooper está en el estado dado por el cambio de signos de 3.36 que da lugar al máximo en vez de al mínimo en el método variacional. Llamando a la energía de este estado  $E_{PE}$ , de *par excitado*, y de forma análoga a como hemos trabajado para el par roto resulta que

$$E_{PE} - E_0 = 2E_k. (3.53)$$

Por último, veamos lo que ocurre con la densidad de estados, N(E). Definimos N(E)dE como el número de niveles electrónicos (excluyendo spin) con energía entre  $E ext{ y } E + dE$ . Siguiendo el esquema habitual de física estadística, los niveles permitidos se distribuyen uniformemente en el espacio k y la superficie de Fermi es lo suficientemente fina como para que N(0) sea constante.

$$N(E) = \begin{cases} 0 & \text{si } |E| < |\Delta| \\ \frac{N(0)E}{(E^2 - |\Delta|^2)^{1/2}} & \text{si } |E| > |\Delta| \end{cases}$$
(3.54)

La densidad de estados de la teoría BCS puede verse representada en la figura 14.



Figura 14: Densidad de estados de la teoría BCS. Obsérvese el gap de energía de tamaño  $2\Delta$ . Los niveles que en el estado normal se encuentran a una energía  $|\Delta|$  de la superficie de Fermi se reordenan y apilan fuera de la región de la banda prohibida.

Es complicado acordarse de la fórmula del gap de energía  $\Delta$ , que hemos estado viendo. Fuera del cero absoluto de temperatura, existen otros desarrollos que nos permiten llegar, de hecho, a una expresión mucho más sencilla para  $\Delta$  y que aquí damos sin su desarrollo previo:

$$2\Delta(0) = 3.52k_B T_c \tag{3.55}$$

donde  $\Delta(0)$  es el gap de energía cuando T = 0 y  $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$  J/K es la constante de Boltzmann. El 2 proviene simplemente del convenio que se utiliza para las mediciones experimentales. Para el mercurio, por ejemplo, cuya temperatura crítica es  $T_c = 4.2$  K, se tiene que  $\Delta(0) = 1.02 \cdot 10^{-22}$  J = 0.64 meV. Se pueden comparar los resultados predichos por la teoría con los experimentales. La existencia del gap es posible verificarla mediante efecto túnel como veremos en breve, o viendo el comportamiento de la capacidad calorífica a baja temperatura. Además, la determinación de su valor se puede realizar utilizando espectroscopía y radiación electromagnética. Los pares de Cooper únicamente absorben la radiación si la energía del fotón es lo suficientemente grande como para romper el par de Cooper:  $\hbar \omega > 2\Delta$ , y lo típico es que sea del orden de meV. Por ello, lo mejor es realizar los experimentos con radiación de microondas.



Figura 15: Gráfica de la energía del gap normalizada frente a la temperatura, también normalizada, predicha por la teoría BCS. Se representan también los valores experimentales del estaño, tántalo y niobio medidos mediante efecto túnel. Se ve que estos datos se ajustan bastante bien a lo predicho por la teoría. Las leves diferencias con la curva se deben mayoritariamente a que la simplificación de la interacción dada por Bardeen es demasiado sencilla.

Aparte de por espectroscopía, el gap de energía se puede determinar midiendo la corriente que atraviesa la unión entre un metal normal y un superconductor en función del voltaje.

Recordemos que si tenemos **dos metales en estado normal** separados por una capa fina de aislante, de pocos nanómetros, se forma una barrera tal que los electrones no pueden atravesar los materiales. Por el contrario, las ondas pueden atravesar la barrera por *efecto túnel*. La corriente resultante del efecto túnel de los electrones que atraviesan el aislante obedece la ley de Ohm para voltajes pequeños.

Si lo que se tiene es **un metal normal y un superconductor** separados por una barrera aislante, entonces no se produce corriente a no ser que el voltaje aplicado sea mayor que un determinado voltaje crítico:

$$V_c = \frac{\Delta}{2e}.\tag{3.56}$$

Así, cuando  $v < V_c$  existe una pequeña corriente porque a cualquier temperatura por encima del cero absoluto siempre se van a tener algunos electrones excitados por encima del gap y que no formen par de Cooper. Cuando una energía de  $2eV_c$  es absorbida por un par de Cooper, éste se rompe y la corriente aumenta bruscamente. Cuando  $V > V_c$ , la corriente dependiente del voltaje se comportan como lo haría para metales normales. El gap se determina midiendo el voltaje medio en la zona de transición.

Cuando lo que se tiene son dos superconductores separados por una fina barrera aislante, como pudiera ser una cama de óxido de aluminio de nanómetros de espesor, lo que se tiene es una *unión Josephson*. Las medidas de corriente también se pueden realizar en este caso, sólo que hay que tener en cuenta que además del efecto túnel normal, también tiene lugar un efecto túnel superconductor, donde las partículas involucradas no son los electrones individuales sino los pares en conjunto con su función de onda del par entero.

Se tiene pues una corriente en la unión Josephson sin necesidad de que haya un voltaje aplicado, lo cual se conoce más específicamente como *efecto Josephson DC*. La corriente depende de la diferencia de fase entre la función de onda de un par de Cooper de uno de los superconductores,  $\phi_1$  y aquella en el otro superconductor,  $\phi_2$ . Como todos los pares de Cooper actúan coherentemente, las fases de todas las funciones de onda de cada par son la misma en cada superconductor. Así,

$$I = I_0 \sin(\phi_1 - \phi_2). \tag{3.57}$$

Más aún, Josephson relacionó estas fases con el valor de un potencial vectorial aplicado al sistema, de modo que la corriente puede depender del campo magnético en el que se encuentre la unión:

$$I = I_0 \frac{\sin \pi \Phi / \Phi_0}{\pi \Phi / \Phi_0},\tag{3.58}$$

donde  $\Phi$  es el flujo magnético total,  $\Phi_0$  es el cuanto de flujo e  $I_0$  depende de la temperatura, de la estructura de la unión (como el espesor de la barrera), pero no de dicho campo magnético. Gracias a esto, como el cuanto de flujo es muy pequeño, el efecto se puede utilizar para medir campos magnéticos con gran sensibilidad, lo cual se aplica a instrumentos como los SQUID, formados por muchísimas uniones Josephson, y de los cuales veremos una importante aplicación en la sección 4.2.

Precisamente si se aplica un voltaje de corriente continua  $V_{DC}$  a través de una unión, lo que se consigue es una corriente alterna cuya frecuencia viene dada por

$$f = \frac{2e}{h}V.$$
(3.59)

Así, tomando como ejemplo  $V = 1.00 \ \mu V$  y dado que  $e = 1.602 \cdot 10^{-19}$  C y  $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ J·s, se tiene que f = 483.5 MHz. Esta propiedad, conocida como **efecto Josephson AC**, ha sido estudiada empíricamente se ha empleado para determinar el valor del cociente e/h, ya que la frecuencia se puede medir con extrema precisión. También se ha observado el efecto inverso a éste, en el que se aplica un voltaje alterno  $V_{AC}$  a la unión y como consecuencia se ha producido una corriente continua.

Dos últimos comentarios para finalizar este apartado:

• La banda prohibida de los superconductores típicos es mucho menor que la de semiconduc-

tores típicos, que era cercana a los 1.5 eV. A medida que la temperatura incrementa desde cero, los pares de Cooper se van rompiendo y pasan a estado excitado, lo que provoca que haya un menor número de pares de Cooper en la interacción, por lo que el gap energético mengua hasta que en  $T = T_c$  se destruye el estado superconductor.

• En toda esta sección hemos tratado únicamente el caso de superconductores puros. Por ello, el momento  $\mathbf{k}$  era un buen número cuántico y los estados  $(\mathbf{k},\uparrow)$  y  $(-\mathbf{k},\downarrow)$  se ocupaban por pares. En 1959, Philip Warren Anderson amplió la teoría BCS al ámbito de los estados reversibles en el tiempo, donde se incluyen los superconductores con impurezas. Lo que Anderson demostró, es que en el equilibrio, las propiedades como  $T_c$ ,  $H_c$  y el gap de energía  $\Delta$  eran esencialmente independientes del camino libre medio de los electrones, lo que ya avanzamos en la sección previa.

#### 3.3. Breve resumen de la teoría de Ginzburg - Landáu

La teoría de Ginzburg-Landáu o teoría GL fue una teoría de la superconductividad publicada en 1950, previa a la teoría BCS. Su importancia se debe a que en ciertas regiones de temperatura y campo magnético, se vio que las ecuaciones GL se obtenían como consecuencia de la teoría BCS pero eran mucho más manejables, por lo que actualmente se continúan utilizando.

En los años previos, Landáu había desarrollado una teoría general acerca de que las *transi*ciones de fase de segundo orden se podían caracterizar mediante el orden de un parámetro y la dependencia de la energía libre con ese parámetro. En realidad se acabó viendo que esta última dependencia no siempre es cierta, pero sí lo es para superconductores, que es el caso que nos ocupa.

La transición del estado normal al estado superconductor de un metal se trata de una transición de fase de segundo orden. Los tipos de transiciones de fase de la materia fueron clasificados por primera vez por Paul Ehrenfest en 1933, a raíz del descubrimiento de la *transición lambda* del helio líquido [16]. Ehrenfest clasificó las transiciones de fase según las discontinuidades que hubiera en las derivadas de la función de energía libre. Se llaman *transiciones de primer orden* a aquellas cuya primera derivada es discontinua y *transiciones de segundo orden* si la primera derivada es continua y la segunda discontinua.

Volviendo a Ginzburg-Landáu, para un superconductor, el orden del parámetro que determina la transición de fase debe identificarse con la función de onda macroscópica,  $\psi$ . Esto significa dos cosas: que el orden del parámetro es complejo y que generalmente varía en el espacio:  $\psi = \psi(\mathbf{r})$ . La función de onda macroscópica, como parámetro de la transición, desaparece cuando  $T > T_c$  y su magnitud mide el grado de superconductividad en la posición  $\mathbf{r}$  bajo  $T_c$ . Al escribir la energía libre como función de  $\psi$  y del potencial vectorial  $\mathbf{A}$ , las condiciones para que sea mínima dan lugar a una ecuación de movimiento de  $\psi$  y una ecuación de la supercorriente en términos de  $\mathbf{A}$ .

De esta forma, la teoría GL también representa una generalización de la teoría de London en la situación concreta de que  $\psi$  varía espacialmente.

Desde la perspectiva de la teoría BCS, el orden del parámetro se puede ver como una función de onda de una sola partícula que describe la posición del centro de masas de un par de Cooper. Como todos los pares de Cooper se encuentran en el mismo estado de dos electrones, con una única función de onda sirve para describir todo el sistema.

En el estado fundamental del superconductor, dado que cada par está en un estado translacional invariante, el orden del parámetro es una constante y cambia cuando aparecen las supercorrientes o se aplica un campo magnético externo.

Ginzburg y Landáu asumieron que la corriente de un superconductor, bajo un campo magnético dado por un potencial vectorial A viene dada por la fórmula mecano-cuántica típica de la densidad de corriente, donde la partícula tiene carga -2e y masa 2m (por tratarse de un par) y cuya función de onda es  $\psi(\mathbf{r})$ :

$$\boldsymbol{j} = -\frac{e}{2m} \left[ \psi^* \left\{ \left( \frac{\hbar}{i} \boldsymbol{\nabla} + \frac{2e}{c} \boldsymbol{A} \right) \psi \right\} + \left\{ \left( \frac{\hbar}{i} \boldsymbol{\nabla} + \frac{2e}{c} \boldsymbol{A} \right) \psi \right\}^* \psi \right].$$
(3.60)

Precisamente esta asumpción fue a pieza clave de su teoría. A partir de aquí, si además se considera que la fase  $\phi$  de  $\psi = |\psi|e^{i\phi}$  varía más espacialmente que  $|\psi|$ , lo que ocurre es que la ecuación 3.60 para la densidad de corriente se convierte en:

$$\boldsymbol{j} = -\left[\frac{2e^2}{mc}\boldsymbol{A} + \frac{e\hbar}{m}\boldsymbol{\nabla}\phi\right] |\psi|^2.$$
(3.61)

Y sin más que tomar el gradiente, como  $|\psi|^2$  es constante, se obtiene la ecuación de London:

$$\boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{j} = -\frac{n_s e^2}{mc} \boldsymbol{B},\tag{3.62}$$

que resulta ser la ecuación de London identificando  $n_s = 2|\psi|^2$ , lo cual resulta bastante razonable, teniendo en cuenta que interpretamos  $\psi$  como la función de onda de una partícula con carga 2*e*.

### 4. Materiales superconductores

En un texto sobre superconductividad no podía faltar una sección dedicada a los materiales superconductores. He decidido dividir esta sección en dos partes. La primera es para introducir los superconductores de alta temperatura, que aparecieron en 1986 renovando el interés en la superconductividad de entonces y que a día de hoy son el frente abierto de toda esta rama de la física, pues aún quedan muchas incógnitas que resolver sobre ellos.

Hablaremos del interés que suscitan, su descubrimiento, los diferentes tipos que hay, sus propiedades eléctricas y magnéticas más características, su clasificación, las temperaturas críticas que alcanzan y expondremos algunas ideas sobre el mecanismo que los hace diferentes al resto de superconductores.

La segunda parte de esta sección está dedicada a algunas de las aplicaciones de la superconductividad y el uso de los materiales superconductores en la actualidad. Veremos aplicaciones en sistemas eléctricos, en mejorar la eficiencia energética poniendo el foco en las turbinas eólicas, usos de superconductores en transporte, en aceleradores de partículas y finalmente en medicina.

Haremos especial hincapié en cuáles son las ventajas e inconvenientes de los materiales superconductores frente a los convencionales, dejando entrever las muchas utilidades que nos pueden ofrecer en el futuro si se consigue descubrir un material superconductor con el que se pueda trabajar con comodidad.



Figura 16: Una rana flotando en un solenoide vertical con un campo magnético de B = 16 T debido al efecto de levitación diamagnética. Cualquier objeto diamagnético puede levitar si se le aplica suficiente campo magnético externo. La levitación magnética es una de las muchas cosas que se pueden lograr mediante superconductividad, aunque se utiliza para fines un poco menos estrambóticos... [17]

#### 4.1. Superconductores de alta temperatura

Durante décadas de investigación, el enfriamiento para llegar al estado superconductor se realizó mediante el helio líquido, con el que se podían alcanzar temperaturas cercanas a la suya de ebullición: T = 4.2 K que ya hemos mencionado. La razón por la que se construyeron tantos imanes superconductores a pesar del elevado coste del helio líquido es que dichos imanes no consumen potencia para mantener las grandes intensidades de corriente que se necesitan para producir campos magnéticos elevados.

El estudio de la superconductividad se revolucionó en 1986 de la mano de J. Georg Bednorz y K. Alexander Müller, cuyos descubrimientos dieron lugar a los llamados *superconductores de alta temperatura*, definidos como aquellos materiales que presentan el estado superconductor a una temperatura por encima de T = 77 K, que es la de ebullición del nitrógeno.

El descubrimiento de estos nuevos materiales dio lugar a una nueva serie de ventajas e inconvenientes. Entre las ventajas, cabe destacar que el nitrógeno líquido es relativamente más barato que el helio líquido. Sin embargo, los superconductores de alta temperatura suelen ser frágiles y tóxicos (como parecen indicar sus enrevesadas fórmulas químicas), cualidades que dificultan enormemente su uso.

A presión ambiente, el material superconductor que ha dado lugar a la temperatura más alta es el HgBa<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8+ $\delta$ </sub> dopado con talio, que presenta  $T_c = 138$  K. Si buscamos superconductores a presiones mucho más altas que la ambiental, entonces podemos encontrarnos con materiales que pasan al estado superconductor a temperaturas mayores a T = 160 K [4]. En la figura 17 se puede ver un gráfico que representa el descubrimiento de algunos materiales superconductores y sus temperaturas críticas correspondientes desde principios del siglo anterior hasta la actualidad.



Figura 17: Cronograma desde 1900 hasta 2015 que representa los materiales superconductores descubiertos a partir de 1911 y sus temperaturas críticas alcanzadas. Los superconductores están clasificados según su composición en varios tipos, tal y como indica la leyenda. Notar el salto en las temperaturas críticas de las cerámicas de 1986 y 1987 (rombos azules), son materiales en los que nos vamos a centrar ahora. Los materiales situados en la parte superior derecha del cronograma tienen las mayores  $T_c$ , pero logradas bajo presiones titánicas [18] [19] [20].

La teoría BCS proporciona dos conclusiones posibles acerca de cómo se pueden lograr superconductores de alta temperatura.

- La interacción entre fonones y electrones es especialmente fuerte, la red de átomos tiene tendencia a ser inestable y existe una densidad muy alta de estados electrónicos en la superficie de Fermi.
- En muchos casos, la interacción de Coulomb (repulsiva) entre electrones podría dar lugar a una interacción efectiva atractiva mayor que la mediada por fonones. Esto aumentaría la energía de ligadura de los pares de Cooper y, por tanto, la temperatura de emparejamiento.

Bednorz y Müller descubrieron que la familia de compuestos metálicos y óxidos cúpricos formada por Ba-La-Cu-O, conocida como LBCO, tenía una temperatura crítica  $T_c \approx 30$  K. En concreto, uno de los primeros compuestos en el que midieron la caída de la resistividad eléctrica fue en el Ba<sub>0.75</sub>La<sub>4.25</sub>Cu<sub>5</sub>O<sub>5(3-y)</sub> donde el valor y no se conoce con exactitud. Este compuesto, cuasimetálico a temperatura ambiente, pasaba a estado superconductor entre T = 20 K y T = 30K, dependiendo de la densidad de corriente. Además, ya al principio se observó que la caída de la resistencia eléctrica no era tan aguda como en los superconductores típicos.

Las diferencias entre unos y otros pueden deberse a que existe una mezcla de estados superconductores y estados normales, en vista de la gran cantidad de elementos que forman estos nuevos compuestos. Bednorz y Müller recibieron el Premio Nobel en 1987 por sus descubrimientos y constituyeron el marco de trabajo de los años próximos, reavivando así el interés por la superconductividad.

Un poco más tarde, se encontraron materiales cerámicos con temperaturas de transición cercanas a T = 90 K, de la forma  $Ba_{1-x}Y_xCuO_{3-y}$  [21] y tras una mejora mejora de los métodos, tanto de preparación de cristales y capas como de análisis, surgió el YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>. Este último, mejor conocido como el YBCO, fue uno de los materiales que atrajo mayor interés, aunque el átomo de itrio (Y) también puede ser reemplazado con alguna de las tierras raras como La, Nd, Sm, Ho, Er, Lu aunque quizás sean más común Eu o Gd. A esta familia se la conoce como materiales 123 debido a la estequiometría de la fórmula y se caracterizan por tener temperaturas críticas hasta T = 95 K.

Es interesante destacar el efecto que produce la deficiencia de oxígeno, x, presente en el compuesto YBCO. En la figura 18a se representa la caída en la resistividad con la disminución de la temperatura para diferentes valores de x. Cuando x toma valores pequeños, entre 0 y 0.1, se tiene  $T_c \approx 90$  K pero en el estado normal los valores medidos de resistividad son extremadamente bajos. En cambio, a medida que x aumenta hasta valores en torno a 0.3, se ve una disminución muy drástica en la temperatura de transición,  $T_c \approx 60$  K, pero en el estado normal la resistividad

observada es mayor que en el caso anterior.

También se ha estudiado la dependencia entre la magnetización del YBCO con la temperatura. Para ello, tras enfriar el espécimen, se introduce en un magnetómetro de muestra vibrante, se aplica un campo magnético externo  $B_{ext}$  producido por unas bobinas y se mide la frecuencia vibracional, que es función de la magnetización. Debido a la relación  $B = \mu_0 M + B_{ext}$  y por el efecto del diamagnetismo perfecto, el término  $\mu_0 M$  debería ser del mismo orden de magnitud que  $B_{ext}$  por debajo de la temperatura de transición. Sin embargo, lo que ocurre es que se alcanzan valores de mil veces  $B_{ext}$ , lo cual se debe tanto a la desmagnetización como a la presencia de inhomogeneidades en la muestra, ver figura 18b.



(a) Resistividad de varias muestras de  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  con una deficiencia de oxígeno x entre 0 y 0.3. El contenido de oxígeno se fija introduciendo la muestra en un flujo de oxígeno y posteriormente enfriando con nitrógeno líquido [9].



(b) Magnetización  $\mu_0 \mathbf{M}$  en función de la temperatura para una lámina de YBCO. Primero se enfría la muestra sin campo magnético (ZFC, del inglés "zero magnetic field") y después se aplica un campo magnético en un rango entre 1 mT y 10 mT [9].

Figura 18: Estudio de la deficiencia de oxígeno y su efecto en la resistividad y en la temperatura de transición (izquierda) y dependencia de la magnetización con la temperatura (derecha) para varios especímenes de YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>.

En 1988 se descubrió otra clase de superconductores de alta temperatura con mayores temperaturas de transición que el YBCO. Se trata de materiales que contienen Bi o Tl y cuyas fórmulas típicas correspondientes son  $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$  y  $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ . Se conocen como *materiales 2212* o BSCCO los primeros y *materiales 2223* o TBCCO los segundos, de nuevo según sea su estequiometría.

Tanto las cerámicas YBCO como los materiales con contenido en Bi o Tl tienen en común que su estructura de capas juega un papel esencial en el estado superconductor. A pesar del galimatías de elementos, dicha estructura se conoce bien (ver figura 19) y, de hecho, se puede observar con claridad en micrografías electrónicas de alta resolución.

#### Estructura cristalina del YBCO:

Los materiales YBCO son cristales cuya celda unidad se forma en torno a un eje vertical en el cual se alternan planos de  $CuO_2$  y átomos de oxígeno tanto en forma piramidal como en forma planar rectangular junto con otra alternancia del átomo central: bario o itrio.

# Estructura cristalina del BSCCO y del TBCCO:

La celda unidad de estos materiales es mucho más larga que para los YBCO y está dividida en dos regiones: en la superior los átomos de cobre se encuentran en el eje central, mientras que en la inferior se encuentran en las esquinas de los planos de Cu-O. Estas dos partes están separadas por dos planos de Bi-O



Figura 19: Celda unidad de las cerámicas YB-CO (izquierda) y BSCCO o TBCCO (derecha) junto con el indicador de ejes entre ambas. Los números entre paréntesis en el YBCO denotan el lugar que ocupan el cobre o los oxígenos en los planos de CuO<sub>2</sub>. Notar lo grandes que son las celdas: jla de BSCCO mide unos 3 nm! [9]

en el caso de materiales con bismuto, o Tl-O en el caso de los de talio. La diferencia entre las diferentes cerámicas de Bi y Tl es la cantidad de planos  $CuO_2$  insertados en la celda, lo cual además influye en la temperatura de transición.

Veamos algunas propiedades interesantes de estas familias de cerámicas superconductoras de alta temperatura.

- <u>Propiedades eléctricas</u>: debido a la anisotropía de la estructura cristalina, las diferentes propiedades electrónicas de los materiales dependen de la dirección de medida. Por ejemplo, si nos fijamos en la figura 20, la resistividad del YBCO a lo largo del eje vertical  $c, \rho_c$ , presenta un mínimo en torno a  $T \approx 150$  K probablemente debido a la deficiencia de oxígeno x, pero es mucho mayor que la resistividad perpendicular al eje  $c, \rho_{ab}$ .
- <u>Propiedades magnéticas</u>: quizás la más característica es que todos los materiales descubiertos son superconductores de tipo II. El campo crítico bajo,  $B_{c1}$ , es inferior a 10 mT, mientras que el campo crítico alto,  $B_{c2}$ , en el caso del YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> a lo largo del eje c se estima en 340 T, un valor que excede enormemente el de cualquier otro superconductor conocido. También aquí influyen los efectos de la anisotropía: paralela al eje c la longitud de coherencia 3 Å $\leq \xi_c \leq 5$  Å, mientras que en perpendicular al eje c, 20 Å $\leq \xi_c \leq 30$  Å y, además,  $B_{c2}$  es entre 5 y 7 veces más grande en esta dirección.



Figura 20: Resistividad de una lámina de YBCO en función de la temperatura. En el eje izquierdo de la gráfica se ve la resistividad vertical  $\rho_c$  y en el eje derecho la perpendicular  $\rho_{ab}$  según la dirección de medida de la celda unidad [9].

Existen varias familias importantes de superconductores de alta temperatura y para cada una hay muchos compuestos que alcanzan una u otra temperatura crítica. Se puede concluir *grosso modo* que las temperaturas críticas más altas alcanzadas por los sistemas YBCO, BSCCO y TBCCO son respectivamente 93 K, 110 K y 130 K.

Finalizamos este apartado comentando las ideas que se conocen a día de hoy acerca de la teoría microscópica de los superconductores de alta temperatura.

Actualmente no existe un consenso sobre el mecanismo que causa que la temperatura crítica sea tan alta en estos materiales. Existen dudas, por ejemplo, acerca de si la naturaleza del estado superconductor es esencialmente la misma que la del estado de pares de Cooper que describe la teoría BCS (parece ser la idea más aceptada) o si es completamente diferente. E incluso en el caso de que se trate del mismo tipo de estados, no se conoce hasta qué punto las propiedades fenomenológicas descritas por la teoría GL se ven modificadas por los tan dispares valores de los parámetros de estos sistemas.

Se sabe, como ya hemos visto, que la anisotropía provocada por las diferentes capas en la estructura cristalina tiene una fuerte influencia en la temperatura crítica, en la longitud de coherencia, en efectos de fluctuaciones, en las propiedades eléctricas y en las propiedades magnéticas. En concreto para estas últimas, se sabe que, independientemente del mecanismo que determina estos sistemas, se pueden describir bien gracias a los conceptos provenientes de las teorías BCS y GL.

La fuerte anisotropía permite que la física de estos materiales se pueda capturar mediante modelos físicos bidimensionales, esperados por la superposición de muchas capas superconductoras desacopladas. A partir de sus estudio, se puede profundizar en el por qué de la naturaleza resistiva de la transición de estos materiales a estado superconductor, que en la práctica es la pieza clave de sus posibles aplicaciones. Para ello sería necesario discutir previamente las propiedades elásticas de la red que determinan, entre otras cosas, la temperatura de fusión. Finalmente, la teoría de superconductores de alta temperatura también deberá explicar la dependencia entre la temperatura crítica y la deficiencia de oxígeno x en el YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> que hemos visto. Con una pequeña pérdida de oxígeno hay un salto de 90 K a 30 K y por encima de  $x \approx 0.7$  las cerámicas YBCO pierden sus propiedades superconductoras y se comportan como aislantes antiferromagnéticos (ordenamiento de los momentos magnéticos en una misma dirección pero no necesariamente en el mismo sentido [22]).

En principio, parece ser que, como los átomos de oxígeno tienen una alta electronegatividad, actúan como aceptadores de electrones en la YBCO, mientras que los iones Y y Ba donan cada uno dos electrones a los planos de CuO<sub>2</sub> que acaban pasando a estos oxígenos. Cuando x es pequeño, hay suficiente oxígeno para aceptar estos electrones, luego en los planos de CuO<sub>2</sub>, los pares de Cooper estarían constituidos por dos huecos en vez de dos electrones. Esta idea se puede generalizar también para los BSCCO y TBCCO: las capas de CuO<sub>2</sub> son responsables del transporte bidimensional de cargas por medio de los huecos que forman los pares de Cooper y entre capa y capa hay átomos alcalinos o tierras raras y oxígeno o halógenos que actúan como reservorios de carga.

Encontrar materiales superconductores de alta temperatura ha sido uno de los principales objetivos del estudio de la superconductividad. El caso ideal sería poder encontrar un superconductor con  $T_c$  y presión próximas a temperatura y presión ambientes; fácil de modificar; rápido y barato de obtener; seguro de usar y que se pueda generar en abundancia. A día de hoy seguimos a medio camino de poder encontrar un material si quiera con alguna de las características anteriores. Para hacernos una idea de las posibilidades que nos ofrecen los materiales superconductores, veremos algunas de sus ya conocidas aplicaciones en el siguiente apartado, además de algunas previsiones de lo que se puede lograr en el futuro.

#### 4.2. Aplicaciones

Las aplicaciones de la superconductividad se centran en sacar provecho a las dos cualidades principales (conductividad perfecta y diamagnetismo perfecto) que mencionamos anteriormente. En general, lo que nos permiten los materiales superconductores es generar y mantener corrientes eléctricas con mucha eficiencia energética, producir campos magnéticos muy elevados y detectar campos magnéticos ínfimos.

Con ello, no es extraño encontrarse superconductores en áreas enfocadas en sistemas energéticos. Lo que sí que puede parecer curioso y más desconocido es que la superconductividad tiene una aplicación especial en medicina. Este apartado está dividido en cuatro áreas principales en las que se utiliza la superconductividad y en cada una de ellas profundizaremos con más detalle en los aspectos que involucran el material superconductor y en algunos casos, en las ventajas e inconvenientes respecto a otros materiales [7] [23].

#### Sistemas eléctricos

Parece lógico que el principal uso de la superconductividad sea la *conducción eléctrica* o si no hubiera recibido dicho nombre. En particular, los materiales superconductores se emplean en la construcción de cables superconductores, dando lugar a densidades de corriente de  $|\mathbf{j}| \approx 10^9$  $A/cm^2$ .

Debido a la persistencia de las corrientes, los superconductores no pierden energía y por tanto no generan calor. Además, permiten la trasmisión de grandes potencias, cosa que no logran los cables habituales de cobre al mismo voltaje. Esto último es una gran ventaja para desinflar la creciente presión sobre la red eléctrica que conduce a apagones. Además, sirven también como limitadores de corriente: al someter a los superconductores a intensidades extremadamente altas es posible que regresen al estado normal, logrando así evitar picos de corriente en la red eléctrica y grandes pérdidas económicas.

En segundo lugar, en las cercanías de los cables superconductores **no hay campos electromagnéticos elevados**. Si unimos esto a que no producen efectos térmicos adversos, resulta que los cables superconductores son perfectos candidatos para ser introducidos bajo tierra en canales ya existentes. Este método no sólo no afectaría al ecosistema subterráneo, sino que permitiría eliminar la red eléctrica actual, despejando así el paisaje de cables y torretas.

#### Eficiencia energética

Los superconductores ayudan a **generar**, **conducir** y **almacenar** energía. Los cables superconductores de los que hemos hablado constituyen un buen ejemplo de eficiencia energética en cuanto a conducción y almacenaje. Para *generar* energía (eléctrica, que es la que nos interesa) sería provechoso fabricar generadores con material superconductor, aunque también se podría emplear en transformadores o en motores. Son notables, por ejemplo, los motores de propulsión en la energía hidráulica o los generadores de la energía eólica, los *aerogeneradores*. Vamos a hablar un poco de estos últimos.

Los aerogeneradores superconductores tienen múltiples ventajas respecto a los convencionales, cuyas decenas de toneladas de peso (que no disminuyen con el uso de imanes persistentes usuales) y gigantescas altura y envergadura suponen un problema de transporte y manejo. El dilema de sus dimensiones es especialmente importante porque una de las principales desventajas que tiene la energía eólica es el irregular flujo del viento, con lo que se está intentando llevar el mercado al mar, donde el viento es más estable, pero donde también la construcción de plataformas eólicas es aún más compleja.

A continuación mencionamos algunas de las ventajas de los aerogeneradores superconductores respecto a los convencionales.

- Son tres cuartos más ligeros y pueden ocupar hasta la mitad de tamaño que los aerogeneradores usuales. Esto es debido, de nuevo, a las corrientes persistentes en superconductores, ya que eluden la necesidad de incluir cargadores en el propio aerogenerador.
- Disminuyen el uso de las tierras raras que se utilizan en imanes convencionales, lo cual ayuda porque se trata de recursos muy limitados.

- Evitan pérdidas mecánicas y económicas en la producción de energías renovables (no sólo eólica), que están al alza por ser energías limpias y abundantes.
- Apenas producen contaminación acústica. Además, dado que un molino de viento superconductor equivaldría a varios de los normales, se podrían construir menos, aliviando así algunos problemas como la interferencia de parques eólicos en las rutas migratorias de las aves, la degradación de los ecosistemas o el impacto visual en los paisajes.
- Proveen una optimización general y mejora de la potencia de la energía eólica que ayuda a mitigar la alta demanda energética.

#### Nuevos transportes

Existen dos usos principales de superconductores en el transporte: la **fabricación de motores** y la **levitación de vehículos**, generalmente **trenes**. La fabricación de motores abarca desde el ámbito automovilístico hasta el naval. En particular para la navegación, los superconductores se pueden usar para fabricar motores de propulsión mucho más **pequeños** y **ligeros** que los actuales.

La levitación, por otro lado, es uno de los efectos más entretenidos de la superconductividad. Como ya hemos visto, en los superconductores de tipo I, a razón del efecto Meissner la muestra produce un campo igual y opuesto al campo externo hasta expulsarlo. Como los imanes producen campos magnéticos, si se sitúan el imán y la muestra superconductora uno sobre el otro, lo que ocurre es que el que está situado encima levita sobre el de abajo (generalmente se sitúa el superconductor en una superficie y lo que se hace levitar es el imán). El efecto desaparece si se eleva la temperatura o el campo magnético del imán es lo suficientemente intenso como para que el superconductor vuelva a estado normal, como ya hemos visto. En la figura 21a se puede observar un imán levitando sobre un superconductor.

En los superconductores de tipo II en los que se supera la barrera del campo crítica bajo  $H_{c1}$ , como el campo magnético pasa a atravesar al superconductor formando vórtices y por tanto queda atrapado dentro, produce el efecto contrario a la levitación: el estado superconductor se destruye y los vórtices se aferran a los defectos de la red de átomos. Lo que ocurre es que la interacción entre imán y el superconductor es tan atractiva que es difícil despegarlos.

El mecanismo de levitación se puede utilizar a gran escala para mantener un vehículo superconductor flotando sobre raíles imantados, como un circuito magnético permanente. Actualmente el vehículo con el que se está trabajando es el *tren de levitación*. Los superconductores se sitúan en la parte inferior del tren y, o bien utilizan el mecanismo de antes, o bien se usan los superconductores para generar campos magnéticos intensos que repelen las vías. El transporte de levitación magnética se suele conocer como *maglev* (del inglés "**mag**netic **lev**itation"). Una imagen de un tren maglev se puede ver en la figura 21b.



(a) Imán suspendido sobre un superconductor. Apréciese el nitrógeno líquido rodeando al superconductor, más visible en los bordes. La temperatura del superconductor es de -200 °C, equivalentemente 73 K [24].



(b) Tren maglev japonés o JR maglev en movimiento en una pista de prueba. Una serie de superconductores colocados en su parte inferior repelen el campo magnético producido por los raíles debido a la polaridad [25].

Figura 21: Dos ejemplos de levitación magnética a pequeña (izquieda) y gran escala (derecha).

Entre las incontables ventajas de los trenes maglev, la más destacable es su alta velocidad. A fecha de 2015, el maglev de Japón alcanzó en estado de prueba los 603 km/h durante 11 segundos, estableciendo un récord por encima de cualquier otro ferrocarril. Se espera que entre en funcionamiento en 2027 y unirá las ciudades de Tokio y Nagoya, aunque no alcanzará velocidades tan altas durante el trayecto [26]. Hasta su puesta en funcionamiento, el tren que alcanza mayor velocidad es a día de hoy el maglev de Shanghái, con un máximo de 460 km/h, 150 km/h más que el AVE S-103 de España [27]. Por supuesto, otras claras ventajas son su baja contaminación medioambiental y acústica, aunque el gran problema es el enorme coste que supone su construcción, de centenares de millones de dólares [28].

Cabe decir que donde estos proyectos hacía unas décadas parecían cosa de un futuro muy lejano, cada vez se acercan más a nosotros gracias al desarrollo de la tecnología y el esfuerzo de miles de investigadores. A medida que avance el estudio de la superconductividad y la búsqueda del superconductor a temperatura ambiente más manejable, mayor será la diversidad de usos que podremos darle, entre ellos, muchos otros tipos de transporte.

#### Aceleradores de partículas

Gracias a sus propiedades magnéticas, los superconductores se utilizan en aceleradores de partículas para **cambiar su dirección de movimiento** y también para **acelerarlas** gracias a las *cavidades superconductoras* o *cavidades de radiofrecuencia (RF)*. Éstas son unas cámaras metálicas que albergan un campo electromagnético y que envían empujes eléctricos a las partículas cargadas que penetran en el campo de manera que se impulsan [29].

Dos ejemplos son: el Tevatron de Fermilaben, en Estados Unidos, fue el primer acelerador de partículas superconductor, empezó a operar en 1983 y alcanzaba campos magnéticos de 4.4 T; o el mismo colisionador LHC del CERN, en Ginebra, que empezó a operar en 2008 y llegaba a 8.3 T [30].

#### Medicina

Existen dos aplicaciones principales de los superconductores en medicina. Unos trata con campos magnéticos muy débiles y otros con campos magnéticos muy intensos. Los primeros se valen del efecto Josephson para detectar y medir campos magnéticos, lo cual se logra a través de un dispositivo llamado SQUID (del ingés "Superconducting Quantum Interference Device") que es extremadamente sensible a los campos. Se utiliza en instrumentación científica que requiera una alta precisión y en medicina se aplica a **magnetoencefalogramas** (MEG) como el de la figura 22a, pues registran la actividad cerebral gracias a que las transmisiones eléctricas entre neuronas inducen pequeños campos magnéticos. En última instancia esto sirve para hacer mapas del cerebro y detectar enfermedades como el Alzheimer.

Los segundos se utilizan en medicina en la **obtención de imágenes por resonancia magnética (IRM)**, no necesariamente cerebrales. Los cables conducen corrientes elevadas para crear campos magnéticos intensos y se encuentran generalmente sumergidos en helio líquido para mantener el estado superconductor. En la figura 22b se puede ver una máquina de IRM.



(a) Máquina de obtención de MEG. Estos sistemas permiten a la neurociencia observar el cerebro al completo y detectar miles de millones de neuronas y sus billones de conexiones sinápticas. Desde hace unos años, se está intentando adaptar estos aparatos también para niños, aunque el número de máquinas MEG aún es escaso [31].



(b) Máquina de obtención de IRM. Los hilos superconductores son aproximadamente de 1 mm de diámetro, por ellos circulan centenares de amperios y como consecuencia logran producir campos magnéticos de más de 2 T. Compárese la forma de anillo de la máquina con las explicaciones que vimos de la cuantización del flujo [32].

Figura 22: Dos máquinas que utilizan la superconductividad en medicina.

# 5. Conclusiones

Comenzamos la primera sección introduciéndonos a los conceptos y nociones básicas de superconductividad desde un punto de vista histórico, repasando los hitos más destacables de la investigación desde su descubrimiento. Después, nos adentramos en explicar en qué consistía la superconductividad y hablamos con detalle de las propiedades que la caracterizaban: la conductividad perfecta y el diamagnetismo perfecto. Vimos que en un superconductor no se podía tener únicamente la primera, porque existían diferencias entre los comportamientos de un simple "conductor ideal" y un superconductor cuando aplicábamos un campo y posteriormente enfriábamos los especímenes. En un superconductor, el campo queda expelido de la muestra, lo que denotamos como efecto Meissner.

En esa primera sección, también hablamos de otros tipos de propiedades magnéticas y la clasificación de los superconductores según lo que les ocurría cuando los atravesaba un campo. Hicimos especial énfasis en que los superconductores de tipo I pasaban únicamente por una transición de fase, mientras que los de tipo II tenían una región mixta o fase de Shúbnikov entre la normal y la superconductora, en la cual el campo penetraba la muestra localmente por una serie de tubos de flujo que daban lugar a vórtices.

La segunda sección del texto se dedicó a las teorías de la superconductividad. Hemos visto las ecuaciones de London, que en primera instancia habían explicado la fenomenología del suceso, y a partir de ellas obtuvimos la importante noción de que el flujo magnético está cuantizado.

Después nos adentramos de lleno en la teoría microscópica BCS. Explicamos en qué consistía el mecanismo de transición al estado de superconducción: los pares de Cooper. Hallamos el estado fundamental superconductor y comprobamos que su energía era, en efecto, menor que la de un material en estado normal a temperatura también en el cero absoluto. Obtuvimos la expresión completa para la energía del gap, y también vimos una más sencilla; hallamos y representamos la densidad de estados y, por último, con el fin de explicar cómo se medía la energía del gap, introdujimos el efecto túnel y el efecto Josephson como consecuencia.

Para rematar esta sección, vimos muy por encima en qué consiste la teoría de Ginzburg-Landáu, que también trató de explicar la superconductividad desde un punto de vista microscópico, aunque fue rápidamente rebasada por la BCS.

La última sección del texto se dedicó a las cuestiones más prácticas de la superconductividad y estaba dividida en dos. En la primera parte investigamos acerca de los superconductores de alta temperatura. Hablamos de las familias de cerámicas: YBCO, BSCCO y TBCCO y vimos sus complejas estructuras cristalinas. Del YBCO estudiamos su magnetización en función de la temperatura y también observamos la dependencia que existía entre la deficiencia de oxígeno y la temperatura crítica. Generalizamos la temperatura crítica de cada una de las familias, siendo la más alta la del TBCCO, con  $T_c \approx 130$  K. No obstante, también recalcamos que existían materiales con temperaturas críticas mayores pero que sólo se podían obtener a grandes presiones.

Vistos estos materiales, comentamos los frentes abiertos de la superconductividad, como el que la teoría de superconductores de alta temperatura aún no está completa y sugerimos el gran problema de no poder encontrar un superconductor accesible para uso cotidiano.

En la segunda parte, de hecho, vimos aplicaciones de la superconductividad, algunas que ya se están poniendo en marcha y otras que verán su salida dentro de unos años. En concreto, vimos aplicaciones a sistemas eléctricos; en el sector energía, donde hay un gigantesco comercio al alza con las turbinas eólicas; para nuevos transportes, tanto para motores como para vehículos, viendo con detalle algunos datos sobre los trenes maglev como consecuencia del efecto de levitación magnética; también vimos aplicaciones en aceleradores de partículas y por último, dos bellos usos en medicina...jy lo que nos queda por descubrir!

La superconductividad es un campo muy extenso y como consecuencia, es posible que haya habido partes de este texto que no alcancen un nivel conceptual muy profundo. Personalmente, cuando me enfrenté por primera vez al tema, lo que más me ayudó fue leer artículos de índole meramente explicativa y no enfocados a la "física" de la superconductividad. Una vez tuve las nociones claras, me puse a investigar esta última parte.

También es cierto que podría haber ahondado más en algunos temas, como la condensación de Bose-Einstein o la segunda cuantización, que se utilizaba concretamente en el desarrollo de la teoría BCS. No obstante, me he encontrado más cómoda haciéndolo como lo he hecho. También ha habido otra serie de temas en los que no he entrado a hablar porque se descolgaban del hilo principal que seguía el texto. En concreto, me pareció muy curioso todo lo que leí de superfluidez, pero se salía un poco de mis objetivos, así que he preferido guardarme lo que he aprendido de manera más informal para mí.

Otros efectos de la superconductividad, como la cuantización del flujo o las uniones Josepshon podrían haber tenido perfectamente una sección o apartado dedicado por completo a ellas. La cuantización del flujo, incluso, podría haberla puesto después de la teoría de Ginzburg-Landau, pero como me parecía un apartado corto y sencillo de entender preferí dejarlo junto a London. Por otra parte, creo que he unido bastante bien las uniones Josephson (valga la redundancia) con el efecto túnel y las medidas del gap de energía de la BCS.

No es casualidad que haya empezado contextualizando el tema desde un punto de vista histórico: a medida que avanza el texto, nos acercamos cada vez más a la superconductividad del presente (¡y del futuro!). En mis trabajos, siempre que puedo, me gusta incluir el origen y las razones por las que se comenzó a hacer algo y los usos que se le pueden dar. Por eso, tanto la sección inicial como la de materiales superconductores han sido las que más he disfrutado escribiendo. En particular, me parece que después del grueso de ecuaciones de la sección central, tanto los superconductores de alta temperatura como las aplicaciones de la superconductividad han redondeado bien el final.

Me quedo con que he aprendido mucho y lo he hecho disfrutando. Espero haber trasmitido, no sólo una pequeñísima parte de conocimiento, sino también el entusiasmo con el investigué, organicé, escribí y diseñé este texto, contando con la inestimable ayuda de mi tutor.

# Referencias

- Tilley D. R. y Tilley J. Superfluidity and Superconductivity. 3.<sup>a</sup> ed. G. B.: IOP Publishing Ltd, 1990.
- [2] Tinkham M. Introduction to Superconductivity. 2.<sup>a</sup> ed. Dover, 2004.
- [3] Feynman R. Física, Volumen III Mecánica Cuántica. 1.ª ed. Addison Wesley Iberoamericana, 1987. Cap. 21.
- [4] Tipler P. A. y Mosca G. Física moderna. Mecánica cuántica, relatividad y estructura de la materia. 6.ª ed. Editorial Reverté, 2018. Cap. 38.
- [5] Ashcroft N. W. y Mermin N. D. Solid State Physics. 1.<sup>a</sup> ed. Cengage Learning, 1976. Cap. 34.
- [6] Ibach H. y Lüth H. Solid State Physics. An Introduction to Principles of Materials Science. 2.<sup>a</sup> ed. Springer-Verlag, 1995. Cap. 10.
- Bascones L. y Valenzuela B. y Calderón M. J. ICMM-CSIC. Divulgación Superconductividad. URL: https://wp.icmm.csic.es/superconductividad/materialessuperconductores/superconductores-no-convencionales/ (visitado 05-07-2023).
- [8] Wikimedia Commons. Kamerlingh portret.jpg. URL: https://commons.wikimedia.org/ wiki/File:Kamerlingh\_portret.jpg (visitado 12-07-2023).
- [9] Ibach H. y Lüth H. Solid State Physics. An Introduction to Principles of Materials Science. 2.<sup>a</sup> ed. Springer-Verlag, 1995. Cap. 10, págs. 224, 263, 267, 269, 270.
- [10] Tilley D. R. y Tilley J. Superfluidity and Superconductivity. 3.<sup>a</sup> ed. G. B.: IOP Publishing Ltd, 1990, págs. 17, 18, 122.
- [11] Wikimedia Commons. YBCO vortices.jpg. 2015. URL: https://commons.wikimedia.org/ wiki/File:YBCO\_vortices.jpg (visitado 12-07-2023).
- [12] Manuela Martin. «Cien años de superconductividad». En: Revista Española de Física ,0213-862X REF (oct. de 2011), págs. 54-60.

- [13] Feynman R. Física, Volumen III Mecánica Cuántica. 1.ª ed. Addison Wesley Iberoamericana, 1987. Cap. 21.
- [14] Luque B. Diagramas de Feynman. 2019. URL: http://divulgacioncientificadecientificos.
   blogspot.com/2019/03/diagramas-de-feynman-bartolo-luque.html (visitado 12-07-2023).
- [15] Core of Science. Cooper pairs Electron Attraction in Superconductors. 2019. URL: https: //www.youtube.com/watch?v=zGPb04wg\_50 (visitado 12-07-2023).
- [16] Jaeger G. «The Ehrenfest Classification of Phase Transitions: Introduction and Evolution».
   En: Arch Hist Exact Sc. 53.3 (1998), págs. 51-81. DOI: https://doi.org/10.1007/s004070050021.
- [17] Radboud University. Diamagnetic Levitation. URL: https://www.ru.nl/hfml/research/ levitation-explained/diamagnetic-levitation/ (visitado 06-07-2023).
- [18] Radboud University. Timeline of Superconductivity from 1900 to 2015. 2015. URL: https: //commons.wikimedia.org/wiki/File:Timeline\_of\_Superconductivity\_from\_1900\_ to\_2015.svg (visitado 03-07-2023).
- [19] Pia Jensen Ray. «Master's thesis: Structural investigation of La(2-x)Sr(x)CuO(4+y) -Following staging as a function of temperature». En: (feb. de 2016). DOI: 10.6084/m9. figshare.2075680.v2. URL: https://figshare.com/articles/thesis/Structural\_ investigation\_of\_La\_2\_x\_Sr\_x\_CuO\_4\_y\_Following\_staging\_as\_a\_function\_of\_ temperature/2075680.
- [20] Gingras O. «La supraconductivité non-conventionnelle du ruthénate de strontium: corrélations électroniques et couplage spin-orbite». En: (2022).
- [21] Maw-Kuen Wu et al. «Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure». En: *Physical review letters* 58.9 (1987), pág. 908.
- [22] Néel, M. Louis. «Propriétés magnétiques des ferrites ; ferrimagnétisme et antiferromagnétisme». En: Ann. Phys. 12.3 (1948), págs. 137-198. DOI: 10.1051/anphys/194812030137.
   URL: https://doi.org/10.1051/anphys/194812030137.

- [23] Inmesol. La superconductividad aplicada a nuestra vida. 2013. URL: https://www.inmesol.
   es/blog/la-superconductividad-aplicada-a-nuestra-vida (visitado 05-07-2023).
- [24] Wikimedia Commons. Magnet<sub>4</sub>. 2005. URL: https://commons.wikimedia.org/wiki/ File:Magnet\_4.jpg (visitado 06-07-2023).
- [25] Wikimedia Commons. R-Maglev. 2005. URL: https://commons.wikimedia.org/wiki/ File:JR-Maglev-MLX01-2.jpg (visitado 06-07-2023).
- [26] Europa Press Ciencia. Un tren japonés maglev bate récord de velocidad, con 603 km/h. 2015. URL: https://www.europapress.es/ciencia/laboratorio/noticia-videotren-japones-maglev-bate-record-velocidad-603-km-20150421103300.html (visitado 05-07-2023).
- [27] Actualidad. Cuáles son los trenes más veloces del mundo y en qué lugar se encuentra el AVE. 2022. URL: https://as.com/actualidad/cuales-son-los-trenes-masveloces-del-mundo-y-en-que-lugar-se-encuentra-el-ave-n/ (visitado 05-07-2023).
- [28] Dave Hall The Guardian. Maglev trains: why aren't we gliding home on hovering carriages? 2018. URL: https://www.theguardian.com/technology/2018/may/29/maglevmagnetic-levitation-domestic-travel (visitado 05-07-2023).
- [29] Pagani C. CERN Courier. Souped up RF. 2017. URL: https://home.cern/news/series/ superconductors/superconductors-boost-acceleration (visitado 06-07-2023).
- [30] Lebrun P. Superconductivity for particle accelerators. 2015. URL: https://cas.web.cern.
   ch/sites/default/files/lectures/warsaw-2015/lebrun.pdf (visitado 06-07-2023).
- [31] Institute for Learning & Brain Sciences. MEG Brain Imaging at I-LABS. URL: https: //ilabs.uw.edu/meg-brain-imaging-i-labs/ (visitado 06-07-2023).
- [32] Institut de Radiologie de Paris. Une troisième IRM de pointe à l'Institut de Radiologie de Paris. 2019. URL: https://www.institut-de-radiologie.com/troisieme-irmpointe-irp/ (visitado 06-07-2023).