REAL ACADEMIA DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS, QUIMICAS Y NATURALES DE ZARAGOZA

BALANCE DE UN SIGLO DE SUPERCONDUCTIVIDAD Y SUPERCONDUCTORES

DISCURSO DE INGRESO LEÍDO POR EL ACADÉMICO ELECTO

Ilmo. Sr. D. RAFAEL NAVARRO LINARES

EN EL ACTO DE SU RECEPCIÓN SOLEMNE CELEBRADO EL DÍA 4 DE JUNIO DEL AÑO 2009

Y

DISCURSO DE CONTESTACIÓN POR EL

Ilmo. Sr. D. VÍCTOR MANUEL ORERA CLEMENTE

ACADÉMICO NUMERARIO



ZARAGOZA

2009

Depósito legal: Z-¿¿¿¿??????

Imprime: Sdad. Coop. De Artes Gráficas Librería General Pedro Cerbuna, 23 50009 Zaragoza imprentalg@efor.es

BALANCE DE UN SIGLO DE SUPERCONDUCTIVIDAD Y SUPERCONDUCTORES

POR EL

Ilmo. Sr. D. RAFAEL NAVARRO LINARES

ÍNDICE

Ag	Agradecimientos	
Pre	eámbulo	10
1- El lugar de la Superconductividad en la Física del siglo XX		11
	Los primeros años de la Superconductividad	
	La Superconductividad entre guerras	
	Consolidación de la Superconductividad	
	Los superconductores de alta temperatura crítica- SAT	
	Superconductividad después de los SAT	
2-	Propiedades físicas del estado superconductor	22
	La superconductividad un nuevo estado de la materia	
	Diamagnetismo perfecto en los superconductores	
	Termodinámica de los superconductores (teoría de los dos fluidos)	
	Electrodinámica de los superconductores (ecuaciones de London)	
	Transiciones de fase normal- superconductor (teoría de Ginzburg y Landau)	
	Electrodinámica no local (aproximación de Pippard)	
	Tipos de materiales superconductores.	
3-	Efectos cuánticos macroscópicos en los superconductores	43
	Cuantificación del flujo magnético en los superconductores	
	El túnel de parejas de electrones (efectos Josephson DC y AC)	
	El estado mixto y la red de líneas de flujo	
	Movimientos de los tubos de flujo y de la red de líneas de flujo	
	Transporte de corriente eléctrica e irreversibilidad	
4-	Origen microscópico de la Superconductividad	61
	El efecto isotópico	
	La banda de energías prohibidas (brecha de energías)	
	Los portadores superconductores (pares de Cooper)	
	La teoría de Barden, Cooper y Schrieffer (teoría BCS)	
	Límites de la temperatura de transición de los superconductores	
	Superconductividad en semiconductores	
	Interacciones magnéticas y Superconductividad	
	La Superconductividad no convencional	

5-	Estado actual de los materiales superconductores	79
	Técnicas de procesado utilizadas para inducir superconductividad	
	Elementos químicos simples superconductores	
	Compuestos binarios superconductores	
	Sistemas ternarios y cuaternarios superconductores	
	Fermiones pesados superconductores	
	Superconductores de alta temperatura crítica	
	Superconductores orgánicos	
	Superconductores basados en formas alotrópicas del carbono	
	Boruro de magnesio- MgB ₂	
	Arseniuros de hierro superconductores	
6-	Aplicaciones de los superconductores	117
	Aplicaciones de tamaño pequeño: sistemas electrónicos	
	Aplicaciones eléctricas de potencia	
7-	Epílogo	127
8-	Referencias bibliográficas	130

Agradecimientos

Es tanto un deber como un placer empezar este Discurso de Ingreso haciendo constar mi gratitud:

A la Real Academia de Ciencias de Zaragoza, y en particular a su sección de Físicas, que me eligió como académico dándome una inmerecida satisfacción y una responsabilidad que espero no defraudar.

Al Dr. Domingo González Álvarez, profesor de la Universidad de Zaragoza, que desarrolló a partir de 1972 un laboratorio de bajas temperaturas pionero en España, me acogió en su grupo, transmitiéndome su entusiasmo por la Física, y me inició en la investigación.

Al Kamerling Onnes Laboratorium de la Universidad de Leiden (Holanda), que me acogió entre 1974 y 1976 para ampliar mi formación y realizar la tesis doctoral, y al profesor de su claustro Dr. Leendert Johan De Jongh, que la dirigió contagiándome su rigor y amor a la Ciencia.

Al académico Dr. Víctor Orera Clemente por las muchas vivencias comunes de cuatro décadas de compañerismo y amistad y por su aceptación de apadrinar mi ingreso en esta Academia.

A los miembros del grupo de Superconductividad aplicada y a los compañeros y amigos del Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, del CPS, de la Universidad de Zaragoza y de otras universidades y laboratorios con los que he tenido el placer de colaborar durante más de 35 años de actividad docente e investigadora.

Y finalmente a mi familia y amigos que siempre han estado ahí, apoyándome cuando los he necesitado o requerido.

Preámbulo

El ánimo de honrar a la Academia de Ciencias de Zaragoza, aportando experiencias y reflexiones propias, ha conducido a la elección de este Discurso en cuyo título, *Balance de un siglo de Superconductividad y superconductores*, figuran cuatro palabras clave que definen su contenido:

Balance, porque lo que implica de revisión y análisis crítico de las contribuciones realizadas al progreso de un campo actual del saber científico y tecnológico y en el entendimiento de que la historia es algo más que una sucesión casual de hitos y que de ella se pueden extraer conocimientos de utilidad científica y social.

<u>Un siglo</u>, por ser el apropiado periodo de referencia, aunque estrictamente el centenario de su descubrimiento en la Universidad de Leiden se rememorará en el año 2011.

Superconductividad, temática elegida por suponer un reto teórico y experimental tanto en Física como en Materiales, con muchos aspectos clave todavía no resueltos y ser el campo del conocimiento en el que he desarrollado mi investigación durante más de dos décadas.

Superconductores, porque fueron los materiales quienes abrieron este campo de la Física de la materia condensada y porque sus avances, en muchos casos más por azar que por una búsqueda racional y sistemática, han determinado su evolución.

En primer lugar se han ubicado los avances de la Superconductividad en el contexto de los progresos de la Física en el siglo XX, identificando las contribuciones más relevantes. Así, se ha comenzado con una visión general y conceptual, para no expertos, de la situación de la Superconductividad y los superconductores en la Física de la materia condensada, destacando los momentos clave, la relevancia de los descubrimientos y su interrelación.

El resto del Discurso, que profundiza en estos hechos, se dirige a personas con conocimientos más profundos en el campo y, en lo posible, se ha seguido su evolución histórica. Así, el *capítulo 2* recoge la descripción de las propiedades físicas de los superconductores y los modelos fenomenológicos y el *capítulo 3* los efectos de coherencia cuántica macroscópica. La maduración como disciplina, alcanzada con la explicación de su origen microscópico por la *teoría BCS* en 1957, y sus importantes consecuencias se plasman en el *capítulo 4* junto con las contradicciones aparecidas desde entonces a esta formulación.

De forma comprehensiva, en los *capítulos 5 y 6* se han considerado los materiales superconductores y las aplicaciones, respectivamente, y en el epílogo se ha querido dar un breve resumen con las conclusiones y perspectivas de futuro. Finalmente, se ha adjuntado un obligado listado de referencias.

1- El lugar de la Superconductividad en la Física del siglo XX

El descubrimiento del electrón por Joseph John (JJ) Thomson (1897)¹ tuvo un impacto inmediato en las teorías sobre la estructura de la materia. Paul Drude (1900)² sobre esta base y aplicando la teoría cinética de los gases construyó su modelo del *gas de electrones libres* que pudo explicar las relaciones empíricas de la conductividad eléctrica, σ , y térmica, K_T , de los metales (Ley de Wiedemann-Franz; $K_T/\sigma T$ = constante). En este modelo, cada átomo deslocalizaba un número de electrones (inicialmente los de valencia) formando un gas de partículas que se movían libremente y que únicamente estaba confinado por las superficies del metal. La dispersión de estos electrones por los restos positivos que oscilan alrededor de sus posiciones de equilibrio permitiría alcanzar el equilibrio termodinámico y sería el origen de la resistencia eléctrica que variaría con la temperatura, R(T).

Hacia 1910, la mejor aproximación a la conducción eléctrica de los metales era el modelo del *gas de electrones libres* que no tenía en cuenta las fuerzas inter-electrónicas y era inadecuado a bajas temperaturas. Previamente se había observado que R(T) disminuía con T pero no había consenso sobre su comportamiento en el cero absoluto y se manejaban tres hipótesis: Augustus Matthiessen (1864)³ había establecido que R(T) alcanzaría un valor constante que dependería fuertemente de las impurezas del metal. Lord Kelvin (1902)⁴ predecía que al bajar la temperatura los electrones libres, progresivamente, estarían ligados a los átomos (se congelarían) de modo que a 0 K no podrían moverse y R(0) sería infinita. El menor valor posible de R(T) correspondería a la dispersión de los electrones por las vibraciones atómicas en el cero absoluto de Planck⁵ y, por lo tanto, R(T) debería pasar por un valor mínimo a una temperatura finita. Finalmente, Hendrick Lorentz⁶ (1904-1905) siguiendo

¹ Sir Joseph John "J J" Thomson (1856-1940) fue Premio Nobel de Física 1906 por "sus investigaciones teóricas y experimentales de la conducción de la electricidad por los gases".

² Cuando Paul Drude [(1900) Ann. der Physik 1, 566 y 3, 369] enunció su teoría se ignoraba el origen de los electrones y de las partículas pesadas con carga positiva presentes en los metales y tardaría en saberse más de dos décadas. Tampoco se conocía la estructura de las redes cristalográficas de los sólidos que Max Von Laue (1912) – premio Nobel de Física 1914 - puso de manifiesto mediante la difracción de rayos X y que calcularon Sir William Henry Bragg y William Lawrence Bragg, padre e hijo y Premios Nobel de Física 1915.

³ Augustus Matthiessen y Carol Vogt [(1864) *Phil. Trans. Roy. Soc. London* **154**, 167] analizaron el efecto de la temperatura en la conductividad de polvos de distintos metales y aleaciones observando este comportamiento.

⁴ William Thomson (1829-1907) – Lord Kelvin, que descubrió y calculó del cero absoluto de temperaturas, expuso su teoría de la conducción eléctrica en (1902) *Phil. Mag.* **3**, 257.

⁵ Max Planck (1858-1947), Premio Nobel de Física 1918 por "sus trabajos para el avance de la Ciencia y su descubrimiento de los cuantos de energía", concluyó la exigencia cuántica de que en el cero absoluto los átomos de los sólidos tuvieran energías cinéticas no nulas (zero point energy) [(1911) Verb. d. Deutsche Phys. Ges. 13, 138] y, por lo tanto, estarían vibrando entorno a sus posiciones de mínima energía.

⁶ H Anton Lorentz (1853-1923), Premio Nobel de Física 1902, en su teoría del movimiento de los electrones en metales [(1904-05) *Proc. Acad. Sci. Amst.* **438**, **585** y **684**] consideraba que la conductividad eléctrica era proporcional al número de electrones de conducción y al tiempo medio entre choques sucesivos.

a Sir James Dewar consideraba que el número de electrones móviles se mantendría constante al bajar la temperatura y que R(T) tendería a cero, hipótesis en la que creía Kamerling Onnes.

Los primeros años de la Superconductividad

Tras la pionera licuación del helio en 1908, Heike Kamerling Onnes dedicó todo su laboratorio de la Universidad de Leiden a desarrollar un programa sistemático de medida de las propiedades de la materia⁷ en el rango de bajas temperaturas (1,7 a 14 K) que hacía accesible su descubrimiento y la medida de la resistencia eléctrica era de gran interés para él. En 1911, de forma inesperada y en contradicción con las hipótesis y resultados previos, constató la desaparición de la resistencia eléctrica del mercurio a temperaturas inferiores a un valor umbral (*temperatura crítica* o T_c) de 4,18 K descubriendo la Superconductividad. En 1913, tras reproducir este comportamiento en otros metales (Sn, Pb y Tl) fue consciente de que estaba ante una nueva fase de la materia, que llamó *estado superconductor*. Poco más tarde observó que este estado desaparecía al aplicar campos o circular intensidades superiores a unos valores umbrales, *campo magnético crítico*, H_c , e *intensidad crítica*, I_c .

Comenzaba así un campo de la Física del estado sólido que presto a cumplir su primer centenario propicia una ocasión singular, que se quiere recoger en este Discurso, haciendo un balance de su evolución histórica y de su realidad actual. Para ello es necesario relacionar los progresos de la Superconductividad con los avances que se produjeron en otras parcelas de la Física durante la primera mitad del Siglo XX y, de manera especial, con el nacimiento y desarrollo de los fundamentos cuánticos de la estructura de la materia, que Max Planck⁸ inauguró con el siglo y cuya importancia en los procesos que tienen lugar en la materia señalaron Einstein, Planck, Debye y otros muchos.

Aunque el origen de la Superconductividad estuvo muy ligado a la licuación del He, y al desarrollo de la Criogenia en general, y su historia en algunos momentos se ha enlazado con los avances en la comprensión del He superfluido, su evolución ha estado determinada por los hallazgos de nuevos materiales superconductores y de sus inesperadas propiedades, que difícilmente se habrían podido predecir a partir de primeros principios físicos o intuir por ser ajenas a las experiencias habituales. De ahí que sea obligado considerar los modelos y predicciones teóricas conjuntamente con los avances en materiales que los motivaron,

⁷ Además de continuar con el estudio de las propiedades del He liquido, sistemáticamente se midieron las características a baja temperatura de diversos materiales tales como: radioactividad, capacidad calorífica, conductividad térmica, resistencia eléctrica, poder termoeléctrico, susceptibilidad magnética, efecto Hall, magnetorresistencia...

⁸ Max Planck, para explicar el espectro de la radiación electromagnética del cuerpo negro avanzó la hipótesis de que la emisión y la absorción se producía en unidades discretas de energía (o cuantos) [(1900) Ann. Physik 1, 99] rompiendo con los paradigmas de la Física clásica. Ideas que Albert Einstein en su año "mirabilis" [(1905) Ann. Physik 17, 132] definió con mayor precisión para explicar los resultados experimentales del efecto fotoeléctrico obteniendo que E = hv.

refrendaron o refutaron. Más aún, aunque de su centenaria historia se esperaría que la Superconductividad fuera un conjunto completo de conocimientos, la interacción con los materiales y sus propiedades sigue deparando sorpresas, haciendo que sus límites no estén definidos y su origen se ignore en muchos casos.⁹

El hallazgo de la Superconductividad fue coetáneo con las evidencias de Ernest Rutherford (1911)¹⁰ de que los átomos estaban formados por un núcleo masivo cargado positivamente y rodeado de electrones. Sobre esta estructura, y para explicar la presencia de niveles discretos de energía en los átomos, Niels Bohr (1913)¹¹ desarrolló su modelo atómico que, mejorado a continuación por Arnold Sommerfeld (1916), proporcionó una descripción cualitativa de las propiedades ópticas y químicas de los átomos. Estas ideas, que constituyen la llamada teoría cuántica antigua, permitieron a Kamerlingh Onnes intuir que la Superconductividad sería un fenómeno de origen cuántico que conduciría a un decrecimiento de la probabilidad de que los electrones en movimiento sufrieran dispersión.¹²

La Primera Guerra Mundial (1914-1918) cortó la entrega de monacita,¹³ de cuyas arenas se obtenía por calentamiento y purificación, y prácticamente paralizó la investigación experimental que sólo se desarrollaba en la Universidad de Leiden [Gorter (1964) y De Bruyn Ouboter (1987)] en criostatos anexos al propio licuador. A partir de 1923 comenzó el traslado de He líquido en depósitos adecuados a lugares próximos transfiriéndolo a las instalaciones de medida y facilitando la investigación.

La Superconductividad entre guerras

La construcción de licuadores de He por McLennan en Toronto (1923), Meissner en Berlín (1927) y, progresivamente, en otros laboratorios de Alemania, EEUU, URSS e Inglaterra amplió el acceso a bajas temperaturas y puso los fundamentos de una investigación

⁹ Una visión de la Superconductividad y de los materiales superconductores, desde su descubrimiento, accesible a posgraduados puede hallarse en las didácticas revisiones y puestas al día publicadas en American Journal of Physics [Ginsberg (1964) y (1970) y Butch *et al* (2008)] que ilustran muy bien la evolución y los cambios en las expectativas del campo.

¹⁰ Lord Ernest Rutherford (1871-1937), Premio Nobel de Química 1908, enunció estos resultados en su estudio sobre la dispersión de partículas α y β por la materia y la estructura de los átomos [(1911) *Phil. Mag.* **21**, 669].

¹¹ Niels Henrik David Bohr (1885-1962), Premio Nobel de Física 1922, publicó su modelo de la estructura atómica en 1913 [(1913) *Phil. Mag.* **25**, 24].

¹² Tras conocer el modelo atómico de Bohr, en que los electrones circulan indefinidamente en sus órbitas sin intercambiar energía, Kamerlingh Onnes supuso que los átomos de un superconductor debían tener contactos entre sí para que los electrones pudieran fluir sin resistencia a lo largo de caminos macroscópicos dentro de los materiales superconductores y así lo expuso en la Conferencia Solvay de 1921.

¹³ Mineral formado por un fosfato de Ce, Th, y otras tierras raras que K Onnes importaba de Carolina del Norte (EEUU). Aunque el He es el elemento más abundante del Universo, todo el que se dispone en la Tierra, ya sea ocluido en distintos minerales o presente en depósitos de gas, procede de procesos radioactivos naturales de desintegración nuclear por emisión de partículas α .

a nivel mundial que en Superconductividad y hasta 1933 se centró, principalmente, en la búsqueda de metales y aleaciones con este comportamiento.

Las observaciones de Meissner y Ochsenfeld (1933) de la expulsión del campo magnético por el *estado superconductor*, fueron un paso decisivo en el avance de la Superconductividad ya que permitieron que Gorter identificara los superconductores como materiales *diamagnéticos perfectos* primando su comportamiento magnético y relegando la pérdida de la resistencia eléctrica a ser una consecuencia. Sobre esta consideración, Gorter y Casimir (1934) formularon la *"teoría de los dos fluidos"* para explicar sus propiedades termodinámicas y los hermanos Fritz y Heinz London (1935) propusieron las ecuaciones que llevan su nombre para describir su comportamiento electromagnético a baja frecuencia.

Tras la formalización de la Mecánica Cuántica realizada por Schrödinguer¹⁴ y Heisenberg¹⁵, el descubrimiento del espín del electrón por Goudsmit y Uhlenbeck (1925) y la enunciación del principio de exclusión de Pauli (1925), Dirac¹⁶ culminó su sistematización matemática. A finales de los años veinte, su inmediata aplicación al estado sólido permitió, entre otros éxitos, identificar las interacciones de intercambio electrónico como el origen del ferromagnetismo¹⁵ y explicar notablemente bien las propiedades térmicas y electromagnéticas de los conductores y semiconductores,¹⁷ mediante descripciones basadas en el movimiento de un solo electrón y la estadística de Fermi-Dirac. Siguiendo estos pasos, en los años treinta, consagrados científicos trataron de aplicar los mismos conceptos a los superconductores, necesitaban introducir las interacciones entre electrones y sabían que las claves estaban en la teoría cuántica, pero no encontraron la solución.

El puzzle de los resultados en materiales superconductores acumulado hasta 1939, vísperas de la Segunda Guerra Mundial, por Meissner (Berlín), De Haas y Van Aubel (Leiden), Mendelssohn (Breslau y Oxford), Shoenberg (Cambridge), Silsbee (Washington), Shubnikov (Kharkov), Shalnikov (Moscú) y sus respectivos colaboradores, evidenciaba la existencia de, al menos, dos comportamientos magnéticos y térmicos distintos: La mayoría seguían un *efecto Meissner* ideal y se les llamó *superconductores blandos* y al resto, por

¹⁴ Erwin Schrödinguer (1887-1961) con Paul Adrien Maurice Dirac (1902-1984) fueron Premios Nobel de Física 1933 por "sus descubrimientos de nuevas formas productivas de la teoría atómica".

¹⁵ Werner Karl Heisenberg (1901-1976), Premio Nobel de Física 1932, explicó las bases cuánticas del campo molecular de Weiss aplicando el principio de exclusión de Pauli [(1928) Z. Physik 49, 619]. La energía de intercambio que alineaba los espines electrónicos era superior a cualquier interacción magnética entre momentos y sería su origen.

¹⁶ Dirac [(1926) Proc. Roy Soc. A112, 661] obtuvo los mismos resultados que Heisenberg pero no identificó las implicaciones de la exigencia de que la función de ondas fuera anti-simétrica en el origen del ferromagnetismo.

¹⁷ Entre otras contribuciones clave se pueden citar: el Paramagnetismo de los electrones de conducción [Pauli W (1927) Z. Physik, 41, 81], la teoría cuántica del gas de electrones libres [Sommerfeld A (1928) Z. Physik, 47, 1], el Diamagnetismo de los metales [Landau L (1930) Z. Physik, 64, 629] y la formulación de la teoría de bandas [Bloch F (1928) Z. Physik, 52, 555; Kronig L y Penney W G (1930) Proc. Roy. Soc. A130, 499 ...].

contraposición, *duros* o *sucios*. Estos últimos, en ese momento, eran un conjunto heterogéneo y reducido de aleaciones en las que el campo magnético empezaba a penetrar antes que en los *superconductores blandos* pero lo hacía gradualmente y el *estado superconductor* se mantenía hasta intensidades más elevadas. Además, con frecuencia presentaban efectos irreversibles con histéresis térmica y magnética.

Para Kurt Mendelssohn (1935) sólo existía un tipo de materiales superconductores y las diferencias observadas se debían únicamente a la presencia de defectos cristalográficos, fases secundarias, impurezas... Para explicar los dos tipos de resultados, postuló que en los *superconductores duros* se formaba una red múltiplemente conexa de delgados "filamentos superconductores" cuyos campos críticos eran superiores a los del material masivo y que eran capaces de atrapar los campos magnéticos en lo que, coloquialmente, se denominó la *teoría de la esponja*. Las propiedades de algunas aleaciones binarias, que ahora sabemos que eran bifásicas y que se ajustaba a sus predicciones, consolidaron la idea de un solo tipo de materiales superconductores que con discrepancias crecientes permanecería hasta 1963.

De nuevo, a partir de 1936, se ralentizaron los avances en Superconductividad por la coincidencia de un cúmulo de razones tanto objetivas como personales del reducido número de investigadores de bajas temperaturas. La focalización de la investigación a otro fenómeno muy relacionado, las propiedades del He superfluido, la desaparición de Schubnikov y de su grupo y la falta de instalaciones adecuadas para trabajar con aleaciones son algunas de las razones apuntadas para este descenso de la actividad [Gorter (1964)]. A ellas, poco después y de forma muy destacada, se sumó la adversa coyuntura de la Segunda Guerra Mundial (1939-1945) que alteró las prioridades de la investigación de los países involucrados hacia otros temas más aplicados y acuciantes como fueron los desarrollos de cohetes, del radar o de la fisión nuclear y en conjunto produjeron una interrupción de casi una década.

Consolidación de la Superconductividad

Distintos artificios teóricos e instrumentos desarrollados durante la Segunda Guerra Mundial, o en los años inmediatos posteriores, fueron determinantes del salto cualitativo que dio la investigación en Física y en Ciencia de Materiales en los años cincuenta y sesenta. Lo mismo sucedió en el estudio de la Superconductividad produciéndose avances definitivos tanto para discernir su origen como para la fabricación y caracterización experimental de los materiales superconductores.

Para abordar el estudio de la Superconductividad se precisaban métodos teóricos capaces de describir las interacciones entre múltiples cuerpos que aparecieron en los años cincuenta. Inicialmente, éstos se utilizaron en Teoría Cuántica de Campos para describir las interacción entre electrones y fotones (funciones de Green, diagramas de Feynman y ecuaciones de Dyson, entre otras) y tardaron casi una década en aplicarse al análisis de la Superconductividad.

Entre los ingenios y sistemas más útiles para la investigación experimental de los materiales superconductores destacan: La mejora de los procedimientos de separación y purificación que permitieron disponer de isótopos, de metales de transición y de actínidos suficientemente puros. Las nuevas vías de preparación de metales y aleaciones capaces de alcanzar temperaturas de fusión más altas y en atmósferas controladas. La utilización de dispositivos electrónicos de medida de mayor precisión y versatilidad. El desarrollo de instrumentos como; la difracción de neutrones, la resonancia magnética nuclear, la microscopia electrónica... que permitían un conocimiento en profundidad de los materiales. La posibilidad de disponer de gas He en grandes cantidades por destilación fraccionada ya que estaba presente en determinados yacimientos de gas natural de EEUU. El acceso a los primeros licuadores industriales (Collins) que se comercializaron a partir de 1945.

Durante la Guerra Fría (*i.e.;* entre mediados de los cuarenta y finales de los ochenta), pero especialmente en las tres primeras décadas, la rivalidad entre los dos bloques de países liderados por EEUU y URSS impulsó la investigación como una vía más de confrontación imponiendo grandes dificultades a la colaboración y al libre intercambio de ideas, materiales y personas. Sin embargo, se incrementó considerablemente el número de laboratorios y de investigadores en bajas temperaturas y se consolidó la investigación en superconductores estableciendo tres direcciones de avance que se han seguido desde entonces:

(I) La realización de experimentos cuantitativos sobre superconductores bien caracterizados, para verificar o refutar las distintas teorías que se formulaban sobre su origen y propiedades.

(II) La búsqueda de nuevos compuestos superconductores, para ampliar la fenomenología y encontrar nuevas claves de las relaciones de T_c con las estructuras electrónicas y cristalográficas.

(III) La fabricación de materiales adecuados para aplicaciones en sistemas eléctricos de potencia o en dispositivos electrónicos, que en muchos momentos fue un área restringida por la doble utilización, militar y civil, de algunas de estas tecnologías.

A partir de las *ecuaciones de London* y la *teoría de los dos fluidos*,¹⁸ Ginzburg y Landau (1950) adaptaron la teoría de las transiciones de fase de Lev Landau (1937) para analizar las interfases normal-superconductor y abordar sus propiedades cerca de T_c . Paralelamente, Brian Pippard (1953) a partir de las ideas de electrodinámica no local de conductores introdujo la *longitud de coherencia* como el límite inferior en el que pueden existir cambios en un superconductor para mantener su coherencia cuántica macroscópica y cumplir el principio de incertidumbre de Heisenberg. Finalmente, Bardeen, Cooper y Schrieffer (1957), aplicando las técnicas de descripción de sistemas de muchas partículas interaccionantes, culminaron el proceso explicando el origen microscópico de la

¹⁸ Entre 1945 y 1957 se formularon múltiples teorías fundamentales sobre la Superconductividad y la mayoría, por contener errores, se han relegado al olvido [Pippard (1987)] y aquí sólo se citan las que han prevalecido.

Superconductividad (*teoría BCS*): los portadores superconductores eran parejas de electrones (*pares de Cooper*) acoplados en *onda-s* por interacciones atractivas inducidas por la red (*acoplamiento electrón-fonón*) y encontraron respuestas a la observación de este fenómeno sólo a bajas temperaturas.

La imposibilidad de explicar el comportamiento térmico y magnético de un conjunto creciente de metales y aleaciones superconductoras con la *teoría de la esponja* y las insalvables contradicciones teóricas a las que conducía su aplicación hizo que de nuevo se considerarán las energías de las interfases normal- superconductor. Éstas eran positivas en los materiales que presentaban *efecto Meissner* a cualquier campo [London (1950) y Pippard (1951)]. La deducción de Goodman de que para energías negativas la penetración comenzaría antes y el comportamiento magnético posterior sería distinto y, sobre todo, la difusión de los resultados de Abrikosov (1957) que contemplaba dos campos característicos; un *campo crítico inferior* cuando empezaba a penetrar y otro *superior* cuando desaparecía la superconductividad, de acuerdo con Shubnikov, evidenció la presencia de dos tipos distintos de materiales. En 1963 se oficializó esta existencia llamando *superconductores tipo I* a los materiales con energías interfaciales positivas y *tipo II*, a aquellos con energías negativas.

En los años posteriores a la formulación de la *teoría BCS*, se produjo un rápido progreso que permitió conocer las consecuencias de la coherencia cuántica del *estado superconductor* y explicar el comportamiento de la gran mayoría de los materiales conocidos. Igualmente, se formularon y se verificaron predicciones poco intuitivas y sin precedentes tales como: la cuantificación del flujo magnético en el interior de un superconductor, el efecto túnel y las interferencias cuánticas de los portadores superconductores (efectos Josephson AC y DC y desarrollo de los SQUID -Superconducting Quantum Interference Device-) y la existencia para materiales *tipo II*, de una *red de tubos de flujo* del campo magnético.

Las primeras bobinas superconductoras con núcleo ferromagnético fueron construidas por Yntema (1954) utilizando hilos de Nb cuyas corrientes críticas mejoró de forma empírica consiguiendo 0,7 T a 4,2 K y que posteriormente se incrementaron en bobinas sin núcleo por Autler (1960) hasta 2,5 T quien además fue pionero en mantener una corriente persistente circulando por la bobina sin alimentación exterior (modo permanente) para conservar el campo. Estos resultados empíricos revelaron además que los valores de la corriente crítica de los materiales podían mejorarse independientemente de las propiedades intrínsecas, T_c o H_{c2} .

En 1953 el récord de T_c estaba en los llamados *superconductores AB*, NbN-NbC (B T Matthias y col.) con $T_c = 17,9$ K próximo al del superconductor con estructura A15, V₃Si que se encontró ese mismo año $T_c = 17$ K (J K Hulm y col.). Este récord se mantuvo hasta el hallazgo en 1961 del *superconductor A15*,Nb₃Sn con $T_c = 18,1$ K. Recogiendo los resultados de los metales y aleaciones que se hacían superconductores que, en adelante, se denominarán *superconductores de baja temperatura*- SBT y utilizando la *teoría BCS*, McMillan (1968)

estableció los límites que se podrían alcanzar en T_c fijándolos alrededor de 30 K.¹⁹

Las aplicaciones de los superconductores se desarrollaron antes de conocer el origen de la Superconductividad, los tipos de materiales superconductores o los mecanismos que permitían el transporte de corriente sin resistencia. Cuando, en la década de los sesenta, se identificó que el anclaje de la *red de tubos de flujo* por los defectos de los *superconductores tipo II* conducía a situaciones fuera del equilibrio y determinaba la corriente crítica se establecieron los fundamentos tecnológicos para la fabricación y mejora de los hilos superconductores. Este conocimiento y las necesidades de la investigación en Física de altas energías propiciaron su desarrollo y aplicación primero en la cámara de burbujas de los aceleradores de partículas y luego en los imanes de contención y en 1983 en el Fermi National Laboratory se completó el primer anillo acelerador superconductor.

Los superconductores de alta temperatura crítica.

El descubrimiento por Georg Bednorz y Alex Müller (1986) de superconductividad a 30 K en óxidos cerámicos de La-Ba-Cu-O creó una gran atención en estos avances. Pero el incremento de T_c por encima de 90 K con materiales de Y-Ba-Cu-O (1987) fue quien focalizó el máximo interés de los sectores tecnológicos e industriales y lanzó definitivamente una carrera a la exploración de mayores valores de T_c en estos óxidos de Cu que hoy conocemos como *superconductores de alta temperatura crítica* (SAT). Esta búsqueda alcanzó 105 K en compuestos de (Bi,Pb)-Sr-Ca-Cu-O (1988), 125 K en los cupratos TI-Ba-Ca-Cu-O, (1989) y, los mayores valores a presión atmosférica, 133 K en óxidos de Hg-Ba-Ca-Cu-O (1993). El record de T_c , actualmente reconocido, es de 164 K a 30 GPa en estos últimos compuestos aunque algunos se atribuyen la observación de trazas con valores de T_c hasta 233 K.²⁰

La aparición de los SAT tuvo un gran impacto científico, rápidamente fue merecedor del Premio Nobel de Física 1987, e incorporó una pléyade de nuevos investigadores al campo de la Superconductividad. Tres razones explican su importancia:

- *i*) La ruptura de los límites para T_c establecidos por McMillan (1968) y la apertura de una búsqueda en materiales distintos de los SBT que cambiaron la investigación, haciendo soñar en superconductores a temperatura ambiente.
- *ii)* La insuficiencia del acoplamiento electrón-fonón para explicar la intensidad de la atracción entre electrones, que llevaba a contemplar otras posibilidades y a reelaborar la *teoría BCS*.

¹⁹ El hallazgo de la aleación Nb₃Ge (1974), $T_c = 23$ K, que durante más de dos décadas se mantuvo como el valor más elevado de T_c , dio un fuerte aval a estas predicciones y a la presunción de un satisfactorio conocimiento de la Superconductividad.

²⁰ Con cierta frecuencia, aparecen noticias de materiales superconductores con grandes valores de T_c . Algunas de las más recientes reivindican este valor y pueden seguirse en <u>http://www.superconductors.org/</u>.

iii) La disminución de los costes de refrigeración, que potenció el desarrollo de aplicaciones impulsando ideas que no habían pasado de prototipos y el avance en las tecnologías basadas en sistemas de enfriamiento de ciclo cerrado (*criogeneradores*).

En el momento álgido de la investigación de los SAT, y durante una década, de media se publicaron más de 15 artículos por día sobre el tema, mucho más que en toda la historia previa. El objetivo de algunos investigadores era encontrar superconductores con mayores valores de T_c . Para otros, la ambición era averiguar el origen microscópico y repetir el éxito de la *teoría BCS*, que daba una antesala segura a los Premios Nobel. Finalmente, para los más prácticos el incentivo era hacer realidad con los SAT los prototipos y aplicaciones en su día ideados con SBT o diseñar otros nuevos.

Las diferencias entre las propiedades de los SAT y de los SBT y las discrepancias con las previsiones de la *teoría BCS*, dieron relevancia a disparidades menores que habían pasado desapercibidas en determinados materiales superconductores, como son los fermiones pesados o los superconductores orgánicos, rompiendo lo que hasta 1986 se creía un conjunto consolidado de conocimientos y conduciendo a una situación abierta y todavía no resuelta.

Los SAT han propiciado una intensa investigación experimental que continúa, al punto que posiblemente sean, tras los semiconductores, los materiales más estudiados y cuyas propiedades mejor se conocen y que se hayan formulado muy distintas teorías sobre su origen. Se ha determinado que los pares tienen simetría de *onda-d*, pero todavía no se ha llegado a un consenso satisfactorio sobre el origen del *estado superconductor* y, en parte, se debe a las dificultades para comprender su estado normal.

La Superconductividad después de los SAT

Pasados los momentos de gran euforia de finales de los ochenta, con el abandono progresivo de muchos de los investigadores más inquietos, a mediados de los noventa se recuperó un desarrollo menos apresurado del campo, sin duda con menor brillo, pero más sostenible y que continúa ampliando las perspectivas de la Superconductividad.²¹

En las dos últimas décadas se ha pasado desde la aplicación de los superconductores en unos pocos prototipos y dispositivos a nivel de laboratorio a un conjunto competitivo de sistemas comerciales. Algunos son de amplio uso clínico como son los sistemas de imagen por resonancia magnética nuclear y otros de uso en laboratorio como la contención y guiado

²¹ Aunque distintos investigadores españoles, antes de 1986, habían trabajado en Superconductividad de forma individual fuera de España, fue en este momento cuando se produjeron incorporaciones significativas provenientes de los campos del Magnetismo, la Física de bajas temperaturas y la Química del estado sólido, entre otros. Pasado el momento álgido de los SAT, muchos abandonaron y actualmente hay proyectos investigación en materiales superconductores activos en los Institutos de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA) y de Barcelona (ICMB) y en las Universidades Complutense de Madrid, Autónoma de Barcelona, de Extremadura y de Santiago de Compostela.

de partículas cargadas en grandes aceleradores, las bobinas superconductoras capaces de alcanzar más de 20 T, los sistemas de medida basados en el SQUID, los patrones cuánticos de voltaje y de resistencia...

La mayoría de estas aplicaciones se han realizado con materiales SBT (Nb-Ti, Nb₃Sn...), pero todas ellas y otras nuevas se están reproduciendo ventajosamente con los SAT. Las elevadas temperaturas de operación, los avances en fiabilidad y reducción del coste de los criogeneradores están incidiendo muy positivamente, haciendo viables un número creciente de aplicaciones.

Los resultados más notables del intenso periodo de investigación que abarca desde el descubrimiento de los SAT hasta la fecha han sido:

- Hacer que la Superconductividad sea un campo verdaderamente multidisciplinar en el que se precisan contribuciones desde la Física de la materia condensada, la Química del estado sólido, la Ciencia y tecnología de materiales y la Ingeniería eléctrica para comprender sus propiedades, propiciar su avance y desarrollar sus aplicaciones.
- La revisión de muchos de los conceptos y la observación de nuevos fenómenos que hasta el advenimiento de los SAT no habían recibido suficiente atención, tales como los *efectos de la granularidad*, el desanclaje de la *red de líneas de flujo*, que determina la *línea de irreversibilidad* y la coexistencia de los ordenamientos magnético y superconductor.
- Un mayor conocimiento y dominio de las tecnologías para inducir el *estado superconductor* en los materiales como son: el dopado químico, la aplicación de altas presiones, la fabricación de láminas delgadas de fases no estables, el crecimiento de hetero-estructuras nanométricas ... Esto ha proporcionado una gran variedad de nuevos superconductores que van desde insospechados elementos puros, como el Fe, C, O, Br, a los superconductores orgánicos, los fermiones pesados, el boruro de magnesio...

Dar una imagen cada vez más amplia de las múltiples formas en que este fenómeno puede producirse en la naturaleza, al punto que se configura como una fase prevalente a bajas temperaturas en los materiales en que existe o se induce un comportamiento metálico.

Desde 1986, además de muchos SAT, se han descubierto nuevos superconductores que no son óxidos de Cu (**Figura I**) y con valores de T_c superiores a los SBT conocidos hasta esa fecha como son: las perovskitas cúbicas (Ba,K)-Bi-O, (BPBO - $T_c \approx 30$ K); distintas fulleritas (bajo presión en el Cs₃C₆₀ alcanzan $T_c = 40$ K); borocarburos REPd₂B₂C, donde RE = Y y tierras raras (YPd₂B₂C, $T_c = 23$ K); intercalares en nitrocloruros de Hf y Zr (Li_xZrNCl, $T_c = 25,5$ K); boruro de Magnesio MgB₂ ($T_c = 39$ K); Ca bajo presión ($T_c = 26$ K); oxiarseniuros de hierro RE-Fe-As-(O,F) y materiales similares que alcanzan $T_c = 57$ K...

Muchos de los materiales descubiertos en los últimos 25 años y con $T_c > 30$ K no encajan en el restringido marco de la *teoría BCS* y se han denominado "*superconductores no convencionales*" por diferir en alguno de los aspectos siguientes:

- a) La aparición de interacciones atractivas no fonónicas entre parejas de electrones.
- b) La formación de parejas de electrones fuera de la simetría orbital de onda-s.
- c) La apertura a $T < T_c$ de varias *brechas* en la densidad de los estados electrónicos según las direcciones del momento de los pares o la presencia de nodos en valores del momento a los que desaparece la *brecha de energías*.





Estos resultados han revelado una situación mucho más compleja que la contemplada en la teoría BCS, que profundiza en la prevalencia del *estado superconductor* en los materiales con comportamiento metálico y aporta nuevas visiones sobre otros mecanismos fundamentales que lo puedan originar. Así se está contemplando el efecto de las interacciones magnéticas o de las fluctuaciones de espín en algunos materiales, aunque quizás la superconductividad emerja como un compromiso de distintos mecanismos.

Todo esto está urgiendo a una revisión teórica que incluya los nuevos límites y comportamientos de los *superconductores no convencionales* que entre otros incluyen los SAT. En una corta lista de los desafíos más importantes de la Física para el siglo XXI, distintos científicos de primera línea están de acuerdo que elucidar el origen de la superconductividad en estos materiales es uno de ellos.

2- Propiedades físicas del estado superconductor²²

La Superconductividad un nuevo estado de la materia

Heike Kamerlingh Onnes, que había licuado helio por primera vez $(1908)^{23}$ y era el único que podía alcanzar temperaturas entre 1 y 14 K, terció en el debate científico sobre el comportamiento de la resistencia eléctrica, R(T), de los metales a bajas temperaturas, que experimentalmente había abierto James Dewar utilizando como refrigerante hidrógeno líquido. Al medir hilos de Pt y de Au²⁴ observó que en ambos casos R(T) disminuía con la temperatura hasta que se hacía constante por debajo de 5-10 K con un valor que dependía de las muestras utilizadas. Con acierto, Kamerlingh Onnes atribuyó este comportamiento a que los metales no eran suficientemente puros y buscando los que se podían conseguir con mayor pureza llegó al Hg que por ser líquido a temperatura ambiente era fácil de destilar. Ventajas añadidas eran que el Hg permitía hacer contactos eléctricos muy buenos con otros metales sin necesidad de soldaduras así como obtener hilos muy delgados rellenando capilares de vidrio, lo que aportaba resistencias más elevadas y fáciles de medir.

En el Hg, R(T) disminuía con la temperatura pero, sorpresivamente, por debajo de una *temperatura crítica*, $T_c = 4,18$ K, descendía bruscamente hasta valores indetectables en sus aparatos de medida [Onnes (1911)]. Inicialmente, Kamerlingh Onnes atribuyó este resultado a un error experimental y, tras cerciorarse de que era correcto, a un caso extremo de la conductividad eléctrica. Sin embargo, los experimentos posteriores en Sn, Pb y Tl mostraron el mismo comportamiento que, además, se mantenía en muestras de Hg con impurezas (amalgama utilizada para hacer superficies espejadas). Todos estos hechos le llevaron a suponer que eran las propiedades de una nueva fase de la materia, que sería común en los metales, y que en su disertación como Premio Nobel²⁵ llamó, por razones obvias, *estado*

²² Se ha utilizado el sistema SI de unidades que no es el habitual en muchas de las publicaciones "históricas" de Superconductividad o superconductores.

²³ Tras el hidrógeno, que fue licuado por primera vez por James Dewar (1898), el He detectado en la tierra en 1985 por Sir William Ramsey (premio Nobel de Química 1904), al calentar una muestra de pechblenda o uraninita (mineral de U₂O en el que por desintegración natural se producen partículas α , *i.e.*, núcleos de He que permanecen retenidos), era un gas difícil de obtener en las cantidades requeridas y el único que no se había podido licuar.

²⁴ En 1910, Gilles Holst (doctor por Zurich en 1914) era estudiante de Kamerlingh Onnes y bajo su dirección trabajo durante dos años. En su actividad mejoró la precisión de la instalación para medir pequeñas resistencias eléctricas, comenzando su determinación en hilos de Pt y Au, y fue quien directamente realizó la observación de la desaparición de la resistencia en el Hg. Pero K. Onnes publicó en solitario los resultados y, únicamente, agradeció a Holst su trabajo experimental [Onnes (1913)]. Eran otros tiempos y Holst siempre reconoció las oportunidades recibidas de Kamerlingh Onnes durante su periodo de formación [De Bruyn Ouboter (1987)].

²⁵ Muy apropiadamente Heike Kamerlingh Onnes (1853-1926) recibió el premio Nobel de Física 1913 por "sus investigaciones sobre las propiedades de la materia a bajas temperaturas que, entre otras, condujeron a la producción de helio líquido". En el discurso como Nobel citó de forma muy destacada sus resultados sobre superconductividad por el valor que les daba [Onnes (1913)].

superconductor [Onnes (1913)], denominación que ha prevalecido.

Para medir la resistencia residual del *estado superconductor* indujo una corriente en un circuito cerrado de Pb y observó que, sin necesidad de fuerzas electromotrices externas, se mantenía sin disminuir por un tiempo indefinido (1914). Dado que el tiempo de relajación del circuito es el cociente entre su autoinducción y resistencia, $\tau = L/R$, esta última debía ser varios ordenes de magnitud inferior a la del estado normal a esa temperatura. Inmediatamente, comprendió que "se podían imitar las corrientes moleculares de Ampere o de los imanes permanentes"²⁶ y fue consciente de sus posibilidades para la creación de campos magnéticos intensos con bobinas sin necesidad de núcleos ferromagnéticos. Como los hilos, aunque fueran muy delgados, no ofrecerían resistencia eléctrica se podrían hacer bobinas con una densidad de espiras suficientemente alta como para producir intensos campos magnéticos, que serían imposibles de alcanzar de otro modo.

Estas esperanzas se desvanecieron al poco tiempo cuando Onnes observó que el *estado superconductor* desaparecía cuando se superaban determinados umbrales de la corriente que pasaba por los hilos, *densidad de corriente crítica J*_c(*T*,*H*). Igual sucedía cuando los campos magnéticos superaban unos determinados valores, *campos magnéticos críticos H*_c(*T*), que variaban según su orientación con respecto a los hilos [Onnes (1914)].²⁷ Además, el comportamiento que se observaba a altos campos magnéticos era una continuación del correspondiente al estado normal del metal.

Temperaturas de trabajo próximas a 4,2 K, campos críticos insuficientes entre 10^4 y 10^5 A/m y bajos valores de J_c , que aunque llegaban a 10^9 A/m² disminuían intensamente en presencia de campos magnéticos, determinaban los límites del *estado superconductor* (*superficie crítica*), como muestra la **Figura II**, haciendo que la Superconductividad pasara a ser considerada como una curiosidad académica ajena a cualquier utilidad y que la construcción de la primera bobina superconductora de alto campo se demorara casi 50 años.²⁸

Tras un paro casi total durante la Primera Guerra Mundial, en 1919, cuando se normalizaron los suministros de He pudo reanudarse la investigación experimental en bajas

²⁶ M Pierre Weiss [(1907) *J. de Physique* 4, 661] introdujo la hipótesis de que en los materiales ferromagnéticos existía un campo molecular que resumía todas la interacciones que actuaban sobre cada uno de los momentos del material alineándolos y que se obtenía de forma auto-consistente. Ante la gran magnitud de estos campos, los adscribió a la presencia de unas corrientes intensas a nivel atómico o molecular de origen desconocido.

²⁷ Silsbee (1917) fue el primero que, utilizando los resultados de la Universidad de Leiden, relacionó los valores de las corrientes y los campos críticos. En un hilo superconductor el valor de J_c se alcanzaba cuando el campo magnético creado en su superficie igualaba H_c .

²⁸ Utilizando *superconductores tipo II*, al final de los cincuenta pudieron fabricarse las primeras bobinas superconductoras. Este resultado podría haberse conseguido mucho antes ya que en las aleaciones de Pb-Bi, B_{c2} alcanza entre 2,0 y 2,5 T, lo hubieran permitido como especularon sus autores [De Haas y Voogd (1930)]. Mendelssohn lo intentó en 1934 mecanizando un cilindro de esta aleación pero no alcanzó valores altos de J_c y lo abandonó [Mendelssohn (1964)].

temperaturas que siguió siendo un monopolio de la Universidad de Leiden hasta la construcción por John C McLennan en Toronto (Canadá) de un licuador de He (1923).

Resultados importantes de Kamerlingh Onnes a partir de 1919 fueron: determinar que el campo magnético en el interior de los superconductores estaba apantallado por corrientes superficiales, encontrar una dependencia parabólica entre campos y temperaturas *críticas* [Onnes y Tuyn (1922 a 1926)] y descubrir la variación de T_c con la presión que decrecía en el Al, In, Sn y Pb [Sizoo y Onnes (1925)].²⁹



Figura II. *Límites de la temperatura, campo magnético y densidad de corriente del dominio sin resistencia eléctrica en los materiales superconductores (superficie crítica).*

Todos los superconductores que se conocían en 1928 eran metales elementales o aleaciones simples con bajo punto de fusión. Walther Meissner y colaboradores (Berlín) entre 1928 y 1930 fueron pioneros en su búsqueda sistemática, tratando de responder a la pregunta formulada por Kamerlingh Onnes de si todos los metales a temperaturas suficientemente bajas serían superconductores. Tras analizar una cuarentena, en especial metales de transición, encontraron que el Ti, Zr, Nb, V, Ta y Th, así como algunas de sus aleaciones, se hacían superconductores pero constataron que el Au, por más puro que fuera, no lo era al menos por encima de 1,3 K, temperatura inferior que se alcanzaba en su laboratorio.

Otros resultados notables fueron descubrir superconductividad en aleaciones o compuestos cuyos metales constituyentes no lo eran por separado como el Au₂Bi ($T_c \sim 1.8$ K)³⁰ y el sulfuro de cobre CuS ($T_c \sim 1.6$ K)³¹ uno de cuyos elementos ni siquiera era conductor antes de reaccionar, así como y alcanzar $T_c = 10$ K en el NbC. Igualmente,

²⁹ Una detallada revisión de los descubrimientos realizados por Kamerling Onnes en los primeros años de la Superconductividad puede encontrarse en los artículos de Gorter (1964) y De Bruyn Ouboter (1987 y 1997).

³⁰ De Haas W J, Van Aubel E, Voogd J (1929) Acad. Sci. Amst. Proc. **32**, 730.

³¹ Meissner W (1929) Physikalisch-Technisch Reichsanstalt, *Mitteilung* 571.

observaron que el Sn-blanco era superconductor mientras que el Sn-gris no lo era, cuando sólo se diferencian en su estructura cristalográfica. Consecuentemente, se disociaba la aparición de superconductividad del número atómico de los elementos y se manifestaba la relevancia de la estructura cristalográfica y de los enlaces químicos de los materiales.

Diamagnetismo perfecto en los superconductores

Fritz Walther Meissner había observado que muestras macizas de Pb y Sn en *estado* superconductor ($T < T_c$) excluían el flujo magnético si $H < H_c(T)$, o que dejándolas caer libremente sobre un imán se detenían y levitaban (flotaban) suavemente. Este comportamiento sería el esperado para un volumen simplemente conexo de un conductor perfecto ya que las variaciones del flujo magnético inducirían campos eléctricos (*ley de Lenz*). Éstos, a su vez, crearían corrientes superconductoras estables que fluyendo en una capa delgada superficial se opondrían al campo magnético, lo apantallarían y crearían las fuerzas repulsivas necesarias.

En 1933 Meissner con su discípulo Robert Ochsenfeld plantearon una experiencia más completa utilizando tubos huecos de pared gruesa y cilindros macizos, ambos de Pb y aplicando, en estado normal, campos magnéticos transversales, uniformes e inferiores a $H_c(T)$ [Meissner y Ochsenfeld (1933)].³² Inicialmente, el campo no sufría desviaciones como era de esperar porque en estado normal la permeabilidad del Pb, $\mu \approx \mu_0$. Pero al enfriarlos, en ambos casos, observaron que al aparecer el *estado superconductor* cambiaba el campo magnético del exterior alcanzando valores como si la permeabilidad se hiciera nula. Este comportamiento denominado "*efecto Meissner-Ochsenfeld*" o simplemente "*efecto Meissner*" se ha ilustrado en la **Figura III**, visualizando la compresión de las líneas de flujo del campo magnético que se produce con esta expulsión.



Figura III. Experiencia de Meissner-Ochsenfeld del enfriamiento de un superconductor en presencia de un campo magnético externo constante e inferior a $H_c(T)$, evidenciando la expulsión de sus líneas de flujo (diamagnetismo) para temperaturas suficientemente bajas.

³² Una traducción del texto original al inglés con comentarios de su importancia y aclaraciones sobre algunos errores comunes de la interpretación de estos resultados pueden encontrarse en la publicación de A M Forest [(1983) *Eur. J. Phys.* 4, 117] realizada con motivo del 50 aniversario de este artículo.

En los tubos huecos observaron que el campo en su interior se mantenía a pesar de los cambios exteriores. Más aún, si se anulaba el campo externo aplicado tampoco cambiaba en el interior mientras que en el exterior no se anulaba completamente sino que cerca de su superficie permanecía entre un 5 y un 15% del campo original como si se tratase de un imán permanente. Este comportamiento contrastaba con el observado al aplicar el campo en *estado superconductor*, que no penetraba en el interior y el exterior se comportaba como si $\mu \approx 0$.

Estos resultados, inesperados por contradecir el acervo científico del momento, permitieron a Gorter (1933) postular, como un hecho general, que en el interior de un superconductor simplemente conexo la inducción magnética era nula, B = 0 (*diamagnetismo perfecto*).³³ La ausencia de resistencia eléctrica sería consecuencia de su diamagnetismo y los superconductores se separaban definitivamente de los hipotéticos conductores perfectos. La consideración de la Superconductividad, fundamentalmente, como un fenómeno magnético abrió una fructífera vía de investigación para entender su origen que hasta entonces se habían centrado en buscar explicaciones para una conductividad eléctrica infinita.

Partiendo del efecto Meissner-Ochsenfeld, casi inmediatamente, Von Laue pudo explicar las diferencias que había encontrado Sizoo entre los valores de H_c para hilos en campos magnéticos perpendiculares y paralelos. La compresión de las líneas de flujo en su superficie por efecto de la expulsión de campos perpendiculares, que no existiría en la configuración paralela, conduciría a una duplicación que daría la diferencia [Gorter (1964)].

Las medidas de la perturbación del campo magnético en la superficie de un hilo superconductor de sección elíptica de De Haas y Voogd y en la superficie de muestras masivas de Meissner y Ochsenfeld dieron un soporte definitivo a la expulsión del flujo por los superconductores. Sin embargo, este fenómeno es más complicado ya que depende de la forma y la orientación relativa de la muestra y del campo aplicado (*factor de desimanación*), así como de la pureza, homogeneidad y otras características de los materiales, al punto que un *efecto Meissner* 100%, probablemente, no se haya observado nunca.³⁴

³³ Esta característica, a veces, se describe con una permeabilidad magnética, $\mu \rightarrow 0$. Sin embargo, como sugiere London (1960) para un superconductor macizo esta consideración conduce a valores aproximados en el exterior pero no permite el establecimiento de corrientes superconductoras en su superficie. Cuando hay huecos o la topología del material es diferente, como sucede en anillos o tubos, los resultados no son válidos ni en el exterior ni en el interior.

³⁴ Wilheim Tuyn (Leiden), en una experiencia de reducción de altos campos magnéticos paralelos al eje en un tubo hueco del plomo de pared delgada en *estado superconductor*, realizada a principios de los años veinte, había detectado que quedaba atrapado en el hueco alcanzando el valor $H_c(T)$.

Por otro lado, los experimentos inmediatos de Mendelssohn detectaron que en muchos materiales macizos la expulsión del flujo magnético era incompleta debido a su retención en determinadas regiones en estado normal que siempre estaban presentes.

Termodinámica de los superconductores (teoría de los dos fluidos)

Antes de conocer el *efecto Meissner*, Keesom *et al* (1932 y 1934) habían observado que, en ausencia de campo magnético, la capacidad calorífica, $C_P(T)$, mostraba un salto nítido en T_c (ver **Figura IV**), que el fenómeno era una transición de fase reversible (de segundo orden o continua y sin calor latente, en los términos introducidos por Paul Ehrenfest en 1932) y que la acción de campos magnéticos externos desplazaban y reducían esta anomalía.

Keesom *et al* (1932), Gorter (1933) y Rutgers (1934), independientemente, aplicando relaciones termodinámicas a las transiciones normal-superconductor, habían correlacionado la capacidad calorífica en estado superconductor, Cs(T), y los campos magnéticos críticos. Para Jacobous Gorter y Hendrik Casimir (1934) fue decisivo conocer los resultados de Meissner y Ochsenfeld para asegurar, sin dudas, que el establecimiento de superconductividad a campo nulo era una transición de fase continua y, en presencia de campo, de primer orden.



Figura IV. Capacidades caloríficas del vanadio a campo nulo y en presencia de un campo externo de 0,3 T que visualizan el desplazamiento de T_c y la continuidad con los valores de la fase normal [Corak et al (1956)].

Los umbrales observados para los campos magnéticos paralelos a la superficie de los hilos que serían capaces de destruir la superconductividad, $H_c(T)$, estarían relacionados con la energía necesaria para su expulsión (*energía de condensación*) de forma que

$$f_{\rm n}(T) - f_{\rm s}(T) = 1/2 \ \mu_0 [H_{\rm c}(T)]^2$$

donde $f_n(T)$ y $f_s(T)$, respectivamente, serían las energías libres (función de Gibbs) por unidad de volumen de las fases normal y superconductora.

De esta forma, $H_c(T)$ estaría determinado por consideraciones termodinámicas y podría obtenerse de las medidas de $C_P(T)$. A temperaturas menores que T_c , $f_n(T)$ sería mayor que $f_s(T)$, pero cuando H es demasiado intenso, $H > H_c(T)$, su diferencia no compensa la energía necesaria para excluir el campo de su interior y el sistema deja de ser superconductor.

Para muestras que no fueran muy alargadas en la dirección del campo magnético aplicado, aún para valores inferiores a $H_c(T)$, Gorter y Casimir supusieron que el material estaría formado por regiones normales y superconductoras finamente divididas en láminas o hilos (*estado intermedio*) en una distribución que sería estable.³⁵

La *teoría de los dos fluidos* considera la presencia de dos poblaciones distintas de electrones cuya densidad varía con la temperatura y el campo magnético. Los electrones "*normales*", que están presentes en todos los metales y que en su movimiento disipan una parte de su energía por efecto Joule, serían los responsables de la resistencia y de la entropía. Además, por debajo de T_c , aparecen los electrones "*superconductores*", coexistiendo con los anteriores pero que se mueven sin resistencia eléctrica y sin generar entropía (*i.e.*; no transportan calor).

Por debajo de T_c , una fracción de los electrones se condensa en un superfluido de modo que la suma de las densidades de electrones normales, n_n , y superconductores, n_s , daría en todo momento la densidad total de electrones libres, $n = n_n + n_s$. De este modo, n_s variaría de forma continua con la temperatura desde cero en T_c hasta su valor máximo a 0 K en que todos los electrones de conducción estarían condensados siguiendo las expresiones;

$$n_{\rm s}(T) = n \left[1 - (T/T_{\rm c})^4\right] \text{ y } n_{\rm n}(T) = n \left[T/T_{\rm c}\right]^4$$

Con este modelo se pudieron deducir y verificar distintas relaciones empíricas como las diferencias de la capacidad calorífica del estado superconductor y del estado normal, *Cn*, que en la transición da un salto, $\Delta C(T_c)$, cuyo valor viene dado por la relación de Rutgers;

$$\Delta C(T_{\rm c}) = Cs(T_{\rm c}) - Cn(T_{\rm c}) = \mu_0 T_{\rm c} V \left[(\partial H_{\rm c} / \partial T)_{\rm T=T_{\rm c}} \right]^2$$

(donde V es el volumen de la muestra), la ausencia de calor latente, la mala conductividad térmica del estado superconductor, el efecto magnetocalórico, etc.³⁶

³⁵ A pesar de esta introducción del *estado intermedio*, London y Peierls simultánea y separadamente, se adelantaron en su descripción. En muestras no muy alargadas, este estado se produce entre el valor en que empieza a penetrar el campo y el correspondiente a campos paralelos en muestras alargadas, $H_c(T)$.

³⁶ La *teoría de los dos fluidos* no pudo explicar el origen del *estado superconductor* pero estimuló la investigación de la superfluidez del He descubierta por Keesom (1927) y que se producía por debajo de 2,19 K. De hecho, a partir de 1937, el estudio de la superconductividad y de la superfluidez, con frecuencia, fueron abordados por los mismos investigadores entre los que estaban: Gorter, hermanos London, Mendelssohn, Landau, Ginzburg, Abrikosov... y en la literatura científica hay continuas referencias mutuas y numerosas sinergias.

Electrodinámica de los superconductores (ecuaciones de London)

Los hermanos Fritz y Heinz London (1935),³⁷ partiendo del diamagnetismo del *estado superconductor*, adaptaron la teoría de campos electromagnéticos a la descripción de los superconductores a baja frecuencia [London (1960)]. La exigencia de que las soluciones de las ecuaciones de Maxwell para un volumen simplemente conexo fueran únicas, les llevó a postular que las corrientes superconductoras estaban determinadas por el campo magnético local. De esta forma, la electrodinámica de los superconductores estaría caracterizada por una nueva relación entre el campo magnético y la densidad de corriente eléctrica de los electrones superconductores, j_s .

En presencia de una inducción magnética, $B = \mu_0 H$, la cantidad de movimiento de los electrones p' estaría relacionada con la existente antes de su aplicación p por la relación

$$p'=p-eA$$

donde *e* es la carga del electrón y *A* el potencial magnético vector definido por sus fuentes; $\nabla \times A = B$. Consiguientemente, su velocidad sería p'/m_e , donde m_e es la masa del electrón, y la velocidad local promedio sería

$$<\!\!v_{\rm d}\!\!> = <\!\!p'\!>/m_{\rm e} = <\!\!p\!\!>/m_{\rm e}$$
 - $eA/m_{\rm e}$

En equilibrio térmico y en ausencia de campos magnéticos externos (A = 0), no hay corriente eléctrica ya que los electrones se mueven al azar y consecuentemente $\langle p \rangle = 0$. Sin embargo, cuando hay un campo magnético aplicado, $A \neq 0$ y se producen movimientos coherentes de los electrones con un valor promedio no nulo dado por $\langle v_d \rangle = -eA/m_e$.

Suponiendo un densidad constante de portadores superconductores, n_s , la densidad de corriente superconductora asociada sería

$$j_{\rm s} = n_{\rm s} e < v_{\rm d} > = - (n_{\rm s} e^2 / m_{\rm e}) A = -\Lambda^{-1} A$$

donde $\Lambda = m_e/(n_s e^2)$. Esto es, la densidad de corriente depende de la intensidad y dirección del campo magnético aplicado a través de *A*, en lugar de la habitual ley de Ohm de los conductores que sigue siendo válida para las corrientes de los electrones normales ($j_n = \sigma_n E$, donde σ_n es la conductividad eléctrica del estado normal y *E* el campo eléctrico total) y la *primera ecuación de London*³⁸ vendría dada por

 $\boldsymbol{E} = \partial(\Lambda \boldsymbol{j}_{\mathrm{s}})\partial t$

³⁷ A partir de 1933 un cualificado conjunto de científicos judíos alemanes se exilió a Inglaterra huyendo de las crecientes fobias de la Alemania nazi desde donde hicieron contribuciones notables. Entre ellos, provenientes de Breslau, se incorporaron a la Universidad de Oxford los hermanos Fritz y Heinz London (Fritz en 1939 se marchó a la Universidad de Duke, EEUU mientras que Heinz permaneció en UK) y Kurt Mendelssohn, que instaló el primer licuador de He en Oxford e impulsó la investigación experimental en Superconductividad.

³⁸ Las *ecuaciones de London*, con correcciones menores, siguen siendo la base para describir el comportamiento electromagnético macroscópico de los superconductores homogéneos lejos de los campos magnéticos críticos.

En estado estacionario, $\partial \mathbf{j}_s / \partial t = \mathbf{0}$ y $\mathbf{E} = \mathbf{0}$ en el interior del superconductor. Por lo que teniendo en cuenta las ecuaciones de Maxwell y eligiendo el escalado de Coulomb para A, $(\nabla \cdot A = 0)$, que garantiza $\nabla \cdot \mathbf{j} = 0$, y la condición de mínima energía libre se obtiene la segunda ecuación de London

$$\boldsymbol{B} + \lambda_{\rm L}^2 \boldsymbol{\nabla} \times (\boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{B}) = \boldsymbol{0}$$

donde $\lambda_{\rm L} = [\Lambda/\mu_0]^{1/2} = [m_{\rm e}/(\mu_0 n_{\rm s} e^2)]^{1/2}$ es la "longitud de penetración".

Esta ecuación predice que el campo magnético no desaparece en la superficie de un superconductor sino que decrece hasta anularse en su interior. Así, para campos externos de intensidad $H_{\parallel}(0)$ paralelos a la superficie de un medio semi-infinito, y con la condición de contorno de que se anule la componente perpendicular de A, se obtiene una dependencia exponencial con la penetración z;

$$H_{\parallel}(z) = H_{\parallel}(0) \exp(-z/\lambda_{\rm L})$$

Igualmente predice que las corrientes superconductoras superficiales que serían paralelas a la superficie y perpendiculares a H serían

$$j_{\rm s}(z) = [H_{\parallel}(0)/\lambda_{\rm L}] \exp(-z/\lambda_{\rm L})$$

cuyo efecto es apantallar el campo magnético con la misma longitud característica λ_L .

Este decrecimiento exponencial del campo magnético fue confirmado en medidas magnéticas de hilos de Pb [Pontius (1937)], analizando la susceptibilidad magnética de coloides de Hg en función de la temperatura [Shoenberg (1940)] y en medidas extensivas de hilos y láminas delgadas de Sn, In y Pb [Lock (1951)] de forma que en metales y aleaciones metálicas SBT, λ toma valores entre 40 y 100 nm. Estos resultados experimentales mostraban, además, que $\lambda_{\rm L}$ aumentaba sensiblemente con la temperatura con una variación que estaba de acuerdo con las predicciones para $n_{\rm s}$ de la *teoría de los dos fluidos* dando

$$\lambda_{\rm L}(T) = \lambda_{\rm L}(0) [1 - (T/T_{\rm c})^4]^{-1/2}$$

Los hermanos London no fijaron los valores de n_s , pero a 0 K se podría obtener un límite superior suponiendo que todos los electrones libres del metal, n, son superconductores por lo que $\Lambda^{-1} = ne^2/m_e$. Considerando un modelo más refinado como es el de cuasi-partículas independientes, que establece la teoría de bandas, se obtiene que $\Lambda^{-1} = 2/3 e^2 N(E_F) v_F^2$ (donde $N(E_F)$, E_F y $v_F = 2\pi(\partial E/\partial k) / h$ son, respectivamente, la densidad, la energía y la velocidad de los electrones en el nivel de Fermi y h la constante de Planck). En ambos casos, sistemáticamente, las predicciones para $\lambda_L(0)$ que se obtienen son inferiores a los valores experimentales.³⁹

³⁹ En los materiales, el parámetro λ es sensible a efectos no locales pero, considerando los superconductores conocidos sin impurezas, sólo varía en un orden de magnitud con valores mínimos de 39 nm en el Pb y máximos de 460 nm en algunos SAT.

Para láminas o hilos superconductores delgados (*i.e.*, aquellos en los que su espesor o diámetro, d, son tales que $d < \lambda$), Heinz London (1935) dedujo que los valores del campo crítico que se obtendrían, $H_c(d \ll \lambda)$, serían superiores a los de los materiales masivos correspondientes, $H_c(d = \infty)$, según la relación,

$$H_{\rm c}(d \ll \lambda)/H_{\rm c}(d = \infty) \propto \lambda/d$$

que estaba de acuerdo con los resultados experimentales.⁴⁰ Por ejemplo, en láminas delgadas de Sn ($\lambda = 50$ nm) y de espesor d = 15,5 nm, $H_c(T)$ aumentaba en un factor 30 sobre el medido en muestras masivas.

Finalmente, utilizando la *teoría de los dos fluidos*, los hermanos London predijeron el comportamiento eléctrico de los superconductores en el rango de las microondas, en que las corrientes superconductoras no serían capaces de apantallar completamente el campo magnético, por lo que aparecerían corrientes normales y su asociada disipación de potencia por efecto Joule, aunque sería menor que la del material en estado normal.

En 1935, F London sugirió que el diamagnetismo perfecto de los superconductores debía proceder de sus propiedades mecano-cuánticas [London (1960)]. Por similitud con el diamagnetismo molecular, postuló que la función de ondas que describe este estado, ψ , debería ser suficientemente rígida como para permanecer esencialmente sin modificación por la acción de los campos magnéticos externos y que esta descripción implicaba un tipo de orden de largo alcance respecto a los momentos de los electrones superconductores (*i.e.*, debía existir una coherencia macroscópica). Igualmente, argumentó que los electrones deberían estar acoplados por alguna forma de interacción en la que los estados de menor energía estarían separados de los excitados por un intervalo finito o brecha de energía prohibidas.

Transiciones de fase metal-superconductor (teoría de Ginzburg y Landau)

Tanto la *teoría de los dos fluidos* como las *ecuaciones de London*⁴¹ son insatisfactorias cuando las consideraciones de tamaño o de superficie de los materiales superconductores se hacen importantes, como sucede a altas frecuencias en que aparece un efecto pelicular anómalo, cuando hay interfases de coexistencia con fases normales u otros superconductores o para campos próximos a H_c . Para salvar estas limitaciones era necesario introducir las consecuencias de la coherencia cuántica del *estado superconductor* introducidas por London.

⁴⁰ H London dedujo un comportamiento similar para las densidades de corriente crítica, cuyos valores en láminas e hilos delgados también eran superiores a las encontradas en los materiales masivos respectivos.

⁴¹ Las *ecuaciones de London* sólo son válidas a bajas frecuencias (audio, radio y microondas de larga longitud de onda), es decir cuando la energía del fotón asociado es inferior a la anchura de la banda de energías prohibidas que se abre con el *estado superconductor*. Restricciones añadidas aparece por los efectos de coherencia de largo alcance y por la presencia de impurezas o de defectos cristalográficos en los materiales.

En su teoría de las transiciones de fase metal normal – superconductor (*teoría G-L*), Ginzburg⁴² y Landau⁴³ (1950) incorporaron la coherencia cuántica y permitieron la variación espacial de la densidad de portadores superconductores, $n_s(\mathbf{r})$, que cambiaría con la temperatura, desde cero en el estado normal a su valor de equilibrio a $T < T_c$. La *teoría G-L* (teoría- ψ de la superconductividad) se basaba en la formulación general de las transiciones de fase de segundo orden propuesta por Landau (1937b), en la que la principal variable es el llamado "*parámetro de orden*" que es finito por debajo de la transición y cero por encima.

Los autores, de forma genial,⁴⁴ introdujeron como *parámetro de orden* una pseudofunción o función de ondas efectiva del colectivo de los electrones superconductores, que es un número era complejo,

$$\Psi_{\rm s}(\boldsymbol{r}) = |\Psi_{\rm s}(\boldsymbol{r})| \exp[i\varphi(\boldsymbol{r})]$$

donde $i = \sqrt{-1}$ es la unidad imaginaria. $\Psi_s(\mathbf{r})$ se anularía en las regiones en que no haya electrones superconductores y, en particular, para todo el metal a $T > T_c$. Este *parámetro de orden* no es una magnitud física directamente observable pero describiría tanto a su densidad $n_s^*(\mathbf{r}) = |\Psi_s(\mathbf{r})|^2$ como a su velocidad, $\mathbf{v}_s(\mathbf{r}) = [h/2\pi \nabla \varphi(\mathbf{r}) - e^*A]/m^*$, y por lo tanto daría la densidad de corriente superconductora

$$j_{s}(r) = e^{*}n_{s}^{*}(r)v_{s}(r) = e^{*}|\Psi_{s}(r)|^{2} [h/2\pi \nabla \phi(r) - e^{*}A/]m^{*}$$

donde m^* y e^* son la masa y la carga efectiva de los portadores superconductores. Inicialmente, no se excluía que los portadores fueran electrones, *i.e.*; $e^* = e$ y $m^* = m_e$, ya que este hecho no era esencial en la *teoría G-L*. Si se considera que los portadores son parejas de electrones, como es en realidad, simplemente estos serían; $n_s^* = n_s/2$, $e^* = 2e y m^* = 2m_e$.

La densidad de energía libre por unidad de volumen, $f_s(\Psi_s, T)$, dependería de $\Psi_s(r)$ (o lo que es lo mismo de n_s^*) y de la temperatura y el valor de equilibrio, para Ψ_s constante, sería aquel que minimizara f_s . Para un superconductor uniforme y en ausencia de campo magnético, Ψ_s será independiente de la posición y la energía libre sólo será función de $|\Psi_s|^2$, que en las proximidades de T_c se puede desarrollar en una serie de potencias de la forma

$$f_{\rm s}(\Psi_{\rm s},T) = f_{\rm n}(T) + \alpha |\Psi_{\rm s}|^2 + \beta/2 |\Psi_{\rm s}|^4$$

⁴² Vitaly L. Ginzbug (1916...) fue Premio Nobel de Física 2003, junto con Alexei A. Abrikosov y Anthony J. Legget "por sus contribuciones al campo de la superconductividad y de la superfluidez del helio". A Ginzburg, explícitamente, se le reconoció su contribución al desarrollo teórico de la Superconductividad.

⁴³ Lev Landau (1908-1968) fue Premio Nobel de Física 1962, por "sus trabajos pioneros en Física de la Materia Condensada y en helio líquido".

⁴⁴ Cada transición de fase de segundo orden tiene un *parámetro de orden*, que generalmente es observable macroscópicamente. Por ejemplo, en ferromagnetismo el parámetro de orden es la magnetización pero para la superconductividad era menos evidente. La consideración de una función de ondas fue, sin duda, una genial intuición, máxime cuando no se conocía la existencia de los pares de Cooper o de los condensados de Bose, en que todo el sistema es coherente y queda descrito por una sola función de ondas.

donde los coeficientes α y β , que dependen de la temperatura, quedan relacionados entre sí al aplicar las condiciones de equilibrio termodinámico, $\partial f_s / \partial |\Psi_s|^2 = 0$ y $\partial^2 f_s / \partial^2 |\Psi_s|^2 > 0$ junto con la lógica restricción de que $|\Psi_s|^2 = 0$ para $T > T_c$.

En presencia de un campo magnético externo aplicado, B_a , hay que añadir a la densidad de energía libre dos términos

$$(B_{\rm a} - \nabla \times A)^2 / (2\mu_0) + |ih/2\pi \nabla \Psi_{\rm s} - e^* A \Psi_{\rm s}|^2 / 2m^*$$

asociados, respectivamente, al propio campo y al movimiento de los portadores y aplicar procedimientos variacionales para minimizar la energía libre total. Para un material infinito a $T < T_c$ se obtiene que $H_c(T)$ sigue la dependencia parabólica,

 $H_{\rm c}^{2}(T) = \mu_{\rm 0} \alpha^{2} / \beta = H_{\rm c}^{2}(0) [1 - (T/T_{\rm c})]$

representada en la Figura V y que previamente había sido observada experimentalmente.



Figura V. *Línea de separación de las fases normal y superconductora en el diagrama H-T según la teoría de Ginzburg y Landau.*

Para determinar la energía de las interfases normal-superconductor, Ginzburg y Landau introdujeron una nueva distancia característica para cada material que llamaron *longitud de coherencia*, ξ_{GL} , y que definieron como la distancia mínima para poder establecer orden superconductor en una interfase de estas características (*i.e.*, la distancia mínima para que el parámetro de orden normalizado $|\Psi_s/\Psi_{s\infty}|$ pueda variar entre 0 y 1). Así, el paso entre fases se hace de forma gradual en una distancia ξ_{GL} que diverge cuando $T \rightarrow T_c$.

La *teoría G-L* proporcionó criterios simples para distinguir los superconductores en función de los valores de las longitudes características ξ_{GL} y λ_L considerando su cociente $\kappa = \lambda_L/\xi_{GL}$, llamado *parámetro de Ginzburg-Landau (parámetro G-L)*, que permanece constante a pesar de las variaciones de λ_L y ξ_{GL} ya que divergen de la misma forma cuando $T \rightarrow T_c$.

 $\lambda(T) = (\lambda_{\rm L}(0)/\sqrt{2})[1 - T/T_{\rm c}]^{-1/2}$

expresión que difiere de la variación obtenida a partir de la teoría de los dos fluidos.

El parámetro G-L establecía un criterio claro de clasificación de los materiales. Aquellos con $\kappa < 1/\sqrt{2} = 0,71$ tendrían energía interfacial positiva y un comportamiento Meissner ideal. Para $\kappa > 0,71$ la energía sería negativa y Ginzburg y Landau concluyeron que no era necesario investigar esta posibilidad ya que todos los materiales superconductores conocidos tenían $\kappa << 1$. Esta posibilidad fue la que analizó su discípulo Abrikosov en 1953 y explica los obstáculos que puso Landau a su publicación.

La *teoría G-L* tiene la limitación de basarse en las *ecuaciones de London*, en vez de las más correctas de Pippard (1953) que consideran los efectos no locales y, por construcción, su validez se restringe a las proximidades de T_c , que es cuando convergen los resultados de la electrodinámica local y no local.⁴⁵ Por otro lado, la *teoría G-L* es una aproximación de campo medio y como tal desprecia las fluctuaciones de la densidad de portadores respecto a los valores medios. Por ello, sus predicciones se ajustan muy bien a los resultados de $C_P(T)$ de las transiciones normal-superconductor en metales masivos SBT que son muy abruptas porque las fluctuaciones son despreciables y discrepan cuando éstas son importantes.

La presencia de fluctuaciones termodinámicas hace que la transición al estado superconductor sea más gradual [Junod *et al* (2000)]. Así sucede en las anomalías de $C_P(T)$ a T_c en superconductores granulares (por ejemplo, en pequeños granos metálicos aislados de Al/ Al₂O₃ con dimensiones características, $d \sim 10$ nm $< \xi$) donde las fluctuaciones producidas por el reducido número de portadores superconductores de los granos, que incluso pueden hacer desaparecer la superconductividad, hacen que exista orden de corto alcance por encima de T_c . Igualmente, se observa en distintas magnitudes de los SAT cuyos altos valores de T_c , baja densidad de portadores y reducido volumen de coherencia en unos casos o alta anisotropía en otros favorecen la presencia de fluctuaciones.

⁴⁵ Tras la formulación de la *teoría BCS*, Gor'kov (1959) demostró que la *teoría G-L*, en las proximidades de T_c , podía derivarse de ella considerando que la brecha de energía $\Delta(\mathbf{r})$ es el parámetro de orden y los portadores son parejas de electrones, rehabilitándola y desde entonces se ha aplicado al estudio de situaciones muy distintas. Con el descubrimiento de los SAT, cuyo origen microscópico se desconoce y que tienen un elevado comportamiento granular, la *teoría G-L* cobró nueva actualidad ya que por su generalidad permite obtener muchas relaciones entre sus propiedades aún sin conocer su origen y fue uno de los motivos del tardío Premio Nobel de Física 2003 concedido a Ginzburg.

Electrodinámica no local (aproximación de Pippard)

Brian Pippard $(1953)^{46}$ para abordar situaciones en que las variaciones espaciales eran inferiores al *recorrido libre medio* de los electrones, *l*, propuso una generalización no local de las *ecuaciones de London*.⁴⁷ Ésta era similar a la realizada para el estudio del efecto pelicular anómalo de los conductores a frecuencias elevadas, para lo que consideraba que la densidad de la corriente eléctrica en un punto *r* no sólo dependía del valor del campo en el mismo, sino del que tenía en todos los puntos de un recorrido limitado por *l* (*i.e.*, de una integral extendida a todos los puntos *r*' que se encuentren en un volumen de radio, $R = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \le l$).

Si el *estado superconductor* estaba caracterizado por una coherencia cuántica de largo alcance, debería existir una dimensión mínima, ξ_0 , que Pippard estimó del orden de 1 µm en los metales puros superconductores y llamó *longitud de coherencia*, tal que por debajo de la misma no podrían ocurrir cambios sustanciales. Las razones para postular la *longitud de coherencia* [Pippard (1987)] se sustentaban en resultados experimentales tales como: la pequeña variación de λ en función del campo aplicado hasta llegar a H_c , el efecto de las impurezas que aumentan la penetración y la agudeza de la transición de fase a campo nulo, que tenía anchuras de milésimas de grado y no presentaba interacciones residuales por encima de T_c , lo que sólo podía darse si no existía orden de corto alcance.

Las acciones no locales del *estado superconductor* provendrían de la propia naturaleza de la función de ondas de los electrones superconductores que haría que éstos respondieran más débilmente al campo magnético y la perturbación de A en un punto r se extendería a un volumen caracterizado por ξ_0 a su alrededor, $|\mathbf{r}-\mathbf{r}'| \leq \xi_0$, de forma que ξ_0 juega en los superconductores un papel análogo al recorrido libre medio l en la electrodinámica no local de los conductores y la *primera ecuación de London* se modificaría a

$$\mathbf{j}_{\mathrm{s}}(\mathbf{r}) = \int \underline{\mathbf{Q}}(\mathbf{r} - \mathbf{r'}) A(\mathbf{r'}) \, \mathrm{d}\tau$$

cuyo límite local se obtendría escogiendo una delta de Dirac de la forma

$$\underline{\mathbf{Q}}(\mathbf{r}-\mathbf{r'}) \mathbf{A}(\mathbf{r'}) = -\Lambda^{-1} \,\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r'}) \,\mathbf{A}(\mathbf{r'})$$

dando los resultados de London y en el límite no local sería

$$\underline{Q}(r-r') A(r') = -\Lambda^{-1} (r-r') [(r-r')A(r')] / |r-r'|^4 \exp[-|r-r'|/\xi_0]$$

De esta forma, ξ_0 representa el menor tamaño que pueden formar los paquetes de onda de los portadores superconductores y se esperarían densidades de corriente más débiles si A(r) no mantiene su valor en un volumen de este radio.

⁴⁶ Sir Alfred Brian Pippard (1910-2008) fue el director de la tesis de Brian Josephson por cuyos desarrollos fue merecedor del Premio Nobel.

⁴⁷ La *teoría BCS* conduce a una relación no local entre j_s y A similar a la sugerida por Pippard (1953) y da argumentos para sostener que esta versión es la más probable para cualquier modelo razonable de superconductividad que tenga una *banda prohibida* en el espectro de energías de los electrones.

La *longitud de coherencia* puede estimarse teóricamente a partir del principio de incertidumbre de Heisenberg, $\Delta r \Delta p \ge h/2\pi$. Si en el *estado superconductor* solamente juegan un papel relevante los electrones cuyas energías *E* son tales que $|E - E_F| \sim k_B T_c$ (siendo k_B la constante de Boltzmann), se deduce que $\Delta p \approx k_B T_c/v_F$. Así, $\Delta r \ge hv_F/2\pi k_B T_c$ y el tamaño mínimo que se obtiene es, $\xi_0 = a(hv_F/2\pi k_B T_c)$, donde *a* es una constante numérica que se ha determinado y es próxima a la unidad.

La *longitud de coherencia* de Ginzburg-Landau, en un superconductor puro y lejos de T_c es aproximadamente la de Pippard, ya que en el límite limpio

 $\xi_{\rm GL}(T) = 0,74 \, \xi_0 \, / [1 - T/T_{\rm c}]^{1/2}$

Pero $\xi_{GL}(T)$ diverge cuando $T \rightarrow T_c$ mientras que ξ_0 no lo hace, de ahí el inconveniente de llamar igual a dos cosas que son distintas [Tinkham (1975)].

Aplicando la electrodinámica no local, la variación de la atenuación del campo magnético en el interior de los superconductores se aleja de la disminución exponencial que predice las *ecuaciones de London* y la *longitud de penetración* para la dispersión de electrones por la superficie de un material masivo en campos paralelos, $H_{\parallel}(0)$, viene dada por

 $\lambda = H_{\parallel}(0)^{-1} \int_{0,\infty} H_{\parallel}(z) \,\mathrm{d}z$

Sin embargo, introduciendo estos efectos no locales la penetración del campo magnético sigue siendo aproximadamente exponencial pero con un valor de λ modificado.

En una primera estimación, para materiales en que $\xi_0 >> \lambda_L$ la no localidad es importante y se obtienen longitudes de penetración mayores que λ_L dadas por $\lambda \approx [\lambda_L^2 \xi_0]^{1/3}$ mientras que si $\xi_0 < \lambda_L$ la respuesta es local y $\lambda \approx \lambda_L$.⁴⁸ La introducción de estas correcciones no locales permitió explicar las diferencias sistemáticas que se encontraban entre λ_L y los valores experimentales de λ .

Pero además, como $\lambda_L(T)$ varía con la temperatura y diverge a T_c , en los materiales con $\xi_0 > \lambda_L(0)$ aparece un cambio de régimen a la temperatura en que $\xi_0 \approx \lambda_L(T)$. Así cerca de T_c los superconductores tendrían comportamiento local con $\lambda \approx \lambda_L(T)$, mientras que a bajas temperaturas sería no local $\lambda(T) \approx [\lambda_L^2(T) \xi_0]^{1/3}$. Como el cambio de régimen depende de ξ_0 y $\lambda_L(0)$, que varían en cada material, no hay comportamientos universales de $\lambda(T/T_c)$.

La presencia de defectos cristalográficos y de impurezas en los materiales tiene como consecuencia hacer que la respuesta electrodinámica sea más local. Así, su *longitud de coherencia* estaría relacionada con la distancia media de estos centros, *l*, por

 $1/\xi = 1/\xi_0 + 1/l$

⁴⁸ Estas expresiones no son válidas para láminas delgadas de superconductores no locales. Con espesores *d* menores que λ . En ellos las longitudes de penetración efectivas, λ_{eff} , son distintas para campos paralelos o perpendiculares a la superficie [Tinkham (1975)].

Tipos de materiales superconductores

Desde finales de los años veinte hasta el comienzo de la Segunda Guerra Mundial los grupos de Meissner (Berlín), De Haas y Van Aubel (Leiden), Mendelssohn (Breslau y Oxford) y Shubnikov (Kharkov) realizaron extensivos trabajos de búsqueda y estudio de las propiedades de metales puros, aleaciones binarias y otros compuestos que se hacían superconductores, acumulando una extensa fenomenología.

En los materiales superconductores se detectaban dos tipos de comportamiento: Uno se correspondía con el observado en metales elementales libres de tensiones mecánicas como el Hg, Al, Ga, Sn..., *i.e.*; en aquellos metales mecánicamente más blandos y que mejor se purificaban, *i.e.*; aquellos con menor microdureza y temperatura de fusión, que por estas características se denominaron *superconductores blandos*, y el resto que discrepaba en algunos aspectos y que se clasificaron como *superconductores duros*.

En los *superconductores blandos*, para un volumen conexo cuando $H < H_c(T)$ y sin considerar efectos de desmagnetización, se producía una casi total expulsión del flujo (*efecto Meissner*) y se comportaban como diamagnéticos perfectos con B = 0 en su interior y para puntos exteriores, aproximadamente, como materiales con $\mu = 0$.

Cuando *H* en algún punto de la muestra alcanzaba $H_c(T)$, simultáneamente, se producía la aparición de resistencia eléctrica, la penetración del flujo magnético y el inicio de la transición al estado normal. El material dejaba de ser homogéneo y se dividía en delgados dominios normales y superconductores (*estado intermedio*) que Gorter y London suponían estable hasta campos indefinidamene elevados con una disposición que dependería de su geometría [Landau (1937a)].⁴⁹ En las regiones normales el campo alcanzaría el valor de H_c y en las superconductoras sería nulo. Finalmente, para $H > H_c$ se recuperaba la homogeneidad con todo el material en estado normal, el campo uniformemente distribuido y $\mu \approx \mu_0$.

Otras propiedades no magnéticas asociadas a los *superconductores blandos* eran que, en presencia de campo magnético, el paso entre el estado superconductor y el normal era una transición de fase de primer orden y que para H = 0 la transición era continua, o de segundo orden, y verificaba la relación de Rutgers. Además, si no se consideraban los efectos producidos por estados metaestables sobre-enfriados o sobre-calentados, su comportamiento era independiente de su historia térmica o magnética.

En los *superconductores duros*, tales como los metales de transición Nb y V, así como en distintas aleaciones, el comportamiento era diferente y la clasificación más imprecisa, ya que se podían distinguir dos tendencias distintas y divergentes. Antes de la observación del

⁴⁹ En muestras con un factor de desmagnetización, D, no nulo $0 \le D \le 1$, la expulsión del campo externo aplicado *H* hace que varíe en su superficie alcanzando un valor intensificado *H*/(1-D) en algunos puntos y cero en otros y por ello para campos entre $H_c(1-D)$ y H_c estarán en un *estado intermedio*.

efecto Meissner, se había detectado que en aleaciones de Pb-Bi el campo magnético penetraba a valores inferiores a los habituales mientras que la destrucción de la superconductividad requería intensidades muy superiores [De Haas y Voogd (1930)]. Este comportamiento, que estaba acompañado con una elevada irreversibilidad tanto térmica como magnética, igualmente se observó en otras aleaciones binarias como Sn-Bi y Sn-Cd y se identificaba con aleaciones con dos fases. Además, en algunos casos, podía desaparecer el salto que presenta $C_P(T)$ en T_c (ahora se sabe que, posiblemente, era debido a distribuciones locales de los valores de T_c).

La otra tendencia discernible, estaba caracterizada por la reversibilidad termodinámica de su comportamiento y tenía su base en los resultados de $M(H)^{50}$ en aleaciones monocristalinas de Pb-Tl y Pb-In que eran soluciones sólidas [Shubnikov *et al* (1937)]. Al cambiar la composición entre 0,8% y 2,5% de Tl en Pb su comportamiento pasaba de *superconductor blando* a *duro* pero con mínimos efectos de irreversibilidad. Además, independientemente de las diferencias entre los campos magnéticos de desaparición del *estado superconductor* y los habituales de H_c en los *blandos*, advirtieron que la integral de la magnetización, que representa la densidad de *energía de condensación* del estado superconductor,

 $\int \mu_0 M \, \mathrm{d}H = 1/2 \, \mu_0 {H_c}^2$

daba valores comparables y tenía la misma dependencia con la temperatura. Schubnikov *et al* (1937) también predijeron que las medidas de $C_P(T)$ de las aleaciones Pb-Tl, a campo nulo, deberían presentar en T_c un salto comparable al de los superconductores puros, que desafortunadamente no detectaron.

A pesar de estas diferencias del comportamiento de los *superconductores duros* no se les dio importancia porque el conjunto de resultados discrepantes era reducido y en muchos casos estaba oscurecido por impurezas e inhomogeneidades de los materiales, porque las publicaciones de Schubnikov y colaboradores, que estaban en ruso, y su propia desaparición personal dificultó su difusión,⁵¹ contrariedades a las que se añade la reorientación de la

⁵⁰ Las ecuaciones constitutivas locales de la forma, $B/\mu_0 = H + M$, u otras similares, no son válidas para los superconductores y debe entenderse que $M = m/V = [\int r \times j \, d\tau] / 2V$, donde la integral está extendida a todo el volumen del superconductor, V, y lo mismo pasa con B o H que serían valores medios. El momento magnético de la muestra, *m*, es macroscópico y no permite su definición como un campo M(r) que toma valores en cada punto del interior de su volumen.

⁵¹ Lev Vasil'evich Shubnikov (1901-1937) estableció a partir de 1930 el primer laboratorio criogénico en la URSS y fue pionero en el estudio de los *superconductores tipo II*, detectando el paso gradual desde el estado superconductor al normal, por lo que al *estado mixto* también se le conoce por "*estado de Shubnikov*". El prometedor trabajo suyo y de su grupo terminó en la "Gran Purga (1936-38)" orquestada por Stalin, en que junto con otras grandes figuras de la Física rusa fue falsamente acusado de participar en una "huelga antisoviética" y encarcelado. Finamente fue ejecutado en 1937 y prohibido en la URSS citar sus trabajos en superconductividad hasta que sus cargos fueron exonerados 20 años más tarde.
investigación durante la Segunda Guerra Mundial [Berlincourt (1964)].

<u>Teoría de la esponja</u>

Volviendo a mitad de los años treinta, la idea dominante entre la comunidad científica era que sólo existía un tipo de material superconductor y que las diferencias respecto al comportamiento "Meissner ideal", observadas en unas pocas aleaciones, se debían a la presencia de impurezas o defectos cristalográficos (por eso, de forma quizás despectiva, a los que más se diferenciaban se les llamaban *superconductores sucios*).

Gorter (1935) y London (1935), para explicar las diferencias entre los campos de entrada del flujo y de destrucción de la superconductividad, establecieron la hipótesis de una ruptura del material en delgadas regiones normales y superconductoras que tendrían la forma de láminas o de varillas y con espesores inferiores a λ siendo similares a las que posteriormente caracterizaría Landau (1937a) para el *estado intermedio*. De esta forma se evitaba el salto en la energía libre y por lo tanto la ausencia de anomalías en $C_P(T)$, pero no se podía explicar porqué no pasaba lo mismo en los *superconductores blandos*.

Mendelssohn (1935), para explicar la presencia de histéresis magnética en algunas aleaciones bifásicas, postuló que los elevados campos magnéticos necesarios para anular la superconductividad no eran una propiedad de todo el volumen sino sólo de unas regiones del material que formaban una red múltiplemente conexa de filamentos superconductores de diámetros $d \ll \lambda$. Su reducido tamaño, de acuerdo con las predicciones de London, incrementaría el campo necesario para destruir el *estado superconductor*. Los huecos que dejaba esta red superconductora múltiplemente conexa, que tendría una "estructura de esponja", permitirían que los campos magnéticos atravesaran el material por regiones normales, quedando atrapados por la red de hilos que formaba las paredes (*teoría de la esponja*) y explicaría la aparición de histéresis magnética.

Para verificar esta hipótesis, realizó un experimento calentando una aleación de Pb-Bi a campo constante H_1 pero poniendo o quitando incrementos ΔH suficientes para alcanzar el campo de penetración y midiendo los cambios de flujo que se producían. En el proceso, al aplicar ΔH entraban cantidades de flujo que luego no salían al quitarlo y permanecían retenidas hasta que se alcanzaban campos y temperaturas capaces de destruir la superconductividad, lo que interpretó diciendo que la red de poros de la esponja se estaba llenado de flujo [Mendelssohn (1964)]. Sin embargo, al enfriar bajo un campo no se observaba la entraba o salida de flujo y lo asignó a que la esponja estaba magnéticamente saturada. Este comportamiento explicaba la presencia de irreversibilidad y de histéresis magnética ya que las observaciones dependerían de los procesos previos a los que se había sometido cada muestra y material.

Mendelssohn, concluyó que las regiones con deformaciones producidas por inhomogeneidades químicas, tensiones locales alrededor de dislocaciones u otros defectos extensos de los materiales determinarían la formación de estos filamentos superconductores. La *teoría de la esponja*, fue corroborada por distintas observaciones macroscópicas indirectas en aleaciones de Sn [Budnick *et al* (1956)] pero que cuando eran suficientemente homogéneas y estaban bien recocidas tenían un comportamiento Meissner ideal. Mucho más tarde, cuando esta teoría ya estaba descartada Bean (1964) reprodujo este comportamiento en un vidrio poroso relleno de mercurio que se ajustaba a estos desarrollos para marañas de hilos superconductores multi-filamento.

Aunque la existencia de un solo tipo de materiales superconductores se mantuvo hasta 1963, los resultados de Shubnikov *et al* (1937) y distintos desarrollos posteriores fueron evidenciando dos comportamientos superconductores distintos y socavando las bases de la *teoría de la esponja*. Así medidas de $C_p(T)$ de Ta impuro [Keesom y Desirant (1941)] en presencia de campo, aunque con un amplio margen de error, eran consistentes con una transición de fase de segundo orden y daban valores coincidentes de las pendientes *T-H* para las transiciones calorimétricas y resistivas, lo que indicaba que era una propiedad de todo el volumen y no solo de los filamentos. Más directos fueron los resultados de Zavaritski (1952) en láminas superconductoras cristalinas de Sn y Tl en presencia de campo, para láminas gruesas la transición de fase era de primer orden y para delgadas se hacía de segundo orden, mientras que para láminas amorfas en ambos casos era de segundo orden Su análisis además indicaba que, según la *teoría GL*, $\kappa > 1/\sqrt{2}$ ya que en ese caso las transiciones serían de segundo orden lo que dio claros antecedentes a Abrikosov para su estudio.

El intenso desarrollo de la investigación experimental de los años cincuenta liderada por B T Matthias y J K Hulm en EEUU y N E Alexseevki en la URSS que encontraron nuevos *superconductores duros*, distintos de las aleaciones bifásicas, amplió la fenomenología. Paralelamente la aplicación de la *teoría de G-L* y las ideas de energía negativa de las interfases de Pippard (1951) facilitaron la progresiva consideración de dos tipos de materiales superconductores. A este cambio contribuyó, en mucho, la difusión en "Occidente" de los resultados de Abrikosov (1957) y a que él pudiera hacer referencia a los trabajos decisivos de Shubnikov y colaboradores (1937), gracias a la exoneración de sus cargos.⁵¹

Finalmente, los altos valores de los campos y corrientes críticas encontrados en el Nb₃Sn [Kunzler *et al* (1961)] que implicarían valores de H_c hasta 40 veces superiores a los del Nb metálico y por lo tanto filamentos de diámetros entre 1 y 10 nm, *i.e.*, muy inferiores al tamaño de ξ , lo que sería imposible según los argumentos de Pippard (1953), hizo que se abandonara definitivamente el uso de la *teoría de la esponja*.⁵²

⁵² El comportamiento de aleaciones consistentes en dos fases de materiales superconductores *tipo I* con altos y bajos campos críticos, respectivamente, sigue siendo descrito adecuadamente por la *teoría de la esponja* que, en conjunto, está en completo desuso.

Clasificación de los materiales por la energía interfacial

El análisis de los materiales superconductores se encauzó sobre bases más sólidas cuando se retomaron las ideas de Gorter (1935) y London (1935) que habían sugerido que las discrepancias de algunos materiales con el *efecto Meissner* ideal podían provenir de energías interfaciales normal-superconductor negativas.

La energía por unidad de superficie de una interfase metal-superconductor puede escribirse como, $1/2 \mu_0 [H_c(T)]^2 \delta$, donde $\delta \approx \xi_{GL}(T) - \lambda(T)$ es una longitud característica llamada *parámetro de energía de la interfase*. Para $\xi_{GL} > \lambda$ el parámetro δ y la energía de la interfase (estrictamente para $\kappa = \lambda/\xi_{GL} < 1/\sqrt{2}$) son positivos y el comportamiento seria el "ideal" de los *superconductores blandos* [London (1950) y Pippard (1951)]. La minimización de la energía libre del sistema, en este caso, se conseguiría haciendo que tanto la penetración del campo magnético como la superficie total de las interfases fuera mínima, dando el comportamiento de los que pasaron a denominarse *superconductores tipo I*.

Abrikosov y Goodman, independientemente, analizaron las posibles consecuencias de que $\xi_{GL} < \lambda$ ($\delta < 0$), *i.e.*; de energías interfaciales negativas ($\kappa > 1/\sqrt{2}$). Goodman encontró que, en tal caso, los materiales deberían mostrar un *efecto Meissner* completo hasta un umbral llamado *campo crítico inferior*, $H_{c1}(T)$, que sería menor que los valores de $H_c(T)$ encontrados en *superconductores tipo I*,⁵³ a partir del cual, para maximizar el área de la interfases, el flujo penetraría en una estructura laminar de regiones (abiertas o cerradas según la geometría de la muestra) unas con un campo y otras sin, lo que debería conducir a curvas de magnetización diferentes y a la desaparición de efectos irreversibles.

En un análisis más completo, Abrikosov (1957) concluyó que para valores superiores a $H_{c1}(T)$ el campo magnético penetraría gradualmente formando el *estado mixto de Abrikosov* (*estado mixto*) en el que coexistirían regiones tubulares⁵⁴ en estado normal con campo y el resto en *estado superconductor* sin campo, apareciendo un valor límite llamado *campo crítico superior*, $H_{c2}(T)$, para el cual la penetración sería completa y cesaría la superconductividad. Este comportamiento sería el de los *superconductores tipo II*, término que introdujo Abrikosov en 1954 cuando éste sólo de daba en unos pocos materiales.

La presencia de irreversibilidades térmicas o magnéticas en materiales *tipo II* o en aleaciones bifásicas de materiales *tipo I* no sería una propiedad intrínseca de los materiales sino debida a las inhomogeneidades y defectos, si bien la estructura del *estado mixto* hace que los *superconductores tipo II* sean mucho más sensibles a estas imperfecciones.

⁵³ En la literatura, a los *superconductores blandos o tipo I* también se les llama superconductores de Pippard, mientras que a los del *tipo II* reciben el nombre de superconductores de London.

⁵⁴ Frente a la distribución de láminas de dominios normales propuesta por Goodman la de tubos normales paralelos de Abrikosov era la más estable y coherente desde el punto de vista teórico.

En la **Figura VI** se ha representado la variación de la magnetización promedio, M, de una muestra masiva conexa con factor de desmagnetización cero en función del campo magnético aplicado H (varilla alargada paralela al campo) ambos en unidades de H_c . Tanto para materiales del *tipo I* como del *tipo II* y para distintos valores del *parámetro G-L* las curvas de magnetización serían reversibles.

Los resultados de Schubnikov *et al* (1937), la detección de comportamientos reversibles distintos, que se correspondían con el descrito para los materiales del *tipo II* [Stout y Guttman (1952) y Calverly y Rose-Innes (1960)], junto con las medidas calorimétricas en Ta impuro [Keesom y Desirant (1941)], en V [Corak *et al* (1956)], en V₃Ga [Morin *et al* (1962)] y en aleaciones de V-Ta y Nb-Ta apoyaron esta nueva clasificación. Así se desligaron las características intrínsecas de los superconductores de las extrínsecas de los materiales que se deberían a sus inhomogeneidades y que serían la fuente de la irreversibilidad.⁵⁵



Figura VI. Variación de la magnetización promedio, M, con el campo magnético externo H (ambos en unidades de H_c) de un superconductor masivo con factor de desmagnetización nulo para, $\kappa \leq 1/\sqrt{2}$ (tipo I) y para $\kappa = 1$ y 2 (tipo II).

Hacia 1962 se reconoció la existencia de superconductores *tipo I* y *tipo II*, tal y como se consideran hoy en día, y fue a partir de la International Conference on the Science of the Superconductivity celebrada en Hamilton (New York) en 1963 cuando se estandarizó la denominación de los campos críticos de los *superconductores tipo II* con la notación introducida por Shubnikov, H_{c1} y H_{c2} , utilizando a partir de entonces las propiedades de la *red de líneas de flujo* para el estudio del estado mixto.

⁵⁵ Una indagación más detallada de los resultados experimentales y de los pasos sucesivos que llevaron desde la clasificación inicial de los superconductores por sus características mecánicas como *blandos* o *duros* a los del *tipo I* y *tipo II* puede encontrarse en la excelente revisión de Goodman (1966).

3- Efectos cuánticos macroscópicos en los superconductores

El origen diamagnético de las corrientes superconductoras y la consideración de esta propiedad como la básica de la Superconductividad llevó a Fritz London a concluir que sólo podía tener origen cuántico y que la función de ondas que describe el *estado superconductor* debería permanecer casi sin modificaciones cuando se aplica un potencial magnético vector A(r). En 1935, London contempló por primera vez el *estado superconductor* como "una estructura cuántica a escala macroscópica" en la que había "un tipo de solidificación o condensación de la distribución de momentos" [ver London (1960)]. La *teoría G-L* recogió estas ideas al establecer como parámetro de orden del *estado superconductor* una pseudofunción de ondas extendida a todo su volumen que variaba localmente, $\Psi_s(r)$.

Igualmente, la posterior *teoría BCS* fue deudora de estos conceptos de forma que la aparición a escala macroscópica de un estado cuántico coherente es la característica esencial del estado superconductor. Hay una función de ondas del condensado de múltiples partículas que dependería de las posiciones y del tiempo, $\psi(\mathbf{r},t)$, tal que mantiene la coherencia de la fase sobre distancias macroscópicas. Este condensado es análogo, pero no idéntico, a los de Bose-Einstein con pares de Cooper remplazando a los bosones.

La coherencia cuántica del estado superconductor tiene una serie de consecuencias notables como son: la cuantificación del flujo magnético en su interior, el túnel de los pares de Cooper a través de barreras aislantes, los efectos de interferencia cuántica, la aparición de corrientes persistentes y el establecimiento de una *red de líneas de flujo* en el *estado mixto* de los *superconductores tipo II*. Estos fenómenos, que son la clave para la comprensión de muchas de las propiedades macroscópicas electromagnéticas estáticas o dinámicas, se han revisado críticamente a continuación.

Cuantificación del flujo magnético en los superconductores

Como la fase, $\varphi(\mathbf{r})$, de la función de ondas, $\psi(\mathbf{r})$, del condensado superconductor y el número de partículas, *N*, son variables conjugadas, las relaciones de incertidumbre acotan el producto $\Delta N \Delta \varphi \ge 1$ y limitan los errores con que pueden conocerse simultáneamente. Sin embargo, como en los SBT $N \approx 10^{22}$ pares por cm³, tanto *N* como φ quedan determinadas con una mínima incertidumbre y la fase puede tratarse como una variable semiclásica.

Una implicación de la existencia de $\psi(\mathbf{r})$ es la cuantificación del flujo magnético atrapado por un anillo superconductor (o tubo hueco) para campos paralelos a su eje, avanzada por F London en 1950 [London (1960)]. Al ser $\psi(\mathbf{r}) = n_s(\mathbf{r})^{-1/2} \exp[i\varphi(\mathbf{r})]$ una función monovaluada, un giro completo de 2π con eje en la dirección del campo la transformaría en sí misma. Así, la fase $\varphi(\mathbf{r})$ debería reflejar esta periodicidad dando el mismo valor más un número entero de veces 2π . Considerando que los portadores son electrones y que n_s es constante la generalización de las *ecuaciones de London* conducen a que

$$\mathbf{j}_{s}(\mathbf{r}) = \Lambda^{-1} \left[(\Phi_{0}^{\prime}/2\pi) \nabla \varphi(\mathbf{r}) - e\mathbf{A} / \right]$$

donde $\Phi_0^{\circ} = h/e$. La circulación de j_s a lo largo de una línea cerrada dentro de un superconductor que abrace una o varias regiones en estado normal y en la que $j_s = \theta$ sería nula y haría que el flujo magnético atrapado, $\Phi_T = \int A dl$, fuera un número entero de veces Φ_0° .

Una década más tarde, medidas en cilindros huecos de Sn de espesor variable [Deaver y Fairbank (1961)] y en cilindros huecos de Pb [Doll y Näbauer (1961)] confirmaron esta cuantificación de $\Phi_{\rm T}$. El flujo magnético que entraba o salía era un número entero de veces una unidad básica, $\Phi_0 = h/2e = 2,07 \times 10^{-15}$ Weber, llamada *cuanto magnético de flujo* o *fluxón*, que era justo la mitad de la predicción de London realizada antes de que se conociera que los portadores eran parejas de electrones, hecho que ocasionaría esta diferencia.

El túnel de parejas de electrones (efectos Josephson DC y AC)

A partir de los experimentos de *efecto túnel*⁵⁶ realizados por Leo Esaki⁵⁷ en uniones pn de semiconductores, Ivar Giaever (1960-a) supo controlar la fabricación de uniones metalaislante-metal y medir el túnel de electrones a través de ellas, así como su comportamiento al aplicar voltajes con y sin campo magnético. Cuando alguno de los metales presentes en las uniones, tales como Al/ Al₂O₃/ X con X = Al, Pb, Sn o In, estaba en *estado superconductor*, el efecto túnel de electrones a través de una barrera aislante permitía obtener tanto la densidad de estados electrónicos como la anchura de la *brecha de energía*, $2\Delta(T)$, de una forma más directa que las medidas de transmisión de radiación infrarroja.

De forma simultánea, Giaever (1960-b) y Nicol *et al* (1960) analizaron el efecto túnel a través de una barrera aislante entre dos materiales superconductores que permitía comparar las *brechas de energía* y obtener los valores de $\Delta(T)$ cuya variación demostraron que seguían las predicciones de la *teoría BCS*.

Giaever reflexionó en las posibilidades del túnel simultáneo de un par de electrones superconductores, concluyendo que difícilmente sería mesurable por la mínima probabilidad de que sucediera. Brian Josephson (1962), que conocía los resultados de Giaever, en su tesis doctoral consideró esta posibilidad y aunque, "a priori", el túnel simultáneo de dos electrones enlazados tendría una probabilidad muy reducida, pensó que aumentaría mucho por la coherencia macroscópica del estado superconductor y dedujo que dependería de las

⁵⁶ El *efecto túnel* de electrones es un efecto cuántico previsto teóricamente en 1928 y utilizado inmediatamente para explicar fenómenos muy diversos como son la emisión de electrones en un metal frío por efecto del campo o la desintegración α de los núcleos. El *efecto túnel* establece que las partículas pueden atravesar una barrera de energía potencial sin necesidad de disponer de la energía cinética suficiente para superarla, con una probabilidad dependiente de su altura y anchura.

⁵⁷ Leo Esaki, Ivar Giaever y Brian Josephson recibieron conjuntamente el Premio Nobel de Física 1973 por sus contribuciones al descubrimiento del *efecto túnel* de electrones en materiales semiconductores y conductores (los dos primeros) y de pares superconductores, el último.

diferencias de fase de la función de ondas a ambos lados de la lámina. En tal caso, si se mantenía una diferencia de potencial constante, δV , aparecería una corriente superconductora AC de frecuencia $f = 2e\delta V/h$, (*efecto Josephson AC*). Igualmente, predijo que podrían circular corrientes superconductoras sin que hubiera diferencia de potencial (*efecto Josephson DC*).

Josephson en sus experimentos no consiguió detectar el túnel de pares superconductores, pero este efecto estaba presente en las curvas *V-I* obtenidas por otros investigadores que trabajaban en uniones de láminas aislantes entre superconductores y que no habían publicado por suponer que se debían a artificios experimentales por lo que sus predicciones fueron confirmadas rápidamente [Anderson y Rowell (1963)].

Los *efectos Josephson AC* y *DC* se producen en cualquier circuito superconductor que tenga una "*unión débil*" suficientemente localizada como pueden ser láminas muy delgadas de materiales aislantes (uniones SIS) o de metales normales (uniones SNS) entre superconductores, así como constricciones "puntuales" de la sección transversal de un superconductor [Tinkham (1975)].

Para capas aislantes de 1,5 a 2,0 nm de espesor entre superconductores (*unión Josephson*) se produce el túnel de pares de Cooper que, en ausencia de campo magnético, está determinado por la variación espacial de la fase $\varphi(\mathbf{r})$ en la unión, dando una intensidad de corriente, $I = I_0 sen \gamma$, donde $\gamma = \delta \varphi = (\varphi_1 - \varphi_2)$, y φ_1 , φ_2 son las fases a cada lado de la unión.

Cuando se aplica un voltaje eléctrico DC, δV , a una *unión débil* además de la corriente superconductora hay una corriente normal (ver **Figura VII**). Esta componente disipativa sería $G_0 \delta V$, donde la conductancia, G_0 , puede aproximarse por la que tiene la unión por encima de T_c ; $G_0 \approx 1/R_n$. Pero además, aparece otro término dependiente de la fase que refleja las interferencias entre los portadores superconductores de forma que puede escribirse como $(G_{int}cos\gamma)\delta V$ y la intensidad total es

 $I = I_0 \operatorname{sen} \gamma + (G_0 + G_{\operatorname{int}} \cos \gamma) \delta V$



Figura VII. *Curvas intensidad-voltaje de una unión Josephson (izquierda) formada por dos superconductores separados por una delgada barrera aislante (derecha).*

Cuando por una unión circulan intensidades suficientemente pequeñas no hay caída de voltaje, esto es, se produce túnel de pares superconductores y el conjunto se comporta como si fuera un material superconductor homogéneo pero con las características dadas por la unión.

Cada *unión débil* tiene una intensidad característica, I_0 , que es la máxima corriente superconductora DC que puede transportar sin que aparezca voltaje y, también, la amplitud de la corriente AC que fluye cuando se aplica un voltaje. I_0 mide la intensidad del acoplamiento a través de una unión y dependerá de su espesor y área transversal siendo su energía libre asociada, $\varepsilon_J = (h/4\pi e) I_0$. En la mayoría de las uniones débiles, I_0 varía desde unos pocos μ A a mA, con un límite inferior impuesto por ε_J que debe ser mayor que las fluctuaciones térmicas ~ k_BT para que éstas no "borren" las supercorrientes, por lo que $I_0 > 4\pi e k_B T/h$.

Para una unión túnel ideal (SIS) entre dos partes de un mismo superconductor, su corriente crítica depende de la temperatura [Ambegaokar y Baratoff (1963)] de la forma:

$$I_0(T) = [\pi \Delta(T)/2eR_n] tanh [\Delta(T)/2k_BT]$$

donde $\Delta(T)$ viene dada por la *teoría BCS*. De esta forma, $I_0 \in \pi/4$ veces la corriente normal túnel para un voltaje $\delta V = 2\Delta/e$ y se satura al valor $\pi\Delta(0)/2eR_n$. Esta relación es válida para constricciones estrechas en un material superconductor que tenga recorridos libres medios cortos y también, con pequeñas variaciones, para uniones SNS.

La influencia de los campos magnéticos externos sobre la corriente crítica es muy importante para las aplicaciones electrónicas de las *uniones Josephson*. Si se desprecia su acción en los superconductores y sólo se considera en la unión, los resultados anteriores pueden generalizase [Rowell (1963)] considerando que

$$\gamma = \delta \varphi - (2\pi/\Phi_0) \int A dl$$

y que la integral de circulación va de un lado al otro de la unión, por lo que la intensidad que fluye a través por la unión depende periódicamente del flujo atrapado.

Considerando una unión extensa SIS con una lámina aislante delgada de espesor d y longitud L entre dos regiones de un mismo superconductor y en presencia de un campo magnético H perpendicular, $\Phi = H L(d + 2\lambda)$, aparece una doble periodicidad

$$I = I_{\text{max}} |sen \gamma| \text{ con } I_{\text{max}} = I_0 |sen(\pi \Phi/\Phi_0)/(\pi \Phi/\Phi_0)|$$

que coincide con la expresión de la difracción de luz (Fraünhofer) de una rendija rectangular.

Aplicando estos conceptos a la circulación de corriente por dos *uniones Josephson* idénticas en paralelo conectadas por materiales superconductores, se obtuvo que γ depende del flujo magnético atrapado en el lazo que forman ambas uniones, Φ_T , y que aparece una doble periodicidad, $I = I_{max}|sen(\delta \varphi - \pi \Phi_T / \Phi_0)|$ [Jaklevic *et al* (1963)]. Este resultado, que demostraba la presencia de efectos cuánticos de interferencia en distancias macroscópicas hasta 3,5 mm, constituye el fundamento de los dispositivos denominados SQUID que permiten medir flujos magnéticos con una precisión de una parte muy pequeña de Φ_0 .

El estado mixto y la red de líneas de flujo

Alexei Abrikosov (1957),⁵⁸ utilizando la *teoría G-L*, consideró la penetración del campo magnético en materiales superconductores homogéneos, sin tensiones y masivos *tipo II*, en los que $\xi_{GL} < \lambda$ y $\kappa = \lambda/\xi_{GL} > 1/\sqrt{2}$. En este caso, la energía de las interfases metal-superconductor sería negativa y el campo magnético, para $H > H_{c1}$, en vez de penetrar en una película próxima a la superficie (*efecto Meissner*), produciría una división del material en regiones normales y superconductoras tal que la superficie de las interfases fuera máxima. Consecuentemente, las interfases se curvan haciendo que los dominios normales formen tubos, con un diámetro mínimo igual a ξ , y en el mayor número que sea posible según las condiciones de contorno. Así, el material pierde su homogeneidad dando lugar al llamado *estado mixto*.

Propiedades de los tubos de flujo (vórtices de corriente)

El resultado para $H > H_{c1}$ es la formación de dominios normales disjuntos de forma tubular que atraviesan el material y en los que penetra el campo magnético (*tubos o líneas de flujo*) rodeados de una matriz superconductora. Estos tubos, a diferencia de los filamentos de la *teoría de la esponja*, no quedan determinados por la metalurgia de la muestra sino que su número depende de la intensidad del campo y se mueven más o menos libremente como las dislocaciones mecánicas o las paredes de Bloch que separan los dominios ferromagnéticos.

En el interior de los *tubos de flujo*, como puede verse en la **Figura VIII**, el parámetro de orden superconductor, ψ , y las corrientes superconductoras decrecen hasta anularse. Por el contrario, el campo magnético crece hasta alcanzar un valor máximo, que para *tubos de flujo* aislados sería aproximadamente $2H_{c1}$, teniendo su corazón un tamaño fijo determinado por ξ . Alrededor del corazón de estos tubos, hay una región electromagnética de radio ~ λ en la que las corrientes superconductoras, j_s , están gobernadas por las *ecuaciones de London* y alcanzan valores máximos a distancias mayores que ξ , pero próximas, de forma que los tubos están rodeados por torbellinos de corrientes superconductoras (*vórtices de corriente*) que eficientemente apantallan el campo magnético y lo confinan a su interior. Por ello la descripción del *estado mixto* mediante *tubos de flujo* o por *torbellinos de corriente* es equivalente y ambas se utilizan indistintamente. Los *tubos de flujo* sólo contienen un cuanto de flujo, Φ_0 , por lo que su densidad por unidad de superficie es B/Φ_0 , no se pueden cortar y tienden a ser paralelos entre si y con la dirección del campo magnético.

⁵⁸ El trabajo de Abrikosov que establecía el comportamiento de los *superconductores tipo II* y la formación de la red de vórtices en el *estado mixto*, pasó inadvertido en "Occidente" hasta que los resultados en distintas aleaciones hicieron fijaron la atención sobre los mismos y fueron reconocidos a principios de los años sesenta por Goodman (1962) [ver Goodman (1966)]. Abrikosov recibió el Premio Nobel de Física 2003 por estos resultados, compartiéndolo con Vitaly L. Ginzburg y A. J. Legget.



Figura VIII. Estructura de los tubos de flujo del campo magnético que se forman en el estado mixto de un superconductor tipo II, mostrando en función de la distancia a su centro la variación de la función de ondas, ψ , el confinamiento del campo magnético, H, y la distribución de los vórtices de corrientes superconductoras que los rodean, J_s .

A bajos campos se observa el *efecto Meissner* porque la auto-energía de un *tubo de flujo* aislado en el interior de un superconductor es mayor que la reducción de la energía magnética que se consigue cuando penetra. Esta energía por unidad de longitud sería

$$\varepsilon_1 = \Phi_0 H_{c1} \approx [\Phi_0^2 / (4\mu_0 \pi \lambda^2)] ln \kappa$$

por lo que $B_{c1} = \mu_0 H_{c1} = (\Phi_0/4\pi\lambda^2) ln\kappa \approx \Phi_0/2\pi\lambda^2$, ya que $1/2 ln\kappa \approx 1$.

Cuando el flujo magnético empieza a entrar en un material *tipo II* (*i.e.*, para $H > H_{c1}$), lo hace mediante *tubos de flujo* dispersos que penetran desde su superficie y están muy separados unos de otros. La interacción de dos tubos de flujo con campos magnéticos en el mismo sentido, para $\xi_{GL} \ll r_{1,2} \ll \lambda$ (donde $r_{1,2}$ es la distancia entre ambos), contribuye con una energía libre por unidad de longitud que sería positiva,

$$U_{1,2} = [\Phi_0^2 / (2\mu_0 \pi \lambda^2)] \ln(\lambda / r_{1,2})$$

Por lo tanto, los *tubos de flujo* con campos magnéticos paralelos para minimizar su energía magnética tienden a alejarse pero siempre confinados al interior del material. A diferencia, cuando los tubos tienen campos magnéticos antiparalelos $U_{1,2}$ sería negativa, se atraerían y podrían llegar a aniquilarse entre si.

<u>Red de líneas de flujo</u>

Abrikosov $(1957)^{59}$ utilizando la *teoría G-L* encontró que en presencia de un campo magnético, $H > H_{c1}$, la energía libre del *estado mixto*, admitía una solución con idéntica periodicidad espacial para $\Psi_s(x,y)$ y $H_z(x,y)$ donde x e y son coordenadas perpendiculares al campo magnético, H, que se dirigiría en la dirección z. De esta forma, Ψ_s se anularía en los puntos en que H_z es máximo creando un sistema de *tubos de flujo* paralelos.

En ausencia de otras interacciones, las líneas de flujo en el interior de un material superconductor tipo II adoptan un ordenamiento triangular en el plano x-y (red de líneas de flujo o red de vórtices)⁶⁰ y son localmente paralelas a **B**. En la **Figura IX** se ha representado la red mostrando cada línea rodeada por seis vecinas espaciadas una misma distancia (a_0) que dependería de la intensidad del campo, $a_0^2 = 2\Phi_0/(B\sqrt{3})$. Esto es, la *red de líneas de flujo* no tiene la periodicidad de la red cristalográfica sino que varía con la intensidad del campo magnético aplicado.



Figura IX. Red de líneas de flujo creadas sobre un lámina superconductora tipo II cuando se aplica un campo magnético perpendicular. El flujo magnético está confinado a los tubos de flujo (punteados) que forman un red triangular plana cuya periodicidad (o densidad) depende de B y no del material.

⁵⁹ Según cita Abrikosov, en su disertación como Nobel de Física 2003, los resultados sobre la red de líneas de flujo (y sus asociados vórtices de corrientes) estaban terminados en 1953 pero no se publicaron hasta 1957 porque Lev Landau no estaba de acuerdo con la idea general y sólo los aceptó después de que R. Feynmann publicara la detección de vórtices en el He superfluido.

⁶⁰ Abrikosov (1957) consideró que los tubos de flujo del campo magnético formaban un ordenamiento menos compacto con sólo cuatro vecinos más próximos (coordinación cuadrada plana) en vez de seis vecinos (coordinación triangular plana) que es la más estable termodinámicamente [Kleiner *et al* (1965)] y la que se observa en la mayoría de los materiales y en un amplio rango de campos y temperaturas.

La existencia en el *estado mixto* de una periodicidad espacial, dependiente de la intensidad del campo magnético, fue detectada mediante difracción de neutrones en un cilindro masivo de Nb [Cribier *et al* (1964)]. Posteriormente, mediante las técnicas de decoración de superficies con partículas magnéticas muy pequeñas (técnicas Bitter), introducidas por Traüble y Essman (1966),⁶¹ y utilizando microscopia electrónica de barrido en 1967 se pudo observar la disposición triangular de la *red de líneas de flujo* que se forma en la superficie de superconductores masivos en estado remanente [Essman y Traüble (1967) y Sarma (1967)], resultado ampliamente reproducido desde entonces con muy diversas técnicas.

Conforme aumenta H, una porción mayor del material pasa al estado normal lo que se consigue aumentando el número de tubos de flujo y reduciendo su separación. Cuando ésta se hace del orden de ξ , el material experimenta una transición de fase de segundo orden (continua) y deja de ser superconductor. En ese momento el campo alcanzaría un valor umbral H_{c2} que sería igual al campo de nucleación de la fase superconductora, H_n , que se obtiene al decrecer H desde valores suficientemente elevados y vendría dado por $B_{c2} = \mu_0 H_{c2} = \Phi_0/(\pi\xi^2)$.

En los *superconductores tipo I*, el campo de nucleación sería el *campo crítico termodinámico H*_c y la energía de condensación por unidad de volumen $\frac{1}{2}\mu_0 H_c^2$ utilizando la misma expresión para los del *tipo II*, H_c sería la media geométrica de los campos críticos inferior y superior, $H_c^2 = H_{c2}H_{c1}$, y vendría dado por:

$$H_{\rm c} = H_{\rm c2}/(\kappa\sqrt{2})$$

Como en $H_{c2}(T)$ la transición de fase es de segundo orden a cualquier temperatura, la discontinuidad de $C_P(T,H)$ en $T_c(H)$ a campo constante, $H > H_{c1}$, vendría dada por una relación del tipo de Ehrenfest,

 $Cs(T) - Cn(T) \sim V T \left[\partial H_{c2} / \partial T \right]^2$.

La repulsión entre líneas de flujo vecinas y el anclaje en las inhomogeneidades de los materiales reales provoca que la *red de tubos de flujo* se comporte como un sólido tridimensional, elástico y blando *i.e.*; con unas propiedades mecánicas de rigidez, flexión y torsión que pueden obtenerse a partir de la densidad de energía del campo magnético [Campbell y Evetts (1972) y Brandt y Evetts (1992)].

La fortaleza del concepto de la *red de líneas de flujo* subyace en que es una unidad cuántica extensa acoplada al continuo de una fase cuántica como es el *estado superconductor*. Se ha estudiado su estabilidad estática y dinámica y los efectos de la temperatura en láminas delgadas y capas débilmente acopladas, así como en materiales anisótropos e inhomogéneos.

⁶¹ Las partículas magnéticas se acumulan en la superficie del material en los puntos en que emerge el campo magnético (*i.e.*, en los puntos en los que los gradientes del campo son mayores) de forma que en el *estado intermedio* dan la posición de las interfases normal-superconductor y en el *estado mixto* definen la posición del corazón de los vórtices.

Movimientos de los tubos de flujo y de la red de líneas de flujo

En el *estado mixto* de los *superconductores tipo II*, a nivel microscópico, las corrientes superconductoras fluyen sin disipación de energía que sólo reaparece cuando hay desplazamientos de los *tubos* o de la *red de líneas de flujo*. Estos movimientos pueden inducirse por mecanismos muy distintos como son los propios gradientes en la densidad de tubos de flujo, los gradientes térmicos, las excitaciones térmicas locales, las fuerzas creadas por el paso de corrientes eléctricas (siempre existe auto-campo), etc.

El sistema de *líneas de flujo*, formalmente, es equivalente a un sistema de múltiples partículas y se pueden obtener potenciales químicos generalizados para estudiar distintos fenómenos del *estado mixto*. No obstante, debido a la naturaleza unidimensional de los *tubos de flujo* hay cierta ambigüedad en la elección de las partículas. Para *tubos de flujo* rectos y rígidos, considerar las distintas magnitudes por unidad de longitud y movimientos solamente perpendiculares es una elección satisfactoria pero no lo es cuando éstos son curvos o pueden curvarse. En lo que sigue, salvo que se mencione lo contrario, se ha considerado que la *red de líneas de flujo* se comporta como un sistema bidimensional de partículas y el deslizamiento de un tubo implica el de cada uno de sus puntos en una dirección perpendicular.

Entre los posibles movimientos de los *tubos de flujo* se distinguen cuatro tipos: (i) <u>Deriva</u> (*flux flow*), que se hace a velocidad constante con fuerzas de tipo viscoso que se oponen al desplazamiento. (ii) <u>Reptado</u> mediante procesos lentos activados térmicamente (*flux creep*). (iii) <u>Oscilaciones</u> alrededor de sus posiciones de equilibrio. (iv) <u>Saltos o</u> <u>avalanchas</u> bruscas (*flux jumps*) que son locales y de gran velocidad.

Deriva de los tubos de flujo (flux flow).

El transporte de una corriente eléctrica de densidad, j_s , en regiones en la que hay un campo B, independientemente de su origen, ejerce fuerzas sobre los tubos de flujo que por unidad de longitud serían, $j_s \times \Phi_0$ (como muestra la **Figura X**) y que tenderían a desplazar la *red de líneas de flujo* en una dirección perpendicular a ambos.



Figura X. Fuerzas electromagnéticas, F_L , inducidas en la red de los tubos de flujo creados en un superconductor tipo II por la aplicación de un campo magnético externo, B, al paso de una corriente perpendicular de intensidad, I.

Si estas fuerzas electromagnéticas no son compensadas por las de anclaje, f_p , ya sea en defectos de superficie o de volumen del material, se produce un desplazamiento de los *tubos de flujo* con una velocidad v_L , denominada de deriva de los tubos de flujo (*flux flow*), que generalmente toma valores entre 0,01 y 1 m/s, al que se opone una fuerza de tipo viscoso, $\eta v_L = f_L - f_p$, donde f_L es la fuerza tipo Lorentz que actúa y que sería mayor que f_p y η , un coeficiente fenomenológico de viscosidad.

Para un movimiento estacionario se crea un campo eléctrico inducido, $E = B \times v_L$ que conlleva la disipación de potencia, apareciendo una resistividad asociada al movimiento de las líneas de flujo, $\rho_f = \rho_n B/B_{c2}(0)$, donde *B* es el campo medio dentro del material y ρ_n la resistividad en el estado normal. Esta resistencia eléctrica sólo aparece cuando j_s supera un valor característico del material, la *densidad de corriente crítica*, J_c que varía con sus características extrínsecas. En tal caso el campo eléctrico inducido sería,

 $E = \rho_{\rm f} J_{\rm c} \left(j_{\rm s} / J_{\rm c} - 1 \right)$

En general, cuando se produce una deriva no isoterma de los *tubos de flujo* se observan también numerosos efectos termo-magnéticos y galvano-magnéticos (Peltier, Ettingshausen, Nerst...) que a menudo son difíciles de medir y muchos de ellos dan valores muy superiores a aquellos de los mismos materiales en estado normal. Así, por ejemplo, la excitación de los electrones normales en el interior de los tubos de flujo por el campo magnético que penetra en ellos, produciría la aparición adicional de un *efecto Hall*, en una dirección perpendicular al movimiento cuyo valor es comparable al que tienen en estado normal. Del mismo modo, un gradiente de temperatura produciría movimientos de la red de tubos de flujo y corrientes perpendiculares relevantes.

<u>El reptado de los tubos de flujo (flux creep)</u>

Para explicar el decrecimiento de las corrientes persistentes con el logaritmo del tiempo, observado en tubos de aleaciones de Nb-Zr [Kim *et al* (1962) y (1963)] y los "comportamientos críticos" de los *superconductores tipo II*, *i.e.;* de las *corrientes críticas*, *campos críticos*, relajación de corrientes y "excesos" de voltaje, Anderson (1962)⁶² y Anderson y Kim (1964) sugirieron que se debían a movimientos de los *tubos de flujo*. Aún cuando la *red de líneas de flujo* esté totalmente anclada, hay desplazamientos locales debidos al salto individual de *tubos de flujo* o de haces de ellos a posiciones próximas de equilibrio y que se producen por activación térmica, efecto túnel, etc.

El número de estos saltos por segundo, v, depende de la diferencia entre las energías de anclaje que confinan los tubos o haces de tubos y las asociadas a las fuerzas

⁶² Philip Warren Anderson, Premio Nobel de Física 1977 por sus investigaciones teóricas sobre la estructura magnética y electrónica de los sistemas desordenados, también hizo notables contribuciones en el campo de la Superconductividad.

electromagnéticas tipo Lorentz, ΔU , según la relación

 $v = v_0 \exp(-\Delta U/k_B T)$

siendo v_0 una frecuencia natural de vibración de los tubos (típicamente entre 10^5 a 10^{10} s⁻¹). Los saltos de los tubos están energéticamente privilegiados en las direcciones de estas fuerzas electromagnéticas y en conjunto producen movimientos muy lentos de reptado llamados de *flux creep*. Sus efectos, aparecen a cualquier valor de las corrientes o de los campos, pero en los SBT sólo pueden observarse cuando se alcanzan valores próximos a los críticos.

Una consecuencia del *flux creep* es la relajación de la magnetización, o de las corrientes superconductoras, que se debería a la evolución temporal del perfil de penetración de los *tubos de flujo* del campo magnético y que origina una variación logarítmica con el tiempo [Anderson y Kim (1964)] de la forma

$$M(t, T) = \mathbf{A}(T) - \mathbf{S}(T) \ln(t/\tau_0)$$

donde τ_0 sería un tiempo característico del material y los parámetros A(*T*) y S(*T*), además de la temperatura, dependerían del campo magnético externo aplicado, *H*. Esta lenta relajación de los perfiles de penetración del campo o de las corrientes, aún cuando se den las condiciones apropiadas, confiere valor a los resultados de los *modelos de estado crítico* para situaciones fuera del equilibrio.

Saltos de los tubos de flujo (flux jumps).

Generalmente, se observa que el campo magnético que se expulsa de los *superconductores tipo II* puede variar continuamente desde cero hasta el valor del campo externo. Esta continuidad reflejaría que la mayoría de los experimentos no son capaces de resolver la estructura discreta de la *red de tubos de flujo*. No obstante, en determinadas situaciones la superficie que separa el *estado mixto* del resto de *estado superconductor* no penetrado por el campo o dos regiones del *estado mixto* con densidades de *tubos de flujo* muy diferentes se mueve bruscamente y con alta velocidad (de 1 a 100 m/s) [Goodman (1964)].

Este salto o variación brusca del flujo magnético se comporta como un proceso cuasiadiabático de avalancha en el cual el trabajo magnético realizado por las fuentes externas o la energía liberada por la destrucción de tubos (se necesita que tengan campos magnéticos en direcciones opuestas) puede hacer que localmente el material deje de ser superconductor durante el salto. En magnitudes macroscópicas, estos saltos pueden hacer aparecer escalones y discontinuidades en las medidas experimentales.

Desanclado de la red de tubos de flujo (línea de irreversibilidad)

El estudio de los SAT a altos campos magnéticos indicó la presencia de un comportamiento de la *red de tubos de flujo* más complejo que el observado en los metales y aleaciones SBT y que se debería a la combinación de características tales como: altos valores de T_c , cortas longitudes de coherencia, grandes longitudes de penetración y alta anisotropía.

En el *estado mixto*, a temperaturas y campos suficientemente bajos, los *tubos de flujo* forman una red triangular plana distorsionada localmente para adaptarse a los centros de anclaje. Sin embargo, al aumentar el campo o la temperatura, aún por debajo de la línea $B_{c2}(T)$ que separa las fases normal y la superconductora, se alcanza un punto en que esta red se desancla, aunque algunos tubos puedan mantenerse amarrados. Como consecuencia, J_c se anula y la magnetización es reversible, lo que impide su utilización en aplicaciones tecnológicamente relevantes.

El campo y la temperatura a la que se produce este cambio recibe el nombre de *línea de irreversibilidad*, se denota por $B_{irr}(T)$ o $T_{irr}(B)$ y se ha representado en la **Figura XI**. Cerca de T_c asintóticamente varía como $B_{irr}(T) \sim [1-(T/T_c)]^{\alpha}$ con α entre 1,3 y 1,5 en materiales de Y-Ba-Cu-O y entre 1,5 y 2,0 en los de Bi-Sr-Ca-Cu-O. No obstante, su posición no queda bien definida ya que es muy sensible a las técnicas experimentales que se utilicen en su determinación y se modifica al variar el número de defectos del material (por ejemplo, cambia con la irradiación o el trabajo en frío, *i.e.*, con la densidad de los centros de anclaje) y por consiguiente no puede ser una propiedad fundamental.



Figura XI. Diagrama de fases B-T de un superconductor tipo II mostrando las líneas que limitan el estado Meissner, $B_{c1}(T)$, el rango en que se mantiene anclada la red de líneas de flujo (FLL) que está acotado por $B_{irr}(T)$ y la línea de separación de las fases normal y superconductora, $B_{c2}(T)$.

La *línea de irreversibilidad* no es exclusiva de los SAT y medidas muy cuidadosas realizadas en SBT tales como NbTi y Nb₃Sn, 30 años después de su descubrimiento [Suenaga *et al* (1991)], permitieron su observación. Para los SBT sin centros de anclaje apropiados se podrían esperar bajos valores de $B_{irr}(T)$, pero cuando éstos se introducían esta línea convergía hacia $B_{c2}(T)$ y las diferencias habían pasado desapercibidas porque estaban mucho más próximas que en los SAT.

En la literatura, se ha debatido mucho sobre si la línea $B_{irr}(T)$ es de separación entre dos "fases" distintas de la *red de líneas de flujo*; un sólido de vórtices anclados caracterizado por un orden periódico de largo alcance y un líquido en que éste no existiría, así como del tipo de transición de fase que tiene lugar. Hoy en día se considera que no corresponde a ningún tipo de separación de fases sino que es una propiedad extrínseca dependiente del anclaje de los tubos de flujo. Por otra parte, se han hecho esfuerzos considerables para introducir todo tipo de centros de anclaje en los SAT pero, particularmente, en materiales de Bi-Sr-Ca-Cu-O y a temperaturas del nitrógeno líquido sólo se han conseguido modestas mejoras de $B_{irr}(T)$. Estos resultados han llevado a contemplar los bajos valores de $B_{irr}(T)$ como asociados a propiedades más fundamentales.

Por muchos centros de anclaje que se puedan introducir, para cada material, hay unos límites a la efectividad de los anclajes que dependen de los valores relativos de $k_B T_c$ y de la energía de condensación por volumen de coherencia, $U_{coh}(0)$, [Deutscher (2006)]. Utilizando la aproximación de electrones libres para $N(E_F)$ y para acoplamiento débil esta energía viene dada por

$$U_{\rm coh}(0) = (2/\pi^5) E_{\rm F}^2 / \Delta(0) \sim E_{\rm F}^2 / k_{\rm B} T_{\rm c}$$

donde $2\Delta(0)$ es la anchura de la brecha de energía que se deriva de la *teoría BCS*.

Cuando $U_{coh} \gg k_B T_c$ como sucede en los SBT, los *tubos de flujo* son rígidos, la *red de líneas de flujo* está bien definida y las fluctuaciones térmicas pueden despreciarse. Consecuentemente la red es estable hasta valores $B_{irr}(T)$ que prácticamente alcanzan $B_{c2}(T)$. Cuando $U_{coh} \leq k_B T_c$, como pasa en muchos SAT a altos campos y temperaturas, los tubos pueden deformarse fácilmente en una escala de ξ (*i.e.*, pierden su rigidez) y los vórtices, antes de alcanzar la línea $B_{c2}(T)$, forman algo más parecido a un líquido que a un sólido. Esto explicaría los bajos valores de $B_{irr}(T)$ ya que la ausencia de la red facilita los movimientos de los vórtices al punto que los *tubos de flujo* perderían su individualidad.

Para abordar este problema se han seguido dos aproximaciones [Deutscher (2006)]: Una es considerar que a una cierta temperatura $T_m(B)$ hay una *fusión de la red de vórtices* que puede determinarse con el criterio de Lindemann según el cual una fusión se da cuando la amplitud de las vibraciones de los átomos la red exceden una cierta fracción del propio espaciado, que para superconductores isótropos sería $B_m(T) \sim \Phi_0/(k_B T)^2 [\Phi_0/4\pi\lambda]^4$ y que cerca de T_c se comporta como

$$B_{\rm m}(T) = B_{\rm m}(0)[(T_{\rm c} - T)/T_{\rm c}]^2$$

Otra aproximación valoraría la importancia de las fluctuaciones del *parámetro de orden* superconductor, n_s o Δ , que daría

$$B_{\rm m}(T) = B_{\rm c2}(0) \ u(0) [(T_{\rm c} - T)/T_{\rm c}]^{3/2}$$

donde $u(0) = U_{\rm coh}(0)/k_{\rm B}T_{\rm c}$

Con estas ideas, consideraciones cualitativas sobre los valores de $T_m(B)$, permiten concluir [Deutscher (2006)] que en los compuestos de Bi-Sr-Ca-Cu-O la línea de irreversibilidad queda descrita por los criterios de Lindemann mientras que en los de Y-Ba-Cu-O está determinada por las fluctuaciones del parámetro de orden.

La presencia de defectos en los materiales también influiría en la fusión de la red y en las fluctuaciones, que a su vez determinan la rigidez de los *tubos de flujo*, permitiendo un mejor ajuste de la red a sus posiciones para beneficiarse de la reducción de energía, por lo que es posible que la red ordenada de líneas ya no exista al llegar a $T_m(B)$ sino que sea un "vidrio de vórtices".

Transporte de corriente eléctrica e irreversibilidad

De acuerdo con el *modelo de los dos fluidos*, en el *estado superconductor* se puede producir transporte de corriente eléctrica tanto por electrones normales, j_n , como por portadores superconductores, j_s , de forma que $j = j_n + j_s$ en una proporción variable con la temperatura, pero a 0 K no puede existir componente normal. La parte superconductora, j_s , está descrita por las *ecuaciones de London*, $j_s = \Lambda^{-1} A$, mientras que la normal por

$$\boldsymbol{j}_{\mathrm{n}} = \boldsymbol{\sigma}_{\mathrm{n}}(\boldsymbol{E} - \boldsymbol{\nabla}\boldsymbol{\mu}_{\mathrm{e}}/\boldsymbol{e}) + \boldsymbol{b}_{\mathrm{n}}\boldsymbol{\nabla}\boldsymbol{T}$$

donde σ_n es la conductividad eléctrica normal, μ_e el potencial químico de los electrones y b_n el coeficiente termoeléctrico. Por ello, en un superconductor isótropo, aunque E = 0 por efecto termoeléctrico se podrían producir corrientes normales pero se compensarían con las superconductoras y sólo se manifestarían cuando el material fuera no uniforme o anisótropo.

Por analogía con la conducción eléctrica de electrones normales, podría pensarse que el proceso de degradación de una corriente superconductora se debería a colisiones de los pares de electrones con los defectos cristalográficos que anularían o cambiarían la dirección del momento de su centro de masas pero no es así. Como la energía asociada al condensado superconductor es del orden de k_BT_c , para los SBT se obtienen valores entre 10^{-7} eV a 10^{-3} eV, que son muy inferiores a los valores típicos $E_F \sim 10$ eV y la persistencia de corrientes superconductoras sólo se puede entender considerando la coherencia cuántica macroscópica del *estado superconductor*. La estabilidad de un par depende de la existencia de los otros, que están descritos por la misma función de ondas, y no se puede destruir uno sin afectar a todos ellos lo que conllevaría a un gran coste en energía libre.

Tanto en *superconductores tipo I* como *tipo II*, la destrucción de pares depende de la geometría de la muestra y cuando se produce la ruptura no es individual sino que lo hacen todos los pares existentes en una porción de volumen $\approx \xi^3$. Por ello, aunque es posible que suceda, el coste en energía libre es muy grande, los tiempos característicos asociados serán muy largos y, en la práctica, las corrientes superconductoras pueden fluir indefinidamente sin pérdidas siempre que el campo total no supere H_c o H_{c2} .

<u>Transporte de corriente eléctrica en superconductores tipo I</u>

En los *superconductores tipo I* aparece resistencia eléctrica cuando se supera un valor umbral de la corriente de transporte, I_c , que depende del material particular y de su geometría. Para un hilo alargado de radio a, tal que $a > \lambda$, y en ausencia de campos magnéticos externos, I_c sería la intensidad necesaria para que en la superficie del hilo el campo magnético creado sea igual a H_c [Silsbee (1917)]. El valor de I_c sería independiente de la distribución de la densidad de corrientes, j(r), en el hilo que estarían confinadas a la capa más externa en que $H \neq 0$ y cuyo espesor estaría determinado por λ .

Para $I > I_c$ el hilo alcanza el *estado intermedio* perdiendo su homogeneidad ya que coexisten regiones normales y superconductoras pero, al menos, su superficie estará en estado normal. Sin embargo, no hay configuraciones estables del *estado intermedio* con un núcleo en el interior en estado superconductor y el exterior en estado normal resistivo, ya que entonces toda la corriente circularía por su interior y el campo magnético que se alcanzaría en la superficie de este núcleo, H, sería mayor que H_c y no podría ser superconductor. Esto sugiere la presencia de corrientes normales tanto en el interior como en la superficie y por lo tanto un campo eléctrico longitudinal que es compatible con un *estado intermedio* formando capas transversales al eje del hilo distribuidas periódicamente a lo largo del mismo.

Para London (1960) esta superficie de separación sería una sucesión de conos coaxiales de radio $r_1 < a$, que alternativamente compartirían vértices y bases a lo largo del hilo. De esta forma la resistencia eléctrica dependería de la intensidad, R(I), siendo cero hasta I_c . Para $I = I_c$ la resistencia aparece de forma brusca alcanzando el valor $R(I_c)/R_n = 0.5$ y en todo el hilo se establece una distribución de regiones normales y superconductoras. Al aumentar la corriente decrecería el radio de los conos con un comportamiento asintótico dado por $r_1/a = I_c/2I$ y la resistencia para $I > I_c$ sigue la variación;

$$R(I)/R_{\rm n} = 1/2 [1 + [1 - (I_{\rm c}/I)^2]^{1/2}]$$

Esto es, crece hasta alcanzar, asintóticamente, el valor correspondiente del estado normal R_n .

Los datos experimentales, cualitativamente, se ajustan a estas predicciones de $R(I)/R_n$ pero hay discrepancias y, en particular, el salto de la resistencia que se observa en I_c es mayor (entre 0,7 y 0,8 veces R_n) lo que se debe a que la teoría de London sobre-simplifica la estructura del *estado intermedio*.

Las superficies que separan las fases normales y superconductoras en el *estado intermedio*, y que se repiten periódicamente a lo largo del hilo, vienen dadas por dos condiciones opuestas: De un lado, en las regiones normales H debe ser lo más próxima posible al valor de H_c y obviamente en las interfases $H = H_c$. De otro, la superficie de las interfases normal –superconductor debe minimizarse [Baird y Mukherjee (1968 y 1972)]. De esta forma, con el método de ensayo-error, se han obtenido superficies de revolución a partir de las cuales se determina la resistencia, dando un salto hasta $R(I_c)/R_n = 0,69$ y valores de R(I) que se ajustan mejor a los resultados experimentales.

Transporte de corriente eléctrica en superconductores tipo II

Para los *superconductores tipo II* en *estado mixto* (*i.e.*; con $H > H_{c1}$), la capacidad de transportar corriente sin resistencia eléctrica⁶³ y la histéresis magnética se debe a una situación fuera del equilibrio termodinámico de la *red de tubos de flujo* que queda anclada por los defectos tanto de superficie como de volumen de los materiales como pueden ser inhomogeneidades de composición, fases secundarias o precipitados, huecos, fronteras de grano, dislocaciones, fallos de apilamiento, vacantes... Este anclaje de la *red de tubos de flujo* dependerá por lo tanto de las características del material a escala mesoscópica, esto es en dimensiones comparables al espaciado de los tubos de flujo o a su *longitud de coherencia*, y por lo tanto del tratamiento particular a que se hayan sometido y de su entorno.

El anclaje está causado por fluctuaciones locales de las propiedades del material que hacen que la energía libre de la muestra dependa del detalle de las posiciones de los *tubos de flujo* mas que de los campos magnéticos promedio. Para determinar el anclaje que produce un tipo de defecto determinado hay que encontrar la variación de la energía libre del sistema en función de la posición de la *red de líneas de flujo* lo que en general es complicado y se han obtenido de forma aproximada considerando la *red de líneas* en su conjunto como un sólido elástico interactuando con la distribución completa de los centros de anclaje presentes en el material [Campbell y Evetts (1972)]. Sin embargo, la fuerza media de anclaje es difícil de calcular aunque se conozca con precisión la interacción de los tubos de flujo con cada tipo de defecto, ya que la suma a todos ellos, con frecuencia, no da la fuerza total.

A partir de 1960, la producción de centros de anclaje de la *red de tubos de flujo* suficientemente intensos en *superconductores tipo II* centró los esfuerzos tecnológicos para el desarrollo de hilos que soporten grandes intensidades sin que aparezca resistencia eléctrica.

⁶³ En *superconductores tipo I*, Silsbee (1917) demostró que J_c estaba relacionada con H_c y la geometría macroscópica del material mientras que en los *superconductores tipo II* no existe relación directa alguna de J_c con H_{c2} . En el *estado mixto*, de éstos últimos si el anclaje es suficientemente intenso para contrarrestar las fuerzas tipo Lorentz que aparecen, no existe resistencia eléctrica al paso de corriente continua, salvo en el transitorio necesario para establecerla. Sin embargo, esto no es así en el caso de corrientes alternas o variables con el tiempo ya que aparecen pérdidas de energía asociadas entre otros factores a la irreversibilidad (ciclos de histéresis) o a la entrada y salida del flujo de campo magnético.

Propiedades de la red de líneas de flujo anclada: Modelos de estado crítico

Una manifestación simple, macroscópica de los efectos del anclaje de *la red de tubos de flujo* es la suspensión de un superconductor por un imán (o viceversa). Este fenómeno es distinto a la levitación de los *superconductores tipo I*, para $H < H_c$, o de *tipo II* para $H < H_{c1}$ que se debe a las corrientes que se inducen en su superficie pero que sólo implica fuerzas repulsivas. Para que se produzca la suspensión y se mantenga la distancia entre el imán y superconductor es necesario que $H_{c1} < H < H_{c2}$ y que el anclaje sea suficientemente intenso como para producir fuerzas atractivas que compensen las gravitatorias cuando se quiere aumentar la distancia expulsando, por lo tanto, líneas de flujo, como repulsivas cuando se quieren acortar incrementando su número.

El anclaje de la *red de tubos de flujo* también sería responsable de la levitación en *superconductores tipo II* para campos, $H_{c1} < H < H_{c2}$, en la que además de fuerzas repulsivas también aparecerían fuerzas atractivas.

Las dificultades para elaborar una teoría rigurosa capaz de describir este estado fuera del equilibrio termodinámico, que forma la *red de líneas de flujo* anclada en las imperfecciones del material, han propiciado aproximaciones fenomenológicas para la obtención de sus propiedades magnéticas y de conducción eléctrica. Una de las de mayor éxito son los llamados *modelos de estado crítico*, introducidos por Bean (1962, 1964) y London (1963) (*modelo de Bean- London*) que posteriormente fueron ampliados por Kim *et al* (1963) y por otros muchos posteriormente.

Los *modelos de estado crítico* describen como cambia la distribución espacial del flujo magnético promedio en el interior de las muestras cuando lo hacen los campos o las corrientes, estableciendo que la evolución de la magnetización, del flujo y de las corrientes queda determinada, únicamente, por la historia y la *densidad de corriente crítica*, J_c .

Aunque el *modelo de Bean -London* se formuló con la consideración de múltiples filamentos propia de la *teoría de la esponja*, hoy en día estos modelos se ven como una consecuencia del *estado mixto* que es resultante de las características voltaje-intensidad (*V-I*) y que no precisa de descripciones microscópicas detalladas de la red de tubos de flujo. Así, el valor de J_c en cada punto sería aquel que diera justo la fuerza electromagnética por unidad de volumen capaz de superar la densidad de la fuerza de anclaje de la *red de líneas de flujo*, $f_p = J_c \times B$ [Anderson (1962)]. Esta relación sugiere una ley local de fuerzas electromagnéticas tipo Lorentz, pero proviene de un promedio sobre un determinado volumen y esencialmente dependería de los gradientes en la densidad de la *red de tubos de flujo*.⁶⁴

⁶⁴ Al utilizar la teoría de campos en materiales superconductores hay que tener muy presente la escala que se considera, es decir el volumen mínimo sobre el que se promedia tanto j_s como B y que en este caso debería contener varias líneas de flujo (*i.e.*, ser muy superior a ξ_0 en la dimensión transversal).

Las hipótesis de partida de los *modelos de estado crítico* son que, en estado mixto, cualquier región macroscópica de un material *tipo II* en la que la inducción magnética promediada a una escala tal que incluya muchos tubos de flujo, B, sea distinta de cero, j_s alcanzará el máximo valor posible, $J_c(T, B)$ que sólo dependerá de la temperatura y de esta inducción promedio, mientras que j_s será nula en los puntos en que B = 0.⁶⁵ Los distintos *modelos de estado crítico* consideran distintas dependencias de $J_c(B)$, obtenidas en muchos casos de forma fenomenológica. Así, $J_c(B)$ sería independiente del campo en el modelo de Bean y London; proporcional a $[|B|+B_0]^{-1}$, con B_0 un valor constante, en el modelo de Kim; ~ $exp[-|B|/B_0]$ en el modelo exponencial, ~ $[|B|^2+B_0^2]^{-1}$ en el modelo cuadrático...

Cualquier cambio del campo magnético externo (se considera que B_{c1} es muy pequeño) induce corrientes de apantallamiento en la superficie de la muestra superconductora. Cuando las corrientes locales exceden J_c el material se hace resistivo (*flux flow*) y el flujo penetra a un ritmo determinado por las características *V-I* del material. En términos de *líneas de flujo*, el aumento del campo las empuja a su interior pero su movimiento es impedido por los centros de anclaje creando un gradiente en la densidad de líneas de flujo y el equilibrio viene dado por

$$|\boldsymbol{B} \times (\boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{H})| = B J_c(B)$$

El resultado de la perturbación del campo es la inducción de corrientes hasta una profundidad suficiente para apantallar el interior del cambio producido en la superficie y, si no es posible, hasta que todo el material esté en *estado crítico* (*i.e.*; cuando en todos los puntos se haya alcanzado el valor de $+J_c$).

Una vez que la muestra está en *estado crítico*, si se invierte la dirección del campo o se reduce su intensidad se produce una región con corrientes inducida en dirección opuesta $-J_c$, que penetran desde la superficie de modo que todas las regiones tengan densidades de corriente $+J_c$, cero ó $-J_c$.

Si en el material superconductor se inyecta corriente, en vez de aplicar un campo magnético, o en el caso en que ambos estén presentes, el tratamiento sería similar al descrito pero considerando el campo total que incluiría el producido por las corrientes como una componente adicional.

⁶⁵ Los modelos de estado crítico son una excelente aproximación para resolver unos problemas muy complejos con unas hipótesis simples y que conduce a estimaciones sencillas cuando el sistema se reduce a una sola dimensión pero que es difícil de aplicar cuando esto no es posible. Actualmente se ha demostrado que las hipótesis del estado crítico pueden deducirse a partir de principios básicos de la termodinámica de sistemas fuera del equilibrio así como con otras aproximaciones.

4- Origen microscópico de la Superconductividad

Tanto la revisión de las teorías fenomenológicas previas, como el conocimiento de los resultados experimentales de los materiales superconductores, fueron cruciales para el establecimiento en 1957 de la *teoría BCS* ya que hubiera sido muy difícil llegar a esta formulación por razonamientos puramente deductivos a partir de las ecuaciones básicas de la mecánica cuántica y de las propiedades de los metales y aleaciones en estado normal.⁶⁶

En una enumeración crítica de las propiedades más relevantes para la elaboración y consolidación de la *teoría BCS*, Bardeen y Schrieffer (1961) destacaban: la detección del efecto isotópico, las evidencias sobre la existencia de una banda de energías prohibidas aportadas por el análisis de las medidas de $C_P(T)$ de la conductividad térmica, de la transmisión y reflexión de radiación electromagnética en el infrarrojo lejano y del comportamiento de la resistencia superficial a frecuencias de microondas (~ 1 GHz). Algunas de estas propiedades se han revisado de forma crítica a continuación sin un ánimo exhaustivo.

El efecto isotópico

La iniciativa de reemplazar los átomos de un material superconductor por sus isótopos para observar la modificación de las propiedades superconductoras ya la tuvieron Onnes y Tuyn (1922) pero no pudieron comprobarla por no disponer de isótopos adecuados, o de vías para enriquecer suficientemente los materiales naturales, para que las variaciones inducidas fueran detectables experimentalmente.

Esta idea fue recogida 25 años más tarde, pasada la Segunda Guerra Mundial, cuando ya era posible fabricar y separar con facilidad isótopos artificiales. Maxwell (1950) y Serin *et al* (1950), experimentando con varias mezclas isotópicas de Hg, observaron que la temperatura crítica dependía inversamente de la raíz cuadrada de la masa atómica promedio M, es decir, $T_c \sim M^{-\alpha}$ con un exponente $\alpha \approx \frac{1}{2}$. Idéntica variación de $T_c(M)$ (*efecto isotópico*) se observó en el Ta y Sn, estableciendo que cuanto más pesados son los núcleos más disminuye T_c .⁶⁷ Lo mismo sucedía con $H_c(T)$, las curvas respectivas para distintos isótopos

⁶⁶ Las dificultades de construir una teoría microscópica se pueden intuir considerando las pequeñas diferencias de energía existentes entre las fases normal y superconductora. Suponiendo que la energía involucrada es $\sim k_B T_c$, para los metales SBT sería, $\sim 10^{-7}$ eV por átomo, que es muy inferior a la energía de correlación por interacciones de Coulomb, ~ 1 eV por átomo, o a la interacción electrón-fonón, 10^{-4} eV por átomo. Como no es posible conocer cada una de las fases con la precisión de $\sim 10^{-7}$ eV por átomo, las teorías microscópicas se han elaborado considerando las diferencias entre las fases normal y superconductora.

⁶⁷ La búsqueda del *efecto isotópico* (variación de T_c con la masa isotópica) se ha empleado desde entonces para explorar los mecanismos de la superconductividad, pero el exponente α es sensible al acoplamiento electrónfonón, entre otros factores, y puede variar desde valores negativos a otros positivos superiores a 1/2. Así, α es positivo para elementos pesados porque hay menos espacio fásico para la formación de pares pero puede ser negativo en otros casos (*efecto isotópico inverso*) como sucede con el hidruro de paladio PdH cuya $T_c = 9,5$ K aumenta hasta 11,6 K al sustituir hidrógeno por deuterio [Wijngaarden y Griessen (1992)].

coincidían al multiplicar los campos y las temperaturas por un factor proporcional a $M^{-1/2}$.

Esta dependencia de T_c con la raíz cuadrada de la masa era la misma que para la velocidad de propagación del sonido o para la *temperatura de Debye*, Θ_D ,⁶⁸ indicando que tanto las frecuencias de vibración como la amplitud cuadrática media de las oscilaciones a 0 K variaban ~ $M^{-1/2}$ y que las vibraciones de la red atómica debían jugar un papel muy importante en la interacción que conducía a la superconductividad de los electrones.⁶⁹

Fröhlich (1950), justo antes de conocer el *efecto isotópico*, había llegado a la misma conclusión y sugería que era posible una interacción atractiva efectiva entre electrones por acoplamiento con los restos atómicos de la red metálica y que ésta originaría la superconductividad. La propuesta de Fröhlich era muy atractiva por cuanto se conocía que los metales malos conductores a temperatura ambiente se hacían superconductores a baja temperatura más fácilmente que aquellos que conducían bien. Es decir, que la resistencia eléctrica se anulaba más fácilmente en los materiales que tenían numerosas colisiones de los electrones con su red. Pero, a pesar de su acertada intuición, la consideración del *estado superconductor* como una perturbación del estado fundamental de los electrones normales no fue la adecuada ya que era inestable para interacciones suficientemente intensas.

La banda de energías prohibidas (brecha de energía)

La acumulación de evidencias sobre la existencia en el estado superconductor de una banda de energías prohibidas (también llamada brecha de energías- energy gap) a los electrones de conducción de anchura, $2\Delta(T)$, fue otro aspecto clave para el estableciendo de la teoría BCS. La brecha, que no existe en el estado normal, se abre en T_c y su magnitud aumenta gradualmente al bajar la temperatura, alcanzando a 0 K el valor máximo, $2\Delta(0)$.

A temperaturas muy inferiores a T_c , sólo una fracción muy reducida de los electrones de conducción del metal está en estados excitados por encima de la banda de energías prohibidas de forma que éstos puedan transportar entropía o absorber pequeñas cantidades de energía. Consiguientemente, en este límite, magnitudes como $C_P(T)$, la conductividad térmica o el amortiguamiento electrónico de los ultrasonidos se hacen cada vez menores. Igualmente, el material superconductor sólo puede absorber fotones que tengan una energía mayor o igual

⁶⁸ Peter Debye (Premio Nobel de Química 1936) en 1912 estableció un modelo sencillo para calcular la contribución fonónica a la capacidad calorífica de los sólidos a volumen constante, $C_V(T)$, que a bajas temperaturas siguen la ley $C_V(T)/R = 12\pi^4/5 (T/\Theta_D)^3$ donde R es la constante de los gases y Θ_D la llamada *temperatura de Debye* que varía ampliamente. Así Θ_D toma los valores: 105 K (Pb), 165 K (Au), 225 K (Ag), 343 K (Cu), 428 K (Al), 645 K (Si), 1.440 K (Be) y 2.230 K (C- diamante).

⁶⁹ Desde 1925 [Sizoo y Onnes (1925)] se conocía que la presión y la compresión producían en los superconductores variaciones de T_c y de H_c , lo que avalaba una dependencia fonónica porque estas acciones mecánicas alteran las constantes elásticas y la amplitud de las vibraciones. Sin embargo no habían tendencias claras porque, posteriormente, se observó que en algunos metales y aleaciones T_c disminuía mientras que en otros aumentaba.

a la anchura de la *brecha de energías*, $2\Delta(T)$.

Goodman (1953) evidenció por primera vez el decrecimiento exponencial de la conductividad térmica del Sn con la temperatura cuando $T \rightarrow 0$ K. El análisis de las diferencias de $C_P(T)$ en las fases normal y superconductora del Nb [Brown *et al* (1953)] indicaban que la contribución electrónica cuando $T \rightarrow 0$ K no seguía el comportamiento ~ T^3 establecido por la *teoría de los dos fluidos*. Más explícitos fueron los análisis de las medidas de la capacidad calorífica asociada a los electrones de conducción del estado superconductor, $Cs_e(T)$, del V y Sn [Corak *et al* (1954) y (1956) y Corak y Satterthwaite (1956)] que daban una dependencia exponencial

 $Cs_e(T)$, ~ $a \gamma T_c exp[-bT_c/T]$

mientras que la capacidad calorífica normal de los electrones del metal sería $Cn_e(T) \sim \gamma T$, donde γ sería el coeficiente electrónico gamma del metal y *a*, *b* constantes.

Tras la formulación de la *teoría BCS*, Tinkham y colaboradores [Glover *et al* (1957) y Ginsberg *et al* (1959)] realizaron medidas de transmisión de radiación electromagnética en láminas muy delgadas de Pb y Sn. Utilizando un espectro en el rango del infrarrojo lejano, que cubría energías desde por debajo de k_BT_c hasta muy por encima, encontraron que la absorción, en determinadas circunstancias, era muy superior a la del estado normal y que no se producía hasta que la energía de los fotones era superior a la anchura de la *brecha de energía*,⁷⁰ proporcionando evidencias directas de su existencia y un soporte definitivo a la *teoría BCS*.

Los portadores superconductores (pares de Cooper)

Un aspecto esencial para establecer el origen de la Superconductividad fue determinar que los portadores superconductores eran parejas de electrones y descubrir la forma en que pueden atraerse en lugar de repelerse, como sería lo esperado de la aplicación directa de la ley de Coulomb por sus idénticas cargas eléctricas.

Dadas las similitudes que se observaban en las propiedades superconductoras de materiales muy diferentes, Leon Cooper (1956) supuso que los detalles del estado metálico a $T > T_c$ no afectaban cualitativamente al estado superconductor y demostró que, si en un conductor genérico dos electrones se atraen en lugar de repelerse, se produce un estado ligado con una ganancia neta de energía sobre E_F , independientemente de la intensidad de la interacción.⁷¹ En otras palabras, el "mar" de Fermi que forman los electrones de conducción

⁷⁰ La presencia de la *brecha de energías* también tiene efectos muy marcados en la habilidad de los electrones de atravesar por *efecto túnel* barreras delgadas de materiales aislantes situadas entre un metal y un superconductor (*efecto Giaever*) [Giaever (1960)] y proporciona un método experimental directo para medirla ya que la caída de voltaje en la barrera aislante $V_{\rm G}$ está relacionada con la brecha por $V_{\rm G} = 2\Delta/e$.

⁷¹ En cualquier sistema de múltiples fermiones, la interacción atractiva entre ellos puede conducir a la formación de parejas como sucede en los superconductores.

es inestable para interacciones atractivas, formando pares de electrones ligados. La energía de enlace de estos pares sería del orden de k_BT_c , estarían formados por electrones con energías que diferirían de E_F en unos pocos k_BT_c y la función de ondas asociada al par se extendería, aproximadamente, a 1 µm para superconductores con $T_c \sim 1$ K.

Esta atracción podría producirse por intermedio de la red que forman los restos del metal entre los que se mueven los electrones. Cuando la intensidad de la atracción indirecta de los electrones fuera superior a la repulsión mutua se formarían parejas de electrones (*pares de Cooper*) que se moverían coordinadamente.



Figura XII Potencial de la interacción de dos electrones en un metal cuando uno de ellos está quieto, con y sin efectos de apantallamiento, y cuando está en movimiento, mostrando la aparición de una región atractiva por el acoplamiento de los electrones con los fonones de la red cristalográfica.

Robert Schrieffer, que hacía su tesis con John Bardeen, encontró el mecanismo por el que estas parejas se forman en metales y aleaciones y cómo se puede construir la función de ondas para que se satisfaga el principio de Pauli.

De partida, el potencial repulsivo entre dos electrones en el interior un conductor es inferior al que existe en el vacío por las interacciones de éstos con la red de los restos metálicos que los apantallan (ver **Figura XII**). Además, cuando un electrón se mueve en el interior de un metal atrae a los restos atómicos positivos que le rodean deformando localmente la red cristalográfica. La inercia de estos restos, que son mucho más pesados que los electrones, hace que la deformación y con ella la acumulación relativa de carga positiva persista durante algún tiempo, atrayendo a un segundo electrón que forma una pareja con el primero y que se deslizaría en la huella dejada por él con una distancia media dada por la *longitud de coherencia*, ξ .

Por encima de T_c la agitación térmica de los restos metálicos (vibraciones alrededor de sus posiciones de equilibrio) sería demasiado intensa para que un segundo electrón pudiera seguir la huella del primero y sus movimientos no estarán coordinados. Por debajo de T_c se formarían pares durante tiempos suficientemente largos para que se pudieran mover a la misma velocidad y se condensaran en el *estado superconductor*.

La teoría de Bardeen, Cooper y Schrieffer (teoría BCS)

La primera teoría microscópica y rigurosa de la Superconductividad fue publicada por Bardeen,⁷² Cooper y Schrieffer (1957) y llamada desde entonces por sus iniciales, *teoría BCS*. Partiendo de principios físicos básicos, este modelo idealizado fue capaz de explicar la aparición de la Superconductividad en los SBT y aclarar sus mecanismos microscópicos. Además, sus predicciones de las propiedades en equilibrio termodinámico estaban de acuerdo con la mayoría de los resultados experimentales. Este logro, merecidamente, motivó la concesión del Premio Nobel de Física 1972 a sus autores.

La *teoría BCS* partía de que varias de las propiedades de los superconductores podían escalarse y, aproximadamente, obtenerse con tres parámetros: Dos de ellos estaban relacionados con características muy globales de las bandas de conducción de los metales y no con sus detalles. Éstos eran la densidad electrónica en el nivel de Fermi $N(E_{\rm F})$, deducible del parámetro γ de la capacidad calorífica electrónica, y la velocidad promedio de los electrones en la superficie de Fermi, $v_{\rm F}$, también deducible de la fase normal. Este último parámetro era inevitable para analizar los fenómenos de penetración magnética, como habían evidenciado los hermanos London y las correcciones de Pippard. Era necesario, además, una tercera constante para caracterizar la intensidad de la interacción electrón-fonón que se podría estimar a partir de los valores de T_c . Igualmente, se consideraba un modelo idealizado en que los efectos de la anisotropía podían despreciarse, obteniendo predicciones para las propiedades de equilibrio, sin considerar efectos de transporte o los debidos a las fronteras.

El escrutinio cuidadoso de esta teoría queda reflejado en un artículo de Bardeen y Schrieffer (1961) en que analizaron la adecuación a los resultados experimentales, muchos de ellos obtenidos para la verificación o refutación de las predicciones de la *teoría BCS*, y examinaron las críticas realizadas a algunas de las aproximaciones teóricas utilizadas.

En su forma original, la *teoría BCS* fue aplicada a metales y aleaciones metálicas con acoplo electrón y fonón relativamente débil de forma que $E_{\rm F} >> h\omega_{\rm D}/2\pi = k_{\rm B}\Theta_{\rm D} >> k_{\rm B}T_{\rm c}$. Sin embargo, en algunos materiales tales como el Pb, Hg, Ga... el acoplamiento no es débil y su comportamiento se desviaba de las predicciones. Por ello una parte de los esfuerzos teóricos posteriores se dirigieron a hacer elaboraciones para materiales con acoplamiento electrón – fonón fuerte [Eliashberg (1960)]. Del mismo modo, para resolver algunas inconsistencias de la *teoría BCS*, Gor'kov (1958) y Kadanoff y Martin (1961) fueron pioneros en introducir los métodos diagramáticos desplegados en la Teoría cuántica de campos al estudio de la Superconductividad y que también desarrollaron Mambu (1960) y Eliashberg (1960).

⁷² Debe destacarse la actividad previa de John Bardeen que con William Shockley y Walter Brattain en 1948 fabricaron el primer transistor por lo que obtuvieron el Premio Nobel de Física 1956. Bardeen, que en 1955 estaba realizando un artículo de revisión de las teorías de la Superconductividad, decidió estudiar una vez más el problema invitando a Leon Cooper y uniendo al equipo a un estudiante suyo recién graduado Robert Schrieffer con un éxito notable.

Funciones de onda y condensación BCS

Los metales normales se describen por un mar de Fermi de electrones o de cuasipartículas cuyos estados están definidos por un vector de ondas k y una variable de espín σ $(\sigma_z = \pm 1/2)$ de forma que E_k sería su energía. En el cero absoluto todos los estados con energía $E_k < E_F$ están ocupados por electrones y los de energía superior vacíos. Las diferencias entre las estructuras electrónicas del estado normal y superconductor sólo se producen en la vecindad de E_F y contribuyen los electrones con energías próximas en un valor Δ .

Según la *teoría BCS*, la función de ondas del estado superconductor, $\psi(r)$, sería una combinación lineal de las funciones de onda asociadas a las configuraciones electrónicas del metal normal con energías de excitación inferiores a $E_{\rm F}$ de la forma que

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{i} a_{i} \psi_{i}(\mathbf{r})$$

Las configuraciones que entrarían en esta suma serían aquellas en que las cuasipartículas normales están ocupadas por parejas de electrones con espines y vectores de onda (*i.e.*, momentos) opuestos (\mathbf{k} , $\uparrow \mathbf{y} - \mathbf{k}$, \downarrow) de forma que si una configuración está ocupada la otra también. Sobre esta configuración de pares, las fases a_i se escogerían de modo para que los elementos de matriz $\int \psi^*(\mathbf{r}) V \psi(\mathbf{r}) d\tau$ sean negativos en el caso de una interacción atractiva, V.

Para una brecha de energía isótropa, Δ , la energía de un electrón cuyo valor fuera E_k , en el estado condensado pasaría a ser $E'_k = [E_k^2 + \Delta^2]^{1/2}$. Por lo tanto, los electrones se distribuirían por encima de E_F en un intervalo Δ y aumentarían la energía cinética promedio. Este incremento, entre otras características, distinguiría la condensación BCS de una del tipo de Bose-Einstein cuya energía cinética disminuiría. El incremento de energía cinética es ~ k_BT_c mientras que al condensarse es cero y por ello, la formación de cada par disminuye la energía cinética en ~ k_BT_c y por unidad de volumen en ~ $n_sk_BT_c$, siendo n_s la densidad de pares.

Brecha de energías (banda de energías prohibidas)

Cuando comienza la formación de *pares de Cooper* (*i.e.*, para $T < T_c$) decrece el número de electrones normales y el material empieza a comportarse como superconductor. Se abre una *banda de energías prohibidas* de anchura, $2\Delta(T)$, independiente de su volumen, tal que no hay estados accesibles a los electrones entre $E_{\rm F}$ - Δ y $E_{\rm F}$ + Δ y se requiere una energía suplementaria 2Δ para romper los pares. Tomando como origen de energías el nivel de Fermi, $\varepsilon = E - E_{\rm F}$, la densidad de estados en el *estado superconductor*, $N_{\rm s}(\varepsilon)$, para $\varepsilon > \Delta$ sería

$$N_{\rm s}(\varepsilon) = N(E_{\rm F}) \varepsilon / [\varepsilon^2 - \Delta^2]^{1/2}$$

y para $\varepsilon < \Delta, N_{\rm s}(\varepsilon) = 0.$

Para superconductores débilmente acoplados, $\Delta(0) \ll E_{\rm F}$, la *teoría BCS* predice que $\Delta(0)$ dependería de la temperatura crítica de la forma

$$2\Delta(0)/k_{\rm B}T_{\rm c}=3.5$$

Así este cociente adimensional, en los materiales SBT que se indican entre paréntesis, toma los valores: 3,4 (Al); 3,2 (Cd); 4,6 (Hg); 3,6 In, 3,8 (Nb), 4,3 (Pb); 3,5 (Sn), 3,6 (Ta)... por lo que se ajusta razonablemente en muchos de ellos. Además, el campo crítico termodinámico a 0 K, $H_c(0)$ estaría relacionado con $\Delta(0)$ por

$$H_{\rm c}(0) = \left[N(E_{\rm F})/\mu_0\right]^{1/2} \Delta(0) = 1,75 \left[N(E_{\rm F})/\mu_0\right]^{1/2} k_{\rm B} T_{\rm c}$$

obteniendo una ley de estados correspondientes, $\gamma T_c^2/H_c(0)^2 = 0,170$.

Para superconductores débilmente acoplados, $\Delta(T)/\Delta(0)$ sería una función universal que decrecería monótonamente al aumentar la temperatura y se anularía en T_c . En un amplio rango de temperaturas, $\Delta(T)$ es muy superior a k_BT y aproximadamente constante e igual a $\Delta(0)$ y cerca de T_c se comporta como:

$$\Delta(T) \sim \Delta(0) \left(1 - T/T_{\rm c}\right)^{1/2}$$

Esto es, la variación $\Delta(T)$ cerca de T_c es la misma que la que se obtiene para el *parámetro de* orden en otras teorías similares de campo medio, como pueden ser las de campo molecular en Magnetismo o la *teoría G-L* y sería su parámetro de orden en el sentido de la teoría de transiciones de fase continuas de Landau. Por otra parte, $H_c(T) \approx H_c(0)[1-1,07(T/T_c)^2]$ para $T/T_c \ll 1$, que difiere de la dependencia $[1-(T/T_c)^2]$ de la *teoría de los dos fluidos*.

En la *teoría BCS* la interacción fonón-electrón no es direccional por lo que el apareamiento de los electrones es isótropo e igualmente lo es la *banda de energías prohibidas*. Además, la función de ondas del par de electrones forma un singlete orbital (*onda-s*) con momentos y espines opuestos dando un espín total, S = 0.

Longitudes de apantallamiento y de coherencia

La *teoría BCS* estableció una interpretación microscópica de la *longitud de coherencia* ξ_0 como la distancia media de los electrones que forman los pares de Cooper y, siguiendo los argumentos basados en el principio de incertidumbre utilizados por Pippard (1953), para superconductores en el límite limpio, se obtiene que

$$\xi_0 = [hv_F/(2\pi^2\Delta(0)) = 0.18 hv_F/2\pi[k_BT_c]^{-1}$$

Para la *longitud de penetración* λ , utilizando los resultados de Pippard para la dispersión de electrones por una superficie en el límite $\xi_0 \ll \lambda$ (*i.e.*; para *superconductores tipo II* extremos) se reproducirían las predicciones de London y London (1935). En el otro límite, $\xi_0 \gg \lambda$ (*superconductores tipo I*), variaría como

$$\lambda(0)/\lambda(T) = \Delta(0)^{-1/3} \left[\Delta(T) \tanh(\Delta(T)/2k_{\rm B}T)\right]^{1/3}$$

expresión que es muy próxima a la ley empírica obtenida por Gorter y Casimir (1935) $\lambda(0)/\lambda(T) = [1-(T/T_c)^4]^{1/2}$ excepto a temperaturas próximas a T_c . Como v_F no varía mucho de un metal a otro (v_F es, aproximadamente, 10⁶ m/s en los metales con *bandas-s*) y $\Delta(0)$ es proporcional a T_c , se obtiene que el producto $T_c\xi_0 \approx 1,3 \,\mu\text{m}$ K, predicción que en la **Tabla I** se ha comparado con los datos de distintos superconductores.

Tabla I Valores de T_c , ξ_0 y de su producto $T_c\xi_0$ para distintos materiales superconductores [Deutscher (1992) y (2006)] y añadidos posteriores. ξ_0 se ha obtenido para materiales en el límite limpio a partir de los valores experimentales de $H_{c2}(0)$.

Superconductor	T _c (K)	ξ ₀ (μm)	$T_{ m c}\xi_0$	Superconductor	T _c (K)	ξ ₀ (μm)	$T_{ m c}\xi_0$
Aluminio	1,19	1,20	1,4	PbMo ₆ S ₈	15	0,0025	0,04
Indio	3,40	0,33	1,1	Nb ₃ Sn	17	0,004	0,07
Estaño	3,72	0,26	0,97	C ₆₀ Rb ₃	31	0,0023	0,07
Galio	5,9	0,16	0,94	MgB ₂	39	0,005	0,19
Plomo	7,20	0,08	0,58	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	93	0,0015	0,14
Niobio	9,25	0,035	0,32	Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O ₈	93	0,0010	0,09

El producto $T_c\xi_0$, en el límite limpio para SBT como el Al y el In, se ajusta a las predicciones confirmando la adecuación de la *teoría BCS* para acoplamiento débil, pero discrepa de forma creciente en los metales con acoplamiento fuerte (como es el Pb), en los que $\Delta(0)$ crece más rápidamente que T_c . Las discrepancias aumentan en metales de transición como el Nb porque los efectos de la estructura de bandas reducen v_F y se hacen máximas en aleaciones como Nb₃Sn (*i.e.*, en los *superconductores A15*) y PbMo₆S₈ (*fases de Chevrel*) que son materiales SBT pero con inestabilidades estructurales.

Para los superconductores con $T_c > 30$ K los valores de ξ_0 no presentan diferencias en ordenes de magnitud como con los de más baja T_c y las discrepancias con la *teoría BCS* son difíciles de explicar y, posiblemente, necesiten un marco teórico distinto. Finalmente, en lugar de la variación de $T_c \xi_0$ detectada en los SBT, Uemura observó en los cupratos SAT que $T_c \sim \lambda(0)^{-2}$, correlación que también se ha encontrado en condensaciones del tipo Bose-Einstein y en superconductores granulares [Deutsher (2006)].

Combinando estos resultados para ξ_0 con el hecho empírico de que λ_L es poco dependiente de T_c , se obtiene que el *parámetro de G-L*, $\kappa = \lambda_L/\xi$ aumentaría con T_c y como los *superconductores tipo I* son aquellos con $\kappa \le 1/\sqrt{2}$, la *teoría BCS* cualitativamente predice que los materiales con baja T_c serían de *tipo I* mientras que los de alta de *tipo II*.

Impurezas no magnéticas

Una de las áreas de investigación más activas tras la formulación de la *teoría BCS* fue el estudio de superconductores en los que el *recorrido libre medio*, *l* de los electrones estaba limitado por la alta densidad de impurezas y defectos en los materiales o por su reducido tamaño y que presentaban valores de λ mayores que los materiales puros o masivos

correspondientes mientras que los de ξ serían menores.

La substitución en la red cristalográfica de los metales y aleaciones superconductoras de sus átomos por otros sin momento magnético, a pequeñas concentraciones, x, hace que T_c disminuya proporcionalmente con la inversa de l, y así sucede en los metales Sn, In y Al para 0,01% < x < 1%. Considerando concentraciones superiores, su efecto depende, además, del signo de la diferencia de valencia de los átomos disueltos y los del superconductor. Cuando las valencias del soluto son mayores, hay una recuperación y $T_c(x)$ se curva hacia arriba mientras que cuando son menores tiende a saturarse [Chanin *et al* (1959)].

La acción de estas impurezas o de otros defectos cristalográficos sobre los parámetros ξ y λ fue calculada por Gor'kov (1959) y en el límite sucio *l* << ξ_0 , obteniendo que:

$$\lambda(l, T) = \lambda_L(T) \left(\xi_0/1, 33l\right)^{1/2}$$

$$\xi_{\rm GL}(l, T) = 0.85 \left[\xi_0 l/(1 - T/T_c)\right]^{1/2}$$

mientras que el parámetro de GL tomaría los valores

$\kappa = 0.96 \lambda_{\rm L}(0)/\xi_0$	en el límite limpio
$\kappa = 0,715 \lambda_{\rm L}(0)/l$	en el límite sucio

De esta forma, la introducción de impurezas puede hacer cambiar κ , que en el *límite sucio*⁷³ se reduce a $\kappa \sim 1/l$, haciendo que un *superconductor tipo I* pueda pasar a ser *tipo II*, como verificó Shubnikov (1937) en aleaciones binarias de Pb-Tl.

Corriente de desapareamiento y densidad de corriente crítica

Para romper una pareja de electrones superconductores hay que suministrarles al menos una energía cinética igual a la que los enlaza Δ , que según las relaciones de Landau correspondería a una velocidad crítica $v_c = \Delta(0)/p_F$ donde p_F es la cantidad de movimiento en el nivel de Fermi. Por ello, la máxima densidad de corriente superconductora que puede transportar un material llamada *densidad de corriente de desapareamiento*, $J_{des}(T)$, en el límite de baja temperatura viene dada por

 $J_{\rm des}(0) = eN(E_{\rm F})\Delta(0)/p_{\rm F}$

Sin embargo, los valores reales de $J_c(0)$ en el auto-campo, que es el parámetro relevante para las aplicaciones, apenas alcanzan unos pocos tantos por ciento del valor teórico $J_{des}(0)$ que se obtiene a partir de los valores de $N(E_F)$, $\Delta(0)$ y p_F . Los límites de $J_c(0)$ en los superconductores del tipo I los establecen los campos críticos, H_c , y la geometría mientras que los de *tipo II* son los anclajes de la *red de líneas de flujo* y las energías de condensación por volumen de coherencia quienes los regulan.

⁷³ En el mismo límite sucio, la resistividad residual de un metal en estado normal, ρ_n , igualmente varía con la inversa del recorrido libre medio, $\rho_n = m^* v_F / [N(E_F)e^2 l]$.

Límite de las temperaturas de transición de los superconductores

A partir de los resultados de la *teoría BCS* se levantaron expectativas muy optimistas ya que, por primera vez, era posible discutir sobre bases reales los límites de T_c y obtener guías para la búsqueda de nuevos superconductores. McMillan (1968) hizo una profunda revisión de estas limitaciones analizando la interacción entre la red metálica y los electrones utilizando la *teoría BCS* para acoplamiento electrón-fonón fuerte que era válida para la mayoría de los materiales SBT conocidos.

En estas hipótesis, y en función de las interacciones fundamentales, T_c viene dada por

$$k_B T_c = 1,14 \langle \omega \rangle exp[-1/\lambda^*]$$

donde $\langle \omega \rangle$ es la energía promedio de los fonones que sería proporcional a Θ_D (que en los SBT toma valores entre 100 – 500 K) y λ^* una constante de acoplamiento renormalizada cuando las interacciones electrón-fonón son intensas.

Para acoplamiento débil $\lambda^* = N(E_F) \mathcal{V}$, donde \mathcal{V} mide la intensidad el acoplo electrón fonón, es muy inferior a la unidad y su aumento es necesario para obtener valores altos de T_c , *i.e.*, hay que incrementar la atracción entre los electrones por intermedio de la red atómica. Además, hay que conseguir valores elevados de $\langle \omega \rangle$, pero esta relación no es tan simple ya que λ^* depende indirectamente de la energía de los fonones.

McMillan basándose en datos de SBT seleccionó la relación $\lambda^* \sim C/[M\langle\omega^2\rangle]$, donde $\langle\omega^2\rangle$ es la media cuadrática de la energía de los fonones, *C* una constante que toma un valor distinto para cada familia de materiales y *M* la masa atómica. De esta forma obtuvo que $T_c = \langle\omega\rangle exp[-M\langle\omega^2\rangle/C - 1]$ se hace máxima para $\langle\omega\rangle = (C/2M)^{1/2} \operatorname{con} T_{c,\max} = (C/2M)^{1/2} exp[-3/2]$ y T_c tiene un amplio máximo para $\lambda^* = 2$ dado por

$$T_{\rm c}/T_{\rm c,max} = (2/\lambda^*)^{1/2} exp[1/2-1/\lambda^*]$$

que permite concluir que es necesario reducir la energía promedio de los fonones para obtener mayores valores de T_c . Considerando que en los SBT $\Theta_D \le 500$ K y que λ^* generalmente es menor que 1/3 se obtenía que los límites de T_c estarían entre 30 y 40 K.

Para los *superconductores A15*, que en 1968 eran quienes tenían los valores récord de T_c , McMillan predijo que en las aleaciones V₃X alcanzaría $T_{c,max} = 40$ K, aunque su inestabilidad estructural no permite en muchos casos su formación y que en las de Nb₃X, $T_{c,max} = 28$ K. De esta forma, cuando se descubrió la aleación Nb₃Ge, que alcanzaba $T_c = 23$ K, [Gavaler *et al* (1974)] se pensó que se había alcanzado el límite. Posteriormente, al no encontrar durante décadas compuestos con mayores valores de T_c estos límites se tomaron como absolutos.

Un análisis de Ginzburg y Kirzhnits (1986), que tiene el valor de ser inmediatamente anterior al descubrimiento de los SAT y de resumir el estado del arte en ese momento, señalaba distintas objeciones a los límites de T_c establecidos por McMillan y subrayaba que

un aumento sustancial de T_c sobre estos valores era posible pero requería de mecanismos no fonónicos basados en una nueva interacción atractiva entre electrones cuya energía debería ser muy superior a k_B Θ_D . Estas interacciones podrían ser otras excitaciones del estado metálico, principalmente de los electrones (*excitones*) que afectasen de forma débil a los restos atómicos de la red cristalográfica y que permitiese alcanzar energías más próximas a la del nivel de Fermi, $E_F/k_B \sim 10^4$ a 10^5 K. Esto haría posible incrementar T_c en un orden de magnitud ($T_c \leq 100$ a 300 K) y los materiales más prometedores serían compuestos laminares y sándwiches dieléctrico/ metal/ dieléctrico.

Superconductividad en semiconductores

Inicialmente, sólo se encontró Superconductividad en metales y aleaciones con elevados valores de $N(E_{\rm F})$ y no se había hallado en semiconductores no degenerados como el Ge o el Si cuyas densidades de portadores son muy inferiores. Marvin Cohen (1964), en su tesis doctoral, predijo que materiales con bajos valores de $N(E_{\rm F})$ también pueden ser superconductores. En particular, utilizando la *teoría BCS* para superconductores sucios, analizó los semiconductores degenerados o semimetales en los que N(E), tiene "múltiples valles" en las proximidades del nivel de Fermi. En ellos puede aparecer Superconductividad si se producen aumentos suficientes de la densidad de estados (hasta alcanzar $10^{20} - 10^{21}$ electrones por cm³) ya que puede existir una interacción atractiva por el intercambio de fonones "intra- e inter- valles".

Estas predicciones establecidas para el Ge y las aleaciones Ge-Si, se vieron confirmadas poco tiempo después con el descubrimiento de superconductividad en semiconductores degenerados auto-dopados como son Ge_xTe, [Hein *et al* (1964)] Sn_xTe y SrTiO_{3- δ}, [Schooley *et al* (1964)] aunque, en todos ellos, $T_c < 0.5$ K.

La presión en los semiconductores tiene una fuerte influencia en $N(E_F)$ y pueden inducir superconductividad. Así se observó en el semiconductor intrínseco Si [Wittig (1966)] y posteriormente en el Si y Ge que tienen $T_c = 8,2$ K a 15 GPa [Chang *et al* (1985)] y $T_c = 5,4$ K a 11,5 GPa, respectivamente.

Años más tarde, el hallazgo de superconductividad en fullerenos dopados con metales alcalinos [Hebbard *et al* (1991)] hizo que se investigaran otros compuestos alotrópicos del Si y semiconductores con ciertas similitudes como son los clatratos, encontrando valores de T_c hasta 4 K en el (Na,Ba)_xSi₄₆ [Kawaji *et al* (1995)]. Los clatratos, que están formados por coordinaciones de cajas Si₂₀ y Si₂₄ unidas entre sí por caras hexagonales y pentagonales, permiten la intercalación de otros átomos (Ba, Na), exhiben enlaces covalentes Si-Si rígidos sp^3 como los presentes en el diamante y tienen un comportamiento semiconductor con amplias bandas de energía prohibida cuando no están dopados. La interacción de las cajas Si₂₀ y Si₂₄ con los elementos que contienen intercalados desplaza el nivel de Fermi a una de las bandas y se induce el *estado superconductor*.

En los clatratos de Si dopados, la superconductividad es un propiedad intrínseca de la red de enlaces sp^3 , que produce un intenso acoplamiento electrón –fonón, con valores de T_c hasta 8 K a presión ambiente en Ba₈Si₄₆ [Connétable *et al* (2003)] y que no está ligada a los átomos dopantes. El mismo comportamiento superconductor se ha observado en distintos materiales que tienen los mismos enlaces covalentes sp^3 como son: los clatratos de Ge, tales como Ba₆Ge₂₅ o Ba₄Na₂Ge₂₅ [Grosche *et al* (2001)], en el diamante dopado con B [Ekimov *et al* (2004)] (T_c hasta 4 K), en láminas mono-cristalinas delgadas de diamante dopado con B [Bustarret *et al* (2004)] que alcanzan $T_c = 11$ K [Ishizaka *et al* (2007)] y en SiC dopado con B ($T_c \sim 1,4$ K) [Ren *et al* (2007)].⁷⁴

Otra posibilidad de producir superconductividad en materiales semiconductores es mediante el crecimiento epitaxial de hetero-estructuras a escala nanométrica como sucede con superredes de semiconductores de PbTe/ PbS, PbTe/ PbSe, PbTe/ YbS, PbS/ YbS... [Fogel *et al* (2002) y (2006)], en las que se obtienen valores de T_c entre 2,5 K y 6,4 K que son muy superiores a los que se consiguen en semiconductores similares por dopado. Aparentemente, en este caso la superconductividad es bidimensional y sólo está presente en las interfases de las hetero-estructuras.

Interacciones magnéticas y Superconductividad

La competencia de los fenómenos cooperativos que dan lugar a los ordenamientos ferromagnético (FM) o antiferromagnético (AFM) y superconductividad han atraído la atención de los investigadores desde antes de la formulación de la *teoría BCS*. En una primera aproximación macroscópica, la expulsión del campo magnético de su interior, que establece el *efecto Meissner*, indicaría una exclusión mutua de superconductividad y otro comportamiento magnético que no fuera diamagnetismo. Los materiales SBT corroboraban esta incompatibilidad ya que por encima de T_c eran diamagnéticos. Por ambas razones, y sin bases empíricas o teóricas más sólidas, durante mucho tiempo se creyó que en un material no podían coexistir orden magnético y superconductividad.

Las primeras evidencias experimentales microscópicas del efecto de campos magnéticos externos sobre un superconductor se obtuvieron midiendo el efecto túnel de electrones en láminas delgadas de Al [Douglas (1961)]. Sus experimentos determinaron que la acción directa de los campos magnéticos es disminuir la anchura de la *brecha de energías* siguiendo la ecuación,

⁷⁴ Las propiedades de los semiconductores ligeramente dopados pueden describirse bien con la estructura de bandas del material puro, considerando los niveles electrónicos discretos que introducen las impurezas y son de uso común en las tecnologías de semiconductores. Sin embargo, cuando la concentración de dopantes, n, excede un valor crítico, n_c , se transforman en un estado con carácter metálico por la convergencia de los niveles asociados a las impurezas que forman bandas y que no se conoce suficientemente. Este efecto explicaría el comportamiento metálico observado en algunos semiconductores muy dopados.

 $\Delta(H,T)/\Delta(0,T) = 1 - (H/H_c)^2$

que es independiente de la temperatura y cuyo resultado está de acuerdo con la *teoría* G-L si se introducen las modificaciones de Gor'kov.

Poco después de la formulación de la *teoría BCS*, igualmente, se consideró la influencia de campos magnéticos internos analizando, tanto desde un punto de vista teórico como experimental, los efectos que producen en los superconductores la sustitución de sus átomos por otros con momentos magnéticos y la dispersión de pequeñas partículas ferromagnéticas.⁷⁵ De ambas posibilidades, el efecto más importante es el producido por el canje o intercambio electrónico de los átomos con momentos magnéticos localizados y los electrones de conducción que es capaz de reducir localmente la *brecha de energías* y disminuir los valores de T_c , afectando a las restantes características del superconductor.

Efectos de las impurezas e interacciones magnéticas

En el La, que es la única RE superconductora en condiciones normales ($T_c = 6$ K), la sustitución parcial por otras RE con capas electrónicas 4*f* parcialmente llenas y, por tanto, con momentos magnéticos localizados en las aleaciones diluidas La_{1-x}RE_x produce decrecimientos lineales de T_c con la concentración, *x*, que son muy superiores a los debidos a impurezas no magnéticas [Matthias *et al* (1958)]. Además, para una misma *x*, esta variación es mayor para el Gd que está situado en la mitad de la serie y tiene el momento magnético máximo.

La sustitución parcial de los átomos de metales superconductores por elementos de transición magnetógenos, sin embargo no es tan simple ya que los electrones que aportan cambian $N(E_{\rm F})$ y, en pequeñas concentraciones, no existen momentos magnéticos localizados. En algunos casos la presencia de estos elementos es muy perjudicial para el *estado superconductor* ya que produce drásticas disminuciones de $T_{\rm c}$. Así sucede en la sustitución parcial de Mo ($T_{\rm c} = 0.92$ K) por Fe que, en muy bajas proporciones hace desaparecer la superconductividad. En otros casos, sin embargo, para bajas sustituciones se producen incrementos de $T_{\rm c}$ como acaece en aleaciones de Zr con Fe, Co y Ni o de Ti con Cr, Mn, Fe y Co [Matthias *et al* (1959)] sin que hayan tendencias claras.

El debilitamiento del *estado superconductor que se* refleja en la disminución de T_c cuando hay momentos localizados, como sucede con las RE, se atribuye a la interacción mecano-cuántica de intercambio electrónico (*interacción de intercambio*) entre los momentos magnéticos situados al azar en la red cristalográfica y los espines opuestos de los electrones que forman los pares de Cooper. Tanto esta interacción, que tendería a ordenar ambos espines del mismo modo (efecto paramagnético), como la propia dispersión de los electrones por los

⁷⁵ La acción de pequeñas partículas ferromagnéticas dispersas en el interior de un superconductor (precipitados), que afecta fundamentalmente al anclaje de la *red de líneas de flujo* en los *superconductores tipo II*, es un efecto menor y no se ha glosado aquí.

momentos magnéticos estarían presentes en las fases paramagnéticas u ordenadas de estas impurezas y podrían conducir a la ruptura de pares.

Para impurezas paramagnéticas de momento angular total J, Abrikosov y Gor'kov (1961) predijeron una variación de T_c con la concentración de impurezas, x, dada por

$$\partial T_{\rm c}/\partial x = -\left[\pi^2 N(E_{\rm F}) \mathcal{J}(g-1)^2 J(J+1)/2k_{\rm B}\right]$$

donde \mathcal{J} sería la intensidad de la *interacción de intercambio*, *g* el factor giromagnético y $m = g\mu_{\rm B}J$ el momento magnético de cada átomo, donde $\mu_{\rm B}$ es el *magnetón de Bohr*.

Esta dependencia, que explica los resultados experimentales de las aleaciones La-RE, podría igualmente justificar el comportamiento de aleaciones con actínidos, cuyos momentos magnéticos también están muy localizados. Sin embargo, no sirve cuando la interacción está originada por los propios electrones de conducción (magnetismo itinerante) como sucede en los metales de transición magnéticos (Fe, Co y Ni).

Coexistencia de ordenamientos magnético y superconductor

La posibilidad de que se produjera orden FM dentro de un estado superconductor fue analizado por Anderson y Suhl (1959). Considerando la *interacción de intercambio* entre los electrones que forman los pares de Cooper (con S = 0) y los de los momentos magnéticos vecinos (*interacción RKKY*),⁷⁶ llegaron a la conclusión de que se favorecerían ordenamientos oscilantes pero no FM. De forma complementaria, Gor'kov y Rusinov (1964) demostraron que puede aparecer orden FM por destrucción de la superconductividad, por ejemplo al enfriar un material, y que entonces la transición de fase sería de primer orden.

Bulaevskii (1987) concluyó que era posible la coexistencia del *estado superconductor* y del orden AFM porque la presencia de subredes magnéticas no produce una magnetización neta y los momentos invierten su dirección en distancias del tamaño de la celda elemental que son pequeñas comparadas con la longitud de coherencia. Así, en promedio, el ordenamiento AFM que se produce por debajo de la *temperatura de Neel*, Θ_N , no tendría grandes efectos sobre los pares de electrones y los dos fenómenos prácticamente no se influenciarían, aunque podría dar lugar a la aparición de superconductividad sin que se abriera la *brecha de energías*.

Igualmente, es posible la coexistencia de superconductividad y débil ferromagnetismo (DFM). Éste, básicamente, es un ordenamiento AFM cuyas subredes no están totalmente compensadas dando momentos netos por celda elemental que son cientos o miles de veces inferiores a los momentos atómicos que los originan. Su presencia, no obstante, puede producir distintas situaciones como, por ejemplo, la aparición de fases superconductoras con

⁷⁶ La interacción RKKY (Ruderman- Kittel- Kasuya-Yosida) acopla los espines electrónicos a distancias relativamente largas y es la dominante en metales cuando no hay, o es muy pequeña, la interacción directa. Su coeficiente de acoplo tiene una naturaleza oscilatoria y amortiguada con la distancia tomando tanto valores positivos (ordenamiento paralelo) como negativos (antiparalelo).
tubos de flujo espontáneos y de otras con efecto Meissner.

Hasta mediados de los años setenta no se pudieron verificar estas predicciones teóricas. Desde entonces se ha encontrado coexistencia de superconductividad y orden AFM en sulfuros y seleniuros, REMo₆X₈ (X= S y Se), y en boruros, RERh₄B₄ [Matthias *et al* (1977)]. Igualmente, esta coexistencia se ha observado en los intermetálicos borocarburos ErNi₂B₂C [Hilscher *et al* (1995)], Y_{1-x}RE_xNi₂B₂C y Y_{1-x}RE_xPd₅B₃C_{0,4} con RE = Gd, Dy, Ho y Er y $0 \le x \le 1$ [Lan (2001)] y en los SAT con iones RE (1987), en *fermiones pesados* tales como CeMIn₅ con M= Co, Rh o Ir y, últimamente, en los pnicturos con iones RE (2008), sin que se puedan enunciar reglas generales de que el orden AFM produzca disminuciones o aumentos de T_c o de B_{c2} .

Aunque en algunos SAT de la familia RuSr₂RECu₂O₈ con RE = Eu, Gd y Gd-Dy se había considerado la presencia de orden FM y superconductividad, se ha visto que se trata de orden DFM [Yang *et al* (2005)]. En primer lugar, entre 120 y 150 K, se ordenan los momentos del Ru, a más baja temperatura $T_c < 69$ K se hacen superconductores y, finalmente, los momentos de las RE se ordenan con $\Theta_N < 10$ K, dando un estado con formación espontánea de tubos de flujo, que se ajusta a las predicciones teóricas.

En el ErRh₄B₄ y HoMo₆X₈ se ha observado competencia de superconductividad y FM. En ellos la temperatura de ordenamiento FM, Θ_c (*temperatura de Curie*), y T_c son de magnitud similar y al disminuir la temperatura presentan un *comportamiento reentrante*. Primero se hacen superconductores (S) a T_c y a una temperatura inferior, Θ_c , se ordena FM y se hacen normales (N).⁷⁷ Más aún, se ha encontrado que la aplicación de campos magnéticos, a temperatura constante puede inducir superconductividad dando secuencias de estados S-N-S-N como sucede en Eu_xM_{1-x}Mo₆S₈ [Maple y Fisher (1982)] cuando se compensan los campos asociados a la interacción de intercambio.

En la *fase de Laves* cúbica ZrZn₂ se ha observado FM itinerante debido a las bandas 4d del Zr por debajo de $\Theta_c = 28,5$ K con momentos magnéticos muy reducidos, $m = 0,17 \mu_B$. A más baja temperatura $T_c = 0,29$ K se hace superconductor *tipo II* coexistiendo con el orden FM. Al aplicar presión ambos valores se reducen y desaparecen conjuntamente a una *presión crítica*, $P_c = 2,1$ GPa [Pfleider *et al* (2001)].

Una situación similar de coexistencia de FM y superconductividad se ha observado en el *fermión pesado* UGe₂ que en condiciones normales se ordena FM a $\Theta_c = 53$ K. Al aplicar presión, Θ_c decrece monótonamente y a partir de ~1 GPa aparece una fase superconductora que alcanza un valor máximo de $T_c = 0.7$ K. Ambos ordenamientos desparecen a una *presión crítica* entre 1,6 y 1,7 GPa [Saxena *et al* (2000)]. Comportamientos similares se han

⁷⁷ De acuerdo con las predicciones teóricas, no se han encontrado materiales superconductores con portadores acoplados con simetría orbital *onda-s* que coexistan con orden FM, pero si éste fuera en *onda-p*, no habría ningún argumento teórico que impidiera su coexistencia.

observado en los FM itinerantes URhGe [Aoki et al (2001)] y UIr.

Al aplicar presión en materiales con magnetismo itinerante se puede alcanzar un *punto cuántico crítico* a partir del cual un incremento pequeño hace desaparecer el orden AFM o FM y se hacen paramagnéticos. Estas transiciones, que están provocadas por fluctuaciones cuánticas, y se caracterizan por una *presión crítica*, *P*_c, pueden jugar un papel importante en la formación y ruptura de pares de Cooper en los *fermiones pesados*.

La Superconductividad no convencional

Considerando los SAT y los superconductores descubiertos desde 1986, cada vez se conocen más materiales cuyo comportamiento difiere de los SBT y de las predicciones o supuestos de la *teoría BCS* y que genéricamente se están denominando *superconductores no convencionales*. Todos ellos presentan las dos características fundamentales del *estado superconductor, i.e.*; la ausencia de resistencia eléctrica y la aparición de diamagnetismo tipo Meissner por debajo de una cierta temperatura, pero se desvían del comportamiento establecido por la *teoría BCS* en alguno de los aspectos siguientes:

- Que la formación de pares esté mediada por interacciones no fonónicas, entre las que se han mencionado: las fluctuaciones magnéticas, las fluctuaciones de los momentos eléctricos cuadrupolares, etc.
- Que el momento angular espacial de la función de ondas que describe los pares de electrones sea distinto de cero (*onda-p* u *onda-d*). En el caso de *onda-p* se requeriría que el espín total del par fuera un triplete (*S* = 1).
- Que la *brecha de energías* sea anisótropa⁷⁸ de forma que sólo se formen pares de electrones en determinadas direcciones.
- Que varias bandas contribuyan a la superconductividad y los parámetros de orden sean diferentes en cada una de ellas, *i.e.*; que simultáneamente aparezcan varias *brechas*.

Interacciones atractivas no fonónicas

La posibilidad de un acoplamiento de parejas de electrones y por lo tanto la aparición de superconductividad, sin que medien fonones, ya se consideró poco después de la formulación de la *teoría BCS* [Bardeen y Schrieffer (1961)] puesto que un tratamiento completo de los grados de libertad de las cargas y del espín de los electrones puede conducir a interacciones efectivas atractivas en determinados supuestos.

En el estado metálico, *i.e.* por encima de T_c , las observaciones experimentales pueden describirse en función de la densidad de un "gas termalizado de partículas excitadas" con la

⁷⁸ La presencia de una baja anisotropía en la brecha de energía no altera los hechos esenciales de la *teoría BCS* para acoplamiento débil, [Bardeen y Schrieffer (1961)] pero cuando no es elevada las diferencias pueden ser significativas y no sirve la aproximación habitual.

misma carga y espín del electrón pero distinta masa. La interacción electrón-electrón en un metal difiere de la existente en el espacio libre y lo mismo sucede con la interacción de cuasipartículas que también debe incluir la acción del resto del material, de forma que éstas verán un campo electromagnético total efectivo muy diferente.

En particular esta interacción puede tener regiones atractivas en el espacio debidas a los efectos colectivos del sistema formado por los electrones y la red. Pero, igualmente, las cuasi-partículas pueden experimentar interacciones efectivas de intercambio espín-espín similares a las que dan origen a los ordenamientos magnéticos y que son superiores a las interacciones electrón-fonón y varios órdenes de magnitud mayores que la pura interacción entre los momentos magnéticos asociados a los espines electrónicos $m = g\mu_B S$ o entre los electrones y los momentos magnéticos localizados.

Cuando la interacción tiene regiones atractivas, Cooper (1956) demostró que, independientemente de su origen, puede emerger un nuevo orden formando parejas acopladas en un estado coherente sobre dimensiones macroscópicas, *i.e.*, un *estado superconductor*, y bajo ninguna hipótesis de acoplo se contempla que los portadores superconductores no sean parejas de electrones (o cuasi partículas).

La primacía del acoplo electrón-fonón como origen de la superconductividad desapareció en 1986 con el descubrimiento de los SAT y, a partir de entonces, han cobrado relevancia otras posibilidades. Estas hipotéticas atracciones sin mediar fonones deberían conducir a formas no convencionales de la superconductividad que serían más sensibles a los detalles de las estructuras cristalinas y de las propiedades eléctricas y magnéticas de cada uno de los materiales que las contempladas en la *teoría BCS*.

No obstante, Abrikosov (2008) apunta la posibilidad de que en los SAT se pueda dar un reforzamiento de los parámetros básicos de la teoría BCS y, en particular, de la interacción electrón-fonón, proceso en el que la cuasi- bidimensionalidad de los electrones de los planos de CuO₂ jugarían un papel determinante.

Monthoux *et al* (2007) han considerado las interacciones espín-espín como una posibilidad de acoplamiento atractivo en metales casi-ferromagnéticos (en el borde del FM) o en el borde del ordenamiento AFM, en metales orgánicos de baja dimensionalidad y en fermiones pesados. Para estos materiales, concluyen que las condiciones favorables para un apareamiento de origen magnético serían: (1) La presencia de una banda con energía característica elevada. (2) Correlaciones AFM cuasi-bidimensionales para producir pares con S = 0 y grandes oscilaciones de la amplitud de las interacciones espín-espín (fluctuaciones de espín). (3) Una estructura cristalina que permita que las regiones repulsivas del potencial de apareamiento puedan neutralizarse.

Aparición de varias brechas

La mayoría de los metales y aleaciones con electrones de conducción -s o -p tienen superficies de Fermi que, con menores excepciones, pueden considerase como esféricas y el modelo de gas de Fermi con interacciones, propio de la *teoría BCS*, puede aplicarse satisfactoriamente. Cuando hay involucrados electrones -d o -f ya no es satisfactoria esta aproximación pero, además, suelen estar presentes bandas -s o -p que también contribuyen a la conducción. La función de ondas de los electrones en estos casos puede ser muy diferente en cada banda y lo mismo la interacción inter-electrónica.

Esta situación en que contribuyen electrones itinerantes de varias bandas (*bandas -d* y *-s*) fue analizada teóricamente [Suhl *et al* (1959)] como una extensión de la *teoría BCS*, concluyendo la aparición simultanea de dos brechas a T_c si hay acoplo entre las bandas. Sin embargo, estas predicciones no recibieron mayor atención hasta que, tras el descubrimiento del MgB₂ en 2001 se encontró que dos bandas distintas contribuían a la superconductividad. Una de ellas es la que juega el papel principal mientras que los acoplamientos entre las dos bandas y dentro de la otra bandas son más débiles.

En la nueva familia de pnicturos de hierro (2008), aparentemente, también contribuye a la superconductividad más de una banda y es muy relevante la interacción entre ellas. El reciente análisis de Dolgov *et al* (2009) concluye que en estos casos las diferencias con las predicciones de Eliashberg y de la *teoría BCS* son importantes y las constantes de acoplo deben renormalizarse para obtener buenos resultados.

5- Estado actual de los materiales superconductores

Uno de los aspectos más sorprendentes que emerge al considerar el elenco de metales, aleaciones y compuestos que se hacen superconductores es la prevalencia de este estado a bajas temperaturas. Aunque empezó considerándose una rareza de algunos metales blandos, hoy incluye la mayoría de los elementos naturales y muchas de sus aleaciones metálicas, así como a miles de compuestos inorgánicos (óxidos, carburos, nitruros, boruros, arseniuros...) e incluso compuestos orgánicos. Además, está presente en materiales masivos, láminas delgadas y multicapas estructuradas a escala nanométrica tanto en estado cristalino como amorfo y, en ocasiones, coexiste con comportamientos semiconductores o con ordenamientos magnéticos, dando una casuística muy rica [Gevalle y Hulm (1992)].

Esta gran variedad hace que la asociación de la superconductividad a metales y aleaciones y su origen al acoplo electrón-fonón, sean cada vez menos válida y que, a pesar de los muchos esfuerzos teóricos realizados, siga siendo imposible predecir, basándose sólo en las propiedades de alta temperatura, si un material será superconductor y, en general, no se puedan determinar los valores de T_c a partir de las propiedades en la fase normal.

Durante muchos años, en la búsqueda de SBT, se utilizaron las reglas empíricas de Matthias (1953 y 1958) que fijaban las características más idóneas de metales y aleaciones para encontrar superconductividad y que eran:

- i) Tener comportamiento metálico y no presentar ordenamiento magnético (FM o AFM), exigido por el debilitamiento de la superconductividad y de T_c por los campos magnéticos.
- ii) Tener un número promedio de electrones de valencia por átomo, N_e/at , entre 2 y 8, lo que estaría relacionado con la necesidad de alcanzar grandes valores de la densidad electrónica $N(E_{\rm F})$ en los metales y aleaciones de los elementos de transición.
- iii) Poseer una alta simetría cristalográfica, preferentemente cúbica y con una estructura simple o soportar estructuras cristalográficas inestables o metaestables (en parte porque las fuerzas que resultan del acoplamiento electrón fonón tenderían a tensionar la estructura cristalográfica o a inducir distorsiones con reducción de simetría). Pero estas distorsiones estructurales también bajarían $N(E_{\rm F})$ y podrían contribuir negativamente.
- iv) Como T_c decrece con la masa atómica, M, y aumenta con el volumen por átomo, para iguales condiciones los elementos más ligeros y con mayor volumen proporcionarán valores mayores. Además, cuando se combinan son buenos candidatos para obtener materiales con valores elevados de T_c .

Sin embargo, ni siquiera todas estas reglas han sido explicadas convincentemente por la *teoría BCS* y las estimaciones de T_c casi siempre se han obtenido cuando estos valores experimentales ya se conocían en algunos compuestos similares como es el caso de los límites de McMillan. Una menor capacidad de predicción es esperable en los SAT o en otros *superconductores no convencionales* para los que no existen modelos teóricos de referencia.

Para hacer el apropiado balance de resultados en los materiales superconductores, tras revisar las técnicas de procesado comunes a todos los materiales, para la exploración de los superconductores se ha utilizado el criterio de dar los resultados para cada uno de ellos independientemente de su procesado. Además, yendo de lo simple a lo complejo, primero se han analizado los elementos puros (metales y no metales) y posteriormente, sin ánimo exhaustivo, las aleaciones y los compuestos binarios, ternarios y cuaternarios abriendo, finalmente, el catálogo a otras familias de superconductores menos ortodoxos como son los fermiones pesados, los SAT, los superconductores orgánicos y otros compuestos de carbono, el boruro de magnesio y los recientes pnicturos de hierro.

Técnicas de procesado utilizadas para inducir superconductividad

Cuando un material no se hace superconductor se puede tratar de propiciar este estado aplicando distintas técnicas de procesado que son capaces de cambiar los parámetros básicos que regulan la aparición del *estado superconductor*, como los que establece *la teoría BCS* $(N(E_F)$, la atracción entre electrones y v_F), o de evitar las limitaciones cinéticas de las reacciones químicas y de los procesos de toda índole para llegar a determinadas fases de equilibrio o de no equilibrio. Sin embargo, aunque se pueden enunciar las tendencias generales que origina la utilización de cada técnica, no es posible predecir "a priori" el efecto final que producirán sobre un material dado.

A) <u>Composiciones no estequiométricas y dopado químico</u>.

Las vacancias de determinadas posiciones de la red cristalográfica y las sustituciones parciales de átomos en los materiales, sin cambiar su estructura, afectan sensiblemente a $N(E_{\rm F})$ y a su ocupación. Estos cambios de estequiometría pueden producir carácter metálico en los materiales y, eventualmente, conducir a la aparición de superconductividad, siendo este proceso una de las técnicas más comunes para obtener materiales superconductores.

Por ejemplo, se conoce desde los años treinta que las vacantes de C o N estabilizan el material y el propio estado superconductor en carburos y nitruros de elementos de transición. Igualmente, dopando semiconductores intrínsecos (Ge y Si) o semimetales por encima una concentración crítica [Cohen (1964)] se puede inducir superconductividad y efectos similares se han observado en fulleritas [Hebard *et al* (1991)], clatratos de Si y Ge [Kawaji *et al* (1995)] y en diamante [Ekimov *et al* (2004)]. Lo mismo sucede en los óxidos de cobre SAT al dopar con oxígeno unos compuestos padre aislantes y AFM, desaparece el orden magnético, se induce un estado metálico y, eventualmente, surge superconductividad.

B) La aplicación de presiones o compresiones uniaxiales elevadas.

Los experimentos bajo presiones hidrostáticas o compresiones uniaxiales elevadas no sólo han servido como guía en la síntesis y búsqueda de materiales superconductores sino también para la verificación de los modelos teóricos [Schilling (2007)]. Los primeros estudios de superconductores a alta presión [Sizoo y Onnes (1925)] revelaron que en el Sn y el In, T_c

disminuía con la presión, lo que también sucede con otros muchos materiales, pero no siempre es así. La dependencia con la presión, $T_c(P)$, es muy compleja ya que la aparición del *estado superconductor* depende de un balance sutil y la presión es una variable termodinámica que cubre un amplio rango de intensidades, pudiendo afectar de forma muy distinta a los parámetros básicos que determinan su aparición.

Las presiones hidrostáticas elevadas o las compresiones uniaxiales puede producir tanto cambios dimensionales de los materiales sin cambiar su simetría cristalográfica como transiciones de fase estructurales. Al reducir las dimensiones de la celda unidad, puede aumentar el solapamiento electrónico de sus bandas electrónicas, reforzando o induciendo un carácter metálico, produciendo el apagado de los momentos magnéticos ya que los electrones desapareados que los originan ocupan más espacio que los apareados, modificando la anisotropía... Los cambios de la presión varían el equilibrio químico y pueden estabilizar nuevas fases o estructuras cristalinas que no se consiguen de otro modo. Éstas tendrán características propias pero, generalmente, aumentará el número de coordinación de sus átomos y modificarán sus interacciones dando nuevas oportunidades a la aparición de superconductividad.

La disponibilidad de celdas de alta presión con yunque de diamante, que permiten medir distintas propiedades hasta 260 GPa [Amaya *et al* (1998)] (en 1968 sólo se alcanzaban 25 GPa) está haciendo re-escribir muchos de los resultados previos del comportamiento bajo presión y ha conducido a la observación de superconductividad en materiales en los que no se observaba en condiciones normales.

C) La fabricación de materiales amorfos y de láminas delgadas.

Las técnicas de fabricación de materiales amorfos hacen uso del enfriamiento rápido a partir de sus componentes en estado líquido o vapor para evitar el desarrollo del estado cristalino o la segregación de fases microcristalinas y permiten composiciones imposibles de lograr de otro modo. El acoplo electrón –fonón y el espectro fonónico de los materiales amorfos es distinto del correspondiente al estado cristalino y puede favorecer la aparición del estado superconductor.⁷⁹

Por otra parte, las técnicas de crecimiento epitaxial de láminas delgadas sobre soportes adecuados, ampliamente desarrolladas para circuitos y componentes electrónicos con

⁷⁹ Los superconductores amorfos se caracterizan por sus grandes valores de B_{c2} que son más notables por los bajos valores de T_c asociados. Los reducidos recorridos libres medios, l < 1 nm, hacen que sean materiales en el *límite sucio* con valores de ξ muy pequeños (de ahí los altos valores de B_{c2}) y que sean *superconductores tipo II*. Para materiales amorfos de elementos que no son de transición, B_{c2} está en el rango de 2 T a 5 T y para los de transición entre 10 T y 40 T. A pesar de los altos valores de B_{c2} , las corrientes críticas son menores que en estado cristalino y más sensibles a los campos magnéticos externos, lo que se debería a que a la escala de ξ son materiales muy homogéneos e isótropos (*i.e.*, no hay centros de anclaje). Sin embargo, pueden tener interés en aplicaciones en que estén sometidos a irradiación por que son muy tolerantes a altas dosis. [Tsuei (1992)].

materiales semiconductores, se han trasladado y optimizado para materiales superconductores con la vista puesta en el desarrollo de sus aplicaciones tanto electrónicas como de potencia.

Tecnológicamente es posible obtener en forma de láminas delgadas la mayoría de los materiales masivos que se hacen superconductores, pero además se pueden introducir texturados y alineamientos de los granos en materiales policristalinos o estabilizar otras fases cristalográficas que no están presentes en los materiales masivos y encontrar superconductividad en algunas de ellas.

D) <u>El crecimiento epitaxial de hetero-estructuras nanométricas</u>.

Actualmente, una de las tendencias de la nanotecnología es la fabricación de materiales compuestos estructurados a escala nanométrica que combinen comportamientos metálicos, semiconductores o aislantes, de forma que se consigan propiedades distintas de las de partida. Así, por crecimiento epitaxial, se han fabricado superredes tridimensionales de materiales semiconductores que se hacen superconductoras [Fogel *et al* (2002) y (2006)] pero sólo en las interfases, dando un elevado carácter bidimensional.

Igual comportamiento superconductor se ha observado en la interfase de bi-capas nanométricas de óxidos de cobre metálicos y aislantes que no lo son independientemente [Gozar *et al* (2008)]. Además, se ha sugerido [Berg *et al* (2008)] que la fabricación de interfases entre materiales con alta movilidad electrónica y otros con intensa atracción electrónica y baja T_c , por efecto de las fluctuaciones o de otros efectos, daría la posibilidad de alcanzar mayores valores de T_c .

E) *La irradiación de los materiales*.

La irradiación con distintas partículas neutras o cargadas, que induce distorsiones y daños en la red cristalográfica de los materiales y que, generalmente, en los superconductores reduce T_c también puede conducir al establecimiento de superconductividad. Su acción, igualmente, puede suprimir el orden magnético u otros efectos competitivos que sean más sensibles al daño por radiación y posibilitar la aparición del *estado superconductor*. Así sucede en el Pd metálico, la irradiación suprime las fluctuaciones de espín y el sistema se hace superconductor a 3,2 K.

F) La inducción de superconductividad por proximidad.

El *efecto proximidad*, que se conoce desde principios de los años sesenta, establece que en determinadas condiciones puede inducirse superconductividad en un material que no lo es por si mismo, cuando esta íntimamente unido a otro en estado superconductor. Por ejemplo, en láminas delgada con dos capas de un metal normal y otro superconductor (como puede ser Cu y Nb), el conjunto puede presentar superconductividad.

La transferencia por efecto túnel de pares de electrones acoplados del superconductor al conductor normal permitiría que éstos se difundan y propaguen como tales dando lugar a *superconductividad inducida por proximidad* y su efectividad dependerá, además de la temperatura, de la calidad de la superficie de contacto y del espesor de la lámina de metal normal.⁸⁰

Elementos químicos simples superconductores

Una respuesta a la vieja pregunta de si todos los metales elementales se harán superconductores a temperaturas suficientemente bajas como consecuencia de la inestabilidad del mar de Fermi que forman los electrones de conducción ante interacciones atractivas puede hallarse en la **Tabla II**. En ella, sobre la base del Sistema Periódico de los elementos químicos se han indicado los que en estado puro y a 0 K presentan ordenamiento magnético y los que son superconductores. Además se señalan aquellos elementos que bajo presión, en forma de láminas delgadas o en otras condiciones también tienen un estado fundamental con ordenamiento superconductor.

Tabla II Sistema Periódico de los elementos indicando los que se ordenan magnéticamente (cuadros con diagonal) o se hacen superconductores: en negro sobre fondo gris a presión ambiente y en blanco sobre fondo gris a altas presiones, en forma de láminas delgadas o en otras condiciones [Hein (1992), Gevalle y Hulm (1992), Buzea y Robbie (2005) y otros].

1 H	IIA											IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	2 He
3	4											5	6	7	8	9	10
Li	Be											B	С	Ν	0	F	Ne
11	12											13	14	15	16	17	18
Na	Mg	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB		VIIIB		IB	IIB	Al	Si	Р	S	Cl	Ar
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	<i>C</i> ο	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Те	Ι	Xe
55		57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba		Hf	Та	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Ро	At	Rn
87	88	89-103	104	105	106	107	108	109	110	111							
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg							

57 La	58 Ce	⁵⁹ Pr	60 Nd	Pm ⁶¹	⁶² Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Excluyendo los elementos transuránicos, de los 92 primeros elementos "*naturales*" del sistema periódico, 57 se hacen superconductores en condiciones adecuadas de fabricación, presión y temperatura, así como uno de los restantes elementos "*artificiales*" el Am, aunque muchos de ellos, por las obvias dificultades de obtención y de estabilidad nuclear, no hayan

⁸⁰ Entre otros materiales se ha observado en moléculas de DNA depositadas sobre láminas de Re y con contactos carbono - Re [Kasumov et al (2001)].

sido investigados todavía.

Los valores de T_c que se han observado a presión ambiente varían desde 0,3 mK (Rh) hasta 9,2 K (Nb) y muchos de ellos son materiales *tipo I*. A alta presión ocho elementos puros Li, P, S, Ca, V, Sc, Y y La alcanzan valores entre 15 y 25 K. Sin embargo, no se ha detectado superconductividad en los metales diamagnéticos Au, Cu y Ag, que a temperatura ambiente son los mejores conductores eléctricos, ni en los gases nobles He, Ne, Ar, Xr, Xe y Rn. Tampoco se ha encontrado superconductividad en los metales del Cr, en láminas, y del Fe, a altas presiones, ni en la mayoría de los lantánidos con momentos magnéticos localizados no nulos, salvo en el Ce y Eu bajo presión.⁸¹

Por las similitudes en sus comportamientos, Matthias (1955) consideró el estudio de los metales y aleaciones según las características de sus bandas de conducción y ese mismo criterio se ha seguido considerando tres grupos: (i) Los elementos metálicos o no metálicos que pueden formar *bandas-s* o *bandas-s-p*. (ii) Los metales de transición (*bandas-s-d*). (iii) Los metales de tierras raras y actínidos (*bandas-s-f*).

(i) <u>Elementos metálicos o no metálicos que pueden formar bandas-s o bandas-s-p</u>.

Este conjunto lo forman 51 elementos "naturales" del Sistema Periódico cuyos electrones exteriores o de valencia ocupan subniveles -s o -p y tienen completas todas las capas electrónicas internas. De este modo, aquí se incluyen metales propiamente dichos y metaloides o semiconductores intrínsecos, que en las condiciones apropiadas pueden presentar fases metálicas (conductoras) con *bandas-s o bandas-s-p*.

Entre los elementos con *bandas–s* o *bandas-s-p*, 11 son metales simples que en muestras masivas y en condiciones normales se hacen superconductores (ver **Tabla III**) y cuyas temperaturas críticas varían entre 0,4 mK (Li) y 7,2 K (Pb). Además, a altas presiones o procesados en forma de láminas delgadas, nanotubos o en estado amorfo, 19 elementos más de este grupo se hacen superconductores.

El número de coordinación y la densidad de estos materiales basados en elementos químicos simples se puede incrementar ya sea congelando fases metaestables de mayor coordinación, propias de altas temperaturas, o aplicando altas presiones. Cuando esto sucede, las fases colapsadas pueden ser superconductoras y si ya lo eran, en muchos casos, aumentan sus valores de T_c . Un caso paradigmático es el Sn que en su fase gris es un semi-metal de baja coordinación (4, estructura de diamante) y no es superconductor, mientras que cuando se congela la fase estable a temperatura ambiente Sn-blanco aumenta su coordinación a 4 + 2 y

⁸¹ En los sistemas con momentos magnéticos localizados en los átomos, éstos provienen de los espines desapareados de capas parcialmente llenas con electrones 3d, 4d o 5d de los elementos de las series transición o de las capas 4f o 5f de los lantánidos y actínidos.

sí lo es con $T_c = 3,72$ K.

Tabla III Temperaturas críticas, T_c , y campos críticos, $H_c(0)$, de algunos metales puros con bandas de conducción -s o -s-p que son superconductores a presión atmosférica [Hein (1992), Wijngaarden y Griessen (1992), Buzea y Robbie (2005) y otros].

Bandas s o s-p	Li	Be	Zn	Cd	Hg(α)	Al	Ga	In	Tl	Sn	Pb
<i>T</i> _c [K]	0,0004	0,026	0,85	0,56	4,15	1,19	1,09	3,41	2,39	3,72	7,18
$H_{\rm c}$ [kA/m]	-	-	4,25	2,40	33,0	7,92	4,08	22,6	14,3	24,3	64,2

Elementos del Sistema Periódico con electrones de valencia s o s-p que se hacen superconductores con los valores de T_c y presiones o condiciones que se indican: (#) en forma láminas delgadas, (†) en forma de nanotubos.

	Bandas s o s-	p	Li	Cs	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	В	Al	Ga	In	С	
	T _c o T _{c,max} [K]	20 1	,66	10	4,2	25	4	5	11,2	3,6	8,6	4,2	2 15	
	<i>P</i> [GPa]		48	8	#	#	161	50	20	250	#	#	#	Ť	
Ba	endas s o s-p	Si	Ge	Sn	Р	As	Sb	Bi	C) (5	Se	Te	Br	Ι
	T _{c,max} [K]	8,2	5,4	5,3	18	2,7	3,6	8,7	0,	6 1	7	7	7,4	1,4	1,2
	<i>P</i> [GPa]	15	11,5	11,3	30	24	8,5	9	12	0 1	50	13	35	150	25

Casi todas las fases de alta presión son inestables y los elementos masivos vuelven a su estado normal al suprimirla, pero en algunos casos pueden estabilizarse en forma de láminas delgadas depositadas a baja temperatura. En general, estas láminas presentan valores de T_c superiores a los que se obtienen en los respectivos materiales masivos.

El hidrógeno, como elemento con Z = 1, ha centrado mucha atención por la predicción de que a altas presiones (400 GPa) alcanzaría una fase sólida, monoatómica, metálica y muy densa que sería superconductora con valores de T_c muy elevados [Ashcroft (1968)], pero hasta ahora no se ha podido verificar experimentalmente.

Los metales alcalinos, <u>grupo IA</u>, tienen una estructura cúbica centrada en el cuerpo (*bcc*) y sólo el Li con $T_c = 0,4$ mK es superconductor a presión normal y el Cs [Buzea y Robbie (2005)] a altas presiones. El Li a 48 GPa alcanza $T_c = 20$ K y el Cs a 8 GPa, 1,66 K. Hay predicciones de que el Na debería hacerse superconductor al aumentar la presión pero no se ha observado hasta la fecha.

Entre los metales alcalinotérreos, <u>grupo IIA</u>, el Be se hace superconductor a presión ambiente con $T_c = 26$ mK, pero alcanza valores de 9,95 K cuando se deposita como láminas delgadas. El Mg, Ca, Sr y Ba, en forma de láminas delgadas, también son superconductores con valores de T_c entre 3,6 K y 4,2 K [Hein (1992)]. Además, los elementos más pesados (Ca, Sr y Ba) se hacen superconductores bajo presión alcanzando el valor récord de los elementos puros con T_c = 25 K a 161 GPa en el Ca [Yabuuchi *et al* (2006)]. Tanto el Ca como el Sr tienen una pendiente, $\partial T_c / \partial P$, positiva mientras que es negativa en el Ba lo que se explica por la hibridación de la *banda 5d* con la *banda–s* de conducción.

En el <u>grupo IB</u> del sistema periódico, el Cu, Ag y Au son metales diamagnéticos que tienen una configuración electrónica $(n-1)d^{10}ns^1$ y cristalizan en la red cúbica centrada en las caras (*fcc*). El electrón más externo se deslocaliza fácilmente en todos ellos y son los tres mejores conductores eléctricos y térmicos. El fuerte y denso empaquetamiento de la red *fcc* hace que el acoplamiento electrón-fonón esté muy debilitado y prevenga la aparición de superconductividad.⁸²

Todos los metales del <u>grupo IIB</u> (Zn, Cd y Hg) son superconductores a presión atmosférica y lo mismo sucede con los metales polivalentes de los <u>grupos IIIA</u> y <u>IVA</u> (Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb y Bi), salvo el Bi que es un semimetal y no lo es en condiciones normales. En ellos $T_c(P)$ disminuye al aumentar *P* con valores de $\partial T_c/\partial P$ similares.

El Bi es un ejemplo típico de un elemento puro que en condiciones normales no presenta superconductividad, pero que puede inducirse de muy distintas formas. La aplicación de presión produce una transición estructural a una fase de simetría *fcc* alcanzando $T_c = 8,7$ K a 9 GPa y decreciendo a presiones superiores. Igualmente, formando láminas delgadas, depositadas sobre otras muy delgadas de Ni, alcanza $T_c = 4$ K.

Tanto con el Bi como con el Ga pueden fabricarse láminas delgadas amorfas que son superconductoras a presión normal [Tsuei (1992)] con valores de $T_c = 6,2$ K y de 8,6 K, respectivamente, que son superiores a los de los correspondientes en estado cristalino ($T_c = 1,08$ K en el Ga y 0 en el Bi). A pesar de que en estado amorfo no existe orden cristalino de largo alcance, y amén de otras diferencias, no parece que el origen de la superconductividad pueda ser diferente y están caracterizados por un acoplamiento fuerte electrón-fonón.

Los semimetales B, Si, Ge, As, Sb y Te, que no son superconductores a presión normal, cuando se comprimen presentan diferentes transiciones estructurales y algunas de ellas si que lo son. En el Si, As y Te, $T_c(P)$ aumenta con *P* hasta alcanzar un valor de saturación a partir del cual disminuye. En el Se tras hacerse superconductor $T_c(P)$ disminuye y en el B crece siempre, $\partial T_c/\partial P > 0$, alcanzando 11,2 K a 250 GPa.

Entre compuestos con sólo carbono, la posibilidad de encontrar estado superconductor en nanotubos fue predicha por Benedict *et al* (1995), considerando la intensidad de sus interacciones electrón-fonón y asignándole valores de T_c inversamente proporcionales a su diámetro y fue verificada experimentalmente con valores de $T_c = 0,55$ K en nanotubos de pared simple [Kociak *et al* (2001)] y de 15 K en nanotubos de 0,4 nm de diámetro encapsulados en zeolitas [Tang *et al* (2001)].

⁸² Esto no quiere decir que los metales elementales con estructura *fcc* no puedan ser superconductores, de hecho el Pb, Th, Al, Ir y Rh tienen esta estructura cristalográfica y lo son.

Se ha encontrado superconductividad en diamantes dopados con B [Ekimov *et al* (2004)]. Los átomos de B reemplazan con relativa facilidad los de C en la densa red del diamante y, al tener un electrón menos, dopan con huecos un estrecho nivel aceptor próximo a la banda de valencia. Para concentraciones de B superiores al 0,2% (10^{21} átomos por cm³), los diamantes se hacen conductores metálicos y para 2% al 4% de B se hacen *superconductores tipo II* con valores de $T_c \approx 4$ K a 10 GPa y $B_{c2}(0) > 3,5$ T en muestras masivas y de T_c hasta 11 K en láminas delgadas [Ishizaka et al (2007)]. Este resultado sugiere que los semiconductores Si y Ge, que tienen la misma red cristalográfica de *diamante* y enlaces sp^3 , también podrán hacerse superconductores bajo apropiadas condiciones de dopado.

El fósforo-negro (ortorrómbico), que es la fase más estable a temperatura ambiente, es un material aislante que se hace superconductor bajo presión [Wittig y Matthias (1968)] con valores de T_c que dependen de la trayectoria en el diagrama *T-P*. Cuando al P-negro se le aplica presión a bajas temperaturas se hace metálico con una estructura cúbica simple (*cs*) alcanzando valores de T_c hasta de 10,5 K. Si se emplea el mismo proceso con el P-rojo, T_c alcanza 13 K con el inicio de la transición a 18 K a 30 GPa.

En los primeros experimentos con azufre bajo presión (1978) se alcanzaron valores de $T_c = 9,8$ K y más recientemente 17 K a 160 GPa [Struzhkin *et al* (1997)]. Este resultado en el S contrasta con la derivada $\partial T_c/\partial P$ negativa a presiones más bajas para Se y Te, que son del mismo <u>grupo VIA</u>.

Las moléculas diatómicas del oxígeno a bajas temperaturas exhiben características paramagnéticas y no se esperaría que el O₂ sólido se hiciera superconductor, pero a 95 GPa el sólido molecular O₂ se hace metálico acompañado por una transición de fase y alrededor de 100 GPa se hace superconductor con $T_c = 0.6$ K [Shimizu *et al* (1998)].

A altas presiones los halógenos Br y I tienen un comportamiento similar y se hacen superconductores. El bromo a temperaturas adecuadas forma un sólido molecular con unidades Br₂ que es un aislante eléctrico. Al aumentar la presión primero se hace metálico, a 80 GPa se rompen las moléculas dando lugar a una fase monoatómica y metálica que a partir de 90 GPa se hace superconductora alcanzando $T_c = 1,64$ K a 150 GPa [Amaya *et al* (1998)]. Lo mismo sucede con el iodo, alcanzando $T_c = 1,2$ K a 25 GPa. Sería lógico esperar que un aumento de presión en los elementos halógenos restantes (F y Cl) condujeran, al menos, a un comportamiento metálico pero no se ha observado.

Al aplicar altas presiones, se ha conseguido transformar N_2 sólido en semiconductor pero no se ha obtenido un estado metálico. Igualmente, en los gases nobles a altas presiones se ha detectado la transformación del Xe en un conductor metálico que no es superconductor.

En general, los metales elementales con *bandas-s* o *bandas-s-p* son *superconductores tipo I* y se describen adecuadamente con la *teoría BCS*. En ellos, T_c es una función monótona creciente del cociente N_e/at que toma valores entre 2 y 4 y es proporcional a $N(E_F)$. Las predicciones de la *teoría BCS* y las *reglas de Matthias* coinciden en que todos estos metales deberían hacerse superconductores en condiciones normales con valores de T_c muy bajos para aquellos con N_e/at entre 1 y 2. Las predicciones teóricas para los metales Mg, Li, Ba, Ca, Au dan valores de $T_c \sim 100 \ \mu\text{K}$ a presión ambiente y se cumplen en el Li, $T_c = 400 \ \mu\text{K}$. Sin embargo, con las técnicas de ultra bajas temperaturas que, actualmente, permiten alcanzar 10 μK no se ha detectado superconductividad en el resto porque, quizás, las predicciones teóricas sobreestiman T_c y hay indicaciones [Hein (1992)] de que habría que bajar hasta temperaturas inalcanzables de 0,001 μK .

(ii) Metales elementales de transición (bandas-s-d)

Los metales de transición tienen puntos de fusión más altos que aquellos con *bandas* – s o *bandas-s-p* y es más difícil la obtención de materiales con alta pureza, precisando de técnicas metalúrgicas más elaboradas que fueron accesibles después de la Segunda Guerra Mundial y son el motivo tanto de su desarrollo posterior como de las incertidumbres en los valores de T_c que pueden encontrarse en la literatura científica.

Tabla IV Valores de T_c y de $H_c(0)$ de los metales de transición puros (bandas de conducción s-d) que se hacen superconductores a presión atmosférica [Hein (1992) y Buzea y Robbie (2005)] ordenados por su número atómico.

Bandas s-d	Ti	V	Zr	Nb	Мо	Tc	Ru
<i>T</i> _c [K]	0,40	5,40	0,61	9,5	0,92	7,70	0,49
$H_{\rm c}$ [kA/m]	4,46	112	3,74	164,	7,64	112	3,9
Bandas s-d	Rh	Hf	Та	W	Re	Os	Ir
<i>T</i> _c [K]	0,0003	0,13	4,47	0,015	1,7	0,66	0,11
$H_{\rm c}$ [kA/m]	0,005	-	66,1	0,10	15,9	5,25	1,27

Metales de transición que se hacen superconductores bajo presión o con otros tratamientos: (#) en forma de láminas delgadas, (†) tras irradiación, (‡) polvo compactado con $\approx 2 \ \mu m$ de tamaño de grano [Buzea y Robbie (2005) y Debessai et al (2008)].

Bandas s-d	Ti	Zr	Hf	V	Nb	W	Cr	Fe	Pd	Pt	Sc	Y
T _c - T _{c,max} [K]	3,4	11	8,6	17,2	9,9	5,5	3	2	3,2	~0,002	19,6	20
<i>P</i> [GPa]	56	30	62	120	10	#	#	21	ţ	‡	107	115

Entre los metales de transición, 14 son superconductores a presión atmosférica (ver **Tabla IV**), 3 más lo hacen a alta presión y otros 2 en forma de láminas delgadas o por irradiación. Los valores de T_c en muestras masivas varían desde 0,3 mK en el Rh a 9,5 K en el Nb, que es el valor record para un metal elemental a presión normal. Además, salvo Nb, V y Tc, todos ellos son *superconductores tipo I* [Hein (1992)].

Los elementos trivalentes Sc e Y, que comparten una estructura hexagonal compacta (*hc*) y configuraciones electrónicas $3d^{1}4s^{2}$ y $4d^{1}5s^{2}$, no son superconductores en condiciones normales por encima de 6 mK, pero al aplicar presión realizan distintas transiciones de fase

estructurales que tienen $\partial T_c/\partial P > 0$ y se hacen superconductores con un valor máximo de 20 K a 115 GPa en el Y [Hamlin *et al* (2006) y Debessai *et al* (2008)], siendo uno de los elementos puros que alcanzan mayores valores de T_c .

Los metales V, Nb y Ta tienen la misma estructura cristalográfica (*bcc*) por lo que los distintos valores de T_c se deberían solamente a cambios en $N(E_F)$. $T_c(P)$ es casi constante hasta 70 GPa en el Nb y hasta 45 GPa en el Ta, decreciendo a valores mayores, mientras que en el V hay un aumento progresivo, alcanzando 17,2 K a 120 GPa, que es uno de los valores de T_c más elevados en metales elementales. El Zr metálico tiene dos fases superconductoras una con simetría *hc* y $T_c = 0,61$ K a presión normal y otra *fcc* que alcanza 11 K a 30 GPa.

Los altos valores de $N(E_{\rm F})$ y el espectro fonónico augurarían para el Pd un fuerte acoplo electrón-fonón y valores de $T_{\rm c}$ razonablemente altos, pero no se ordena por encima de 1,7 mK debido a las fluctuaciones de espín. Sin embargo, introduciendo desorden en la red cristalográfica por irradiación a baja temperatura con iones He⁺ de láminas delgadas de 40 nm se hacen superconductores con valores de $T_{\rm c} = 3,2$ K próximos a las predicciones.

La ausencia de superconductividad en los metales puros Fe, Co y Ni del <u>grupo VIIIB</u>, que se ordenan FM a 1043 K, 1400 K y 631 K, respectivamente, y cuyas propiedades magnéticas están gobernadas por los electrones de conducción (*magnetismo itinerante*), hace interesantes los resultados encontrados en el Fe a altas presiones.⁸³ En su fase *bcc*, el Fe es fuertemente ferromagnético y no se hace superconductor. A presiones superiores a 10 GPa adopta una estructura *hc*, que se cree que no es magnética, en la que Wohlfarth (1979) predijo la aparición de superconductividad. Shimizu *et al* (2001) confirmaron esta predicción observando una variación $T_c(P)$ en forma de campana, que no se ha podido explicar, cuyo máximo $T_c = 2$ K se alcanza a 21 GPa.

El Cr metálico en condiciones normales posee simetría *bcc*, se ordena AFM y no es superconductor pero en láminas delgadas epitaxiales crecidas entre otras de Au formando sándwiches tiene estructura *fcc* presentan $T_c = 3 \text{ K.}^{84}$ Otros metales como el W, Re y Mo en forma de láminas delgadas alcanzan valores de T_c muy superiores a los observados en muestras masivas, obteniendo 3 K, 7 K y 5 K, respectivamente.

Una de las regularidades de los metales y aleaciones de las series 3*d*, 4*d*, o 5*d* es el comportamiento universal de la variación de T_c en función de N_e/at (*reglas de Mathias*) que es aproximadamente simétrico alrededor de un mínimo agudo que corresponde a bandas semillenas (entre Mo y Nb). Así, en aleaciones de Ti, T_c aumenta al añadirle cualquier metal de transición que se sitúe a su derecha en el sistema periódico. En las aleaciones de Nb, T_c

⁸³ El comportamiento del hierro a altas presiones tienen un gran interés en Geofísica por su abundancia en el núcleo terrestre en el que está sometido a condiciones extremas de presión y temperatura.

⁸⁴ En forma de láminas delgadas crecidas a temperaturas criogénicas, el Cr se hace superconductor con $T_c = 4,2$ K [Hein (1992)].

aumenta al añadirle Ti , Zr o Hf, elementos a su izquierda ,y disminuye con Mo, Ta, W, que están a su derecha. En las de Zr, T_c aumenta hasta 11 K al añadir el 14% de Rh o el 88% de Nb ya que ambas tienen el mismo valor de $N_{e}/at = 4,7$.

El estudio sistemático de láminas delgadas⁸⁵ de metales elementales y de aleaciones binarias con *bandas-4d* o *bandas-5d* en estado amorfo [Collver y Hammod (1973)], reveló que muchos siguen siendo superconductores pero que cambia la regla de Matthias observada para los materiales cristalinos de forma que la variación de T_c con N_e/at presenta un fuerte pico bastante simétrico centrado en el valor 6,4, pero no parece que haya una curva universal.

Otra diferencia notable entre elementos de transición cristalinos y amorfos es que, para analizar los primeros, la *teoría BCS* necesita refinamientos por acoplamiento fuerte, mientras que en los amorfos es suficiente un acoplamiento débil. Este comportamiento es opuesto al observado en metales con *bandas-s* o *bandas-s-p* y por ello no se puede afirmar que el desorden estructural por si solo pueda intensificar o debilitar el acoplamiento electrón- fonón.

Tabla V Valores de T_c y de $H_c(0)$ de los metales lantánidos o actínidos (i.e., con bandas de conducción s-f) que se hacen superconductores a presión atmosférica [Hein (1992)].

Bandas s-f	La(a)	La(β)	Lu	Th	Pa	U(β)	Am
<i>T</i> _c [K]	4,8	6,06	0,1	1,38	1,4	1,3	0,79
$H_{\rm c}$ [kA/m]	63,8	87,7	-	12,7	-	-	79,6

Comportamiento de los elementos lantánidos o actínidos superconductores a alta presión [Buzea y Robbie (2005) y Wijngaarden y Griessen (1992) y otros]

Bandas s-f	La(β)	Ce	Eu	Lu	U(α)	Am
T _{c,max} [K]	13	1,75	2,8	12,4	2,4	2,2
<i>P</i> [GPa]	20	1,2	142	174	1,2	6

(iii) Metales elementales lantánidos y actínidos (bandas-s-f).

De los 28 elementos de estos dos grupos (11 son artificiales), seis (La, Lu, Th, Pa, U y Am) son superconductores a presión atmosférica con valores de T_c entre 0,1 K para el Lu y 6,1 K en La(β) mientras que el Ce y Eu lo son a altas presiones, como puede verse en la **Tabla V.**

En estado metálico, los electrones de las capas 5d y 6s de las RE se deslocalizan formando la banda de conducción mientras que los 4f están apantallados. Cuando los electrones 4f están muy localizados y la *banda-f* sin completar, las interacciones electrónicas indirectas tipo RKKY dan lugar a ordenamientos magnéticos, que predominantemente son

⁸⁵ Mediante evaporación por bombardeo de electrones, en vacío, a 4,2 K y sobre sustratos de zafiro (Al₂O₃) se han obtenido láminas delgadas amorfas de muchos de los metales de transición.

FM, con temperaturas Θ_c o Θ_N que varían entre 0,05 K en Pr y 293 K en Gd. Esta interacción magnética, que sucede para todas las RE salvo para La, Yb y Lu, inhibe la aparición de superconductividad en todas ellas.

Cuando los electrones 4*f* son itinerantes o la *banda-f* está completa puede aparecer superconductividad como sucede en el La y el Lu. El metal La tiene dos fases superconductoras a presión ambiente, una con estructura *hc* (fase α) y $T_c = 4,8$ K y otra *fcc* (fase β) con $T_c = 6$ K y una complicada dependencia de $T_c(P)$ con distintas transiciones de fase estructurales que alcanzan el valor máximo $T_c = 13$ K, entre 15 y 27 GPa. En el Lu $T_c(P)$ aumenta con la presión alcanzando 12,4 K a 174 GPa [Debessai *et al* (2008)].

En el Ce la presión inhibe el ordenamiento magnético y lo suprime por encima de 2 GPa apareciendo superconductividad. Lo mismo sucede con el Eu que con la presión pierde su ordenamiento AFM y se ordena con T_c = 2,8 K a 142 GPa. Para los metales elementales RE se puede esperar que la compresión vaciará las capas electrónicas *-f*, transfiriendo los electrones a las bandas *-s*, *-p* o *-d* favoreciendo la destrucción del orden magnético y la aparición de superconductividad.

Las dificultades de obtención y estabilidad de la mayoría de los metales actínidos hace que no se conozcan muchas de sus propiedades físicas a bajas temperaturas. El Th, Pa, U(β) y Am son superconductotes a presión normal con T_c entre 0,8 K y 1,4 K y sólo en el Am se ha observado un incremento de T_c con la presión.

Las propiedades superconductoras de los metales con *bandas-f* presentan características diferenciales. Por ejemplo, de las dos fases estables del La sólo la β es muy sensible a la presión y T_c aumenta hasta 13 K a 17,5 MPa. Sin embargo, a pesar de estas peculiaridades, se considera que la presencia de superconductividad puede entenderse con las mismas bases que para los metales con *bandas s-d*.

Compuestos binarios superconductores

Hay un gran número de soluciones sólidas y de fases intermetálicas binarias que son superconductoras. La formación de soluciones sólidas depende de tres factores: estructurales (similitud o diferencias de las redes cristalográficas de los elementos puros), dimensionales (relación entre los radios atómicos de los elementos que la forman) y químicos (diferencias de las afinidades electrónicas). Cuando no se dan, se forman compuestos intermetálicos que pueden ser muy complejos y con muchos átomos por celda unidad.

Para metales elementales de transición, la secuencia de formación de fases binarias conforme se llenan las capas electrónica *s*-*d* incluye los sistemas intermetálicos de fórmula genérica: A₃B (*superconductores A15*); A₂B (*fases de Laves*), AB (*superconductores AB*), AB₃ y AB₅, que tienden a ser ordenadas con composiciones fijas. Además, hay muchas fases intermedias pseudo-binarias con soluciones sólidas que dan un amplio rango de variaciones.

Una segunda regla de Matthias, introducida para el estudio de sistemas binarios y pseudo-binarios, establece que los compuestos con alta simetría (fases cúbicas) tienen valores de T_c más elevados. Esto puede atribuirse al hecho de que las fases con menor simetría eliminan una parte de la superficie de Fermi y consecuentemente bajan $N(E_F)$. Esta regla, no obstante, no es aplicable a materiales en los que la superconductividad esté dominada por el reblandecimiento de fonones o por otros mecanismos.

Soluciones sólidas.

Sólo hay unas pocas aleaciones binarias de elementos polivalentes que sean soluciones sólidas y superconductoras, entre las que destacan; Pb-Bi, Pb-In y Pb-Tl. En esta última T_c aumenta hasta 9 K, que establece el límite empírico para metales elementales y compuestos binarios de esta serie. Por el contrario, hay un gran número de aleaciones que forman soluciones sólidas con elementos de transición. La solubilidad de algunas es completa tanto en estado líquido como en sólido, como por ejemplo en Nb-Ta y Ti-Zr, mientras que en otras es parcial como en el Ti-Mo o Mo-Rh y pueden aparecer compuestos intermetálicos.

Entre las aleaciones binarias que son soluciones sólidas se han observado tres tipos de comportamientos:

- Que al añadir elementos aleantes con T_c inferior, este valor disminuya en la aleación de forma lineal o cuasi-lineal, como sucede en los sistemas Nb-W, Nb-Ta, V-Mo, Ta-W...
- II) Que los valores de T_c de la solución, para unas concentraciones determinadas, alcancen valores menores que los elementos puros, como sucede en el Nb-Mo.
- III) Que los valores de T_c excedan los de los componentes, como pasa con aleaciones de Ti, Zr o Hf con Mo o W, en las de V, Nb o Hf con Tc o Re y en las de Nb con Zr o Ti.

Aleaciones	$T_{\rm c}({ m K})$	$H_{c2}(MA/m)$	Aleaciones	$T_{\rm c}({\rm K})$	$H_{c2}(MA/m)$
Nb puro	9,46	1,6	Nb _{0,3} Ti _{0,7}	7	8,8
V puro	5,4	1,0	Nb _{0,4} Ti _{0,6}	8,4	9,7
Pb-Bi	≤8,8	-	Nb _{0,67} Ti _{0,33}	10,8	6,6
Nb-Zr	≤ 10,8		Nb _{0,75} Ti _{0,25}	11	6,1

Tabla VI Temperaturas críticas, T_c , y campos críticos superiores, $H_{c2}(0)$, de elementos metálicos puros y de aleaciones binarias de SBT.

A partir de 1954, utilizando Nb y optimizando empíricamente sus propiedades de transporte eléctrico se fabricaron los primeros hilos superconductores para la construcción de bobinas para uso en laboratorio. A partir de 1961, tras conocer el comportamiento de los superconductores *tipo II* la investigación se centró en los procesos para producir anclajes suficientemente intensos en la red de vórtices. Esto permitió, entre otros, el desarrollo de hilos de las aleaciones dúctiles Nb-Zr y de Nb-Ti, posibilitando la construcción de bobinas superconductoras de 4 a 10 T y el desarrollo de la primeras aplicaciones. Desde entonces, va a cumplirse medio siglo de la posibilidad de adquirir comercialmente hilos superconductores convencionales de Nb-Ti (ver **Tabla VI**).

Las aleaciones Nb-Ti, con 46% al 50% de Ti en peso, son los materiales superconductores comercialmente dominantes y los más utilizados las actuales bobinas y aplicaciones. Aunque los valores de $T_c \sim 9,3$ K y de $B_{c2}(4,2 \text{ K}) \sim 11$ T y $B_{c2}(2 \text{ K}) \sim 14$ T son moderados, se pueden alcanzar elevados valores de $J_c(4,2 \text{ K}) \sim 3 \times 10^9$ A/m² bajo campos de 5 T, a la vez que mantienen una buena resistencia mecánica y ductilidad.

En la instalación Large Hadron Collider (CERN- Ginebra), actualmente en pruebas, se ha utilizado una aleación pseudo-ternaria, Nb-Ti-Ta, que a 1,8 K aumenta B_{c2} hasta 15,5 T. El anclaje necesario para alcanzar estos valores de J_c se obtiene con un tratamiento térmico del hilo durante su procesado que produce un fino precipitado de partículas de α -Ti de 1 nm de espesor. Por otro lado, los hilos comerciales son multifilamento con filamentos de Nb-Ti entre 5 y 50 µm de diámetro dispersos en una matriz de cobre que les confiere la estabilidad térmica necesaria.⁸⁶

⁸⁶ El estado superconductor conduce muy mal el calor y para poder estabilizar los hilos conductores durante su operación hay que evitar la aparición de puntos calientes cuya presencia puede provocar la transición brusca de todo el hilo al estado normal (*quench*) que a menudo es catastrófica para su integridad. Por ello los hilos conductores son materiales compuestos del superconductor y otro material buen conductor eléctrico y térmico como es el cobre.

Superconductores A15.

Los compuestos más importantes de esta *familia A15*, de fórmula característica A_3B donde A es siempre un metal de transición mientras que B puede serlo o no, comparten una estructura cúbica del tipo del Cr₃Si (llamada A15) que pertenece al grupo espacial *Pm3n* [Flükiguer (1992)].

En los compuestos estequiométricos los átomos A y B ocupan dos sitios distintos en la red. Los B ocupan los vértices y el centro de la celda cúbica elemental mientras que dos átomos A se sitúan en las caras del cubo formando tres familias de cadenas ortogonales en las direcciones cristalográficas <100> de forma que la distancia más corta entre átomos A es a/2, siendo a el parámetro de red de la celda cúbica elemental. En los compuestos Nb₃Sn y V₃Si aparece una inestabilidad estructural y a bajas temperaturas realizan una transición (martensítica) a una fase tetragonal.

Su interés comenzó con el descubrimiento del V₃Si ($T_c = 17$ K) y Nb₃Sn ($T_c = 18$ K) [Hardy y Hulm (1953)] alcanzando $T_c = 23$ K en láminas delgadas de Nb₃Ge [Gavaler *et al* (1974)]. Hoy en día hay 70 compuestos binarios de la *familia A15* y algunos son inestables, pero pueden estabilizarse por adiciones de un tercer elemento, sin embargo, no se conocen compuestos ternarios reales de esta estructura. En la **Tabla VII** se han recogido las características de alguna de estas aleaciones.

Tabla VII Temperaturas críticas, T_c , y campos críticos superiores, $H_{c2}(0)$, de compuestos binarios de fórmula A_3B (superconductores A15) [Flükiguer (1992)].

Compuesto	<i>T</i> _c (K)	$H_{c2}(MA/m)$	Compuesto	<i>T</i> _c (K)	$H_{c2}(MA/m)$
Nb ₃ Sn	18,1	18,0	Mo ₃ Re	10,25	1,6
Nb ₃ Al	18,7	23,8	V ₃ Si	16,8	18,0
Nb ₃ Ga	20,2	26,0	V ₃ Ga	14,0	18,0
Nb ₃ Ge	22,5	29,0	Nb ₃ Al _{0,7} Ge _{0,3}	20,7	33,0

Compuestos binarios de fórmula AB con estructura de NaCl [Barber et al (1992)].

NbN	15,7	23,8	NbC _{0,3} N _{0,7}	17,8	17,4
NbC	9,0	2,6	MoC	8,3	-
MoN	15,8	-	HfN	8,8	-
ZrN	10.0	-	VN	8,8	-

Las aleaciones intermetálicas V₃Si y Nb₃Sn tienen transiciones martensíticas (de simetría cúbica a tetragonal) a temperaturas, no muy lejanas de T_c , de forma que coinciden la inestabilidad estructural y las óptimas propiedades superconductoras. Los *superconductores* A15 con mayores valores de T_c tienen derivadas $\partial T_c/\partial P$ negativas, mientras que los de baja T_c pueden tener valores positivos o negativos si, respectivamente, se acercan o se alejan de la inestabilidad estructural.

En los *superconductores A15* que contienen Nb como elemento A y metales tri- o tetra-valentes que no son de transición en posiciones B, se alcanzan valores de T_c superiores a 18 K y elevadas intensidades tanto del campo crítico superior ($B_{c2}(0)= 28$ T para el Nb₃Sn) como de la densidad de corriente crítica por lo que tienen un alto interés tecnológico.

Desde el descubrimiento del Nb₃Sn, la mejora de J_c en los años sesenta, y el procesado conjunto con otros materiales metálicos en los setenta, permitió la fabricación de los primeros hilos multifilamento de este material que actualmente son comerciales en grandes longitudes y que sobre los de Nb-Ti tienen la ventaja de poder trabajar a campos magnéticos más intensos. Sin embargo, debido a la extrema fragilidad e intolerancia a pequeñas deformaciones (máximas de ~ 0,3%), de los hilos de Nb₃Sn son difíciles de manipular y las bobinas deben diseñarse por el usuario final a medida (primero bobinando hilos sin reaccionar y luego recociendo el conjunto a temperaturas mayores de 800 °C para producir "in situ" la aleación Nb₃Sn a partir de los elementos presentes en los hilos).

El Nb₃Al, es otro *superconductor A15* que se puede procesar en grandes longitudes y que tiene una mayor tolerancia a la deformación es una posible alternativa para aplicaciones como los grandes bobinados de los reactores de fusión ITER que deben operar a 21 T.

Superconductores AB (Estructura NaCl).

Carbono y nitrógeno combinados con metales de transición de los <u>grupos IVB</u> (Ti, Zr, Hf), <u>VB</u> (V, Nb, Ta) y <u>VIB</u> (Mo, W) producen carburos y nitruros con una estructura cúbica del tipo ClNa que tiene una gran estabilidad química (por ejemplo en el HfN el punto de fusión es 3600 K) y se hacen superconductores con $T_c > 10$ K [Barber *et al* (1992)].

El NbC fue el primer superconductor de esta familia que se conoce desde los años treinta, pero las temperaturas críticas superiores corresponden al NbN con 15,7 K [Aschermann *et al* (1941)] y el récord al NbC_{0,3}N_{0,7} con 17,8 K [Matthias (1953)]. Los materiales de esta familia con mayor T_c se basan en el NbN, con pocas excepciones (ver **Tabla VII**), y como todos ellos son isoestructurales pueden hacerse substituciones continuas respecto a los dos constituyentes. Generalmente, son malos conductores eléctricos en estado normal ya que E_F se encuentra en una *banda-d* fuertemente hibridizada y caracterizada por una $N(E_F)$ relativamente baja de forma que sus altos valores de T_c se deben a la existencia de un fuerte acoplo electrón-fonón como sucede con el Pb.

Los nitruros o carburos a veces reciben el nombre de intermetálicos lo que es inapropiado ya que el tamaño de los átomos metálicos y no metálicos en la red cristalográfica es similar, pero permiten la presencia de un número importante de vacantes en uno o en los dos sitios de la red. Esta tolerancia a las vacantes hace que sean materiales muy resistentes a la destrucción de la superconductividad por la radiación de neutrones.

Los *superconductores AB* presentan, además, inestabilidades estructurales a bajas temperaturas. Por ejemplo, el compuesto estequiométrico NbC es metaestable a temperatura ambiente pero se estabiliza cuando tiene un 20% de vacantes de C. Lo mismo sucede con el NbN que sólo es estable a altas temperaturas y fuera de estequiometría. Esta inestabilidad se debe al reblandecimiento de distintos modos fonónicos y los altos valores de T_c estarían asociados a esa inestabilidad.

Las variaciones de T_c en función de los electrones de valencia, N_c/at , al igual que los superconductores A15 y las aleaciones de elementos de transición, siguen las reglas de Matthias con dos máximos con valores alrededor de $N_c/at = 4,7$ y 6,7 electrones por átomo.

A pesar de los altos valores de T_c y B_{c2} , su interés tecnológico para el desarrollo de hilos conductores es reducido porque sus valores de J_c no son competitivos frente al Nb₃Sn. Sin embargo, con distintas técnicas y con relativa facilidad, pueden prepararse láminas delgadas de 100 nm de espesor que a 4,2 K alcanzan valores de $J_c = 2x10^{10} \text{ A/m}^2$ a campo nulo y $1x10^9 \text{ A/m}^2$ a 20 T. Estas prestaciones no se consiguen en láminas gruesas o en materiales masivos, y su potencial aplicación es en dispositivos electrónicos. Actualmente, detrás de las aleaciones Nb-Ti, el NbN es el SBT más utilizado.

<u>AB₂ (fases de Laves).</u>

Los compuestos fases de Laves (AB₂) tienen tres estructuras cristalográficas tipo con simetrías cúbica, hexagonal y tetragonal. En ellas los átomos A están coordinados tetraédricamente formando enlaces covalente-metálico que dificultan las desviaciones de la estequiometría. Cuando las tierras raras ocupan el sitio A, compiten las interacciones electrónfonón que tienden a formar los *pares de Cooper* y las magnéticas que los rompen. Así, las aleaciones CeCo₂ ($T_c = 1.5$ K) y CeRu₂ ($T_c = 5$ K) son superconductores mientras que el GdRu₂ es magnético.

Sistemas ternarios y cuaternarios superconductores

Sistemas ternarios son aquellos formados por tres elementos y cuyas estructuras son diferentes de las de cualquiera de las combinaciones binarias de sus componentes y un criterio similar se aplicaría para los cuaternarios. De entre los sistemas ternarios, los calcogenuros (*fases de Chevrel*) y boruros fueron los primeros superconductores con estas características y entre los cuaternarios se pueden citar los borocarburos.

Fases de Chevrel

La estructura de los compuestos de fórmula genérica $M_xMo_6X_8$ (donde M es un metal, X= S, Se o Te y x variable) fue establecida por Chevrel *et al* (1971) y poco después Matthias *et al* (1972) detectaron que se hacían superconductores con valores de T_c hasta 15 K para el para PbMo₆S₈ (ver **Tabla VIII**). Inicialmente, los altos valores de B_{c2} fueron su mayor atractivo, pero posteriormente la coexistencia de orden magnético y superconductividad en los

calcogenuros con RE les dio un interés añadido, al que más tarde se sumaron su similitud con los SAT por su corta longitud de coherencia.

Tabla VIII Temperaturas críticas, T_c , y campos críticos superiores, $H_{c2}(0)$, de compuestos ternarios con estructura de fases de Chevrel [Decroux y Seeber (1992)].

Compuesto	T _c (K)	H_{c2} (MA/m)	Compuesto	T _c (K)	H_{c2} (MA/m)
YM06S8	2,3	0,4	Mo ₆ Se ₈	6,3	6,4
LaMo ₆ S ₈	7,0	4,8	LaMo ₆ Se ₈	11,2	35,8
PrMo ₆ S ₈	4,0	-	PrMo ₆ Se ₈	9,2	16,7
PbMo ₆ S ₈	10-15	> 36	PbMo ₆ Se ₈	3,6	3,2
SnM0 ₆ S ₈	10-15	> 36	SnMo ₆ Se ₈	4,8	-

Las *fases de Chevrel* tienen simetría romboédrica a alta temperatura y, en muchos casos, presentan una transición estructural a triclínica al bajarla. Su celda unidad está formada por unidades (cluster) pseudo-cúbicas, Mo_6X_8 donde los átomos calcógenos, X, ocupan los vértices mientras que los de Mo se sitúan en el centro de las caras. El apilamiento de ocho de estas unidades Mo_6X_8 conduce a una celda casi cúbica pero que, tanto en su centro como entre planos adyacentes, deja espacio libre para alojar los elementos metálicos M que transfieren sus electrones de valencia. Cuando éstos tienen radios iónicos grandes se localizan cerca del centro mientras que los de radio pequeño pueden estar muy deslocalizados e incluso admite más de uno por celda unidad.

Las *fases de Chevrel* en las que M es un metal de transición no son compuestos estequiométricos ya que los átomos M pueden ocupar, estadísticamente al azar, las seis posiciones próximas a las uniones Mo-Mo entre distintos cluster. En ellos, su interacción con los electrones de conducción es suficientemente intensa para destruir la superconductividad. Sin embargo, cuando M = RE, los compuestos son estequiométricos y se hacen superconductores aunque las concentraciones de iones magnéticos lleguen al 7% atómico. Este resultado se debería a la existencia de dos subredes; una formada por los clusters de Mo₆X₈ y otra por los átomos de RE. Estos últimos estarían muy separados entre sí para que existiera intercambio magnético directo y si hay interacción es de otro tipo y muy débil, de forma que los momentos magnéticos están desordenados (fase paramagnética) cuando se condensa la fase superconductora.

El *efecto isotópico* demuestra que los modos fonónicos de la unidad Mo₆X₈ son los más importantes para el acoplo electrónico. La misma conclusión se llega en el compuesto pseudo-binario Mo₆S₆I₂, que alcanza un valor elevado de $T_c = 14$ K pero que no contiene metales M y, por lo tanto, están ausentes los modos fonónicos asociados. En primera aproximación, estos compuestos se ajustan a las predicciones de la *teoría BCS* y los valores de T_c dependen de la transferencia de carga de los átomos M a los cluster Mo₆X₈.

Es notable la ausencia de superconductividad en la mayoría de los compuestos en que M es un metal divalente y que los valores más elevados de T_c se alcancen en sulfuros de Pb y de Sn. Esto reflejaría la presencia de inestabilidades cristalográficas como sucede en sulfuros con átomos divalentes M, que presentan una transición estructural que reduce su simetría de romboédrica a triclínica.

En muchas *fases de Chevrel* con RE, se ha observado la coexistencia de ordenamientos magnéticos (generalmente AFM) y superconductividad. Entre ellos, el comportamiento del HoMo₆Se₈ es singular ya que presenta una estructura magnética modulada sinusoidalmente, cuya periodicidad espacial aumenta ligeramente al bajar la temperatura y que estaría inducida por la aparición de superconductividad.

En el, HoMo₆S₈ [Maple y Fisher (1082)] se ha observado superconductividad reentrante de forma que al bajar la temperatura primero se hace superconductor a $T_c = 1,2$ K y luego a 0,69 K (que coincidiría con Θ_c) vuelve al estado normal y se hace FM con una transición de fase de primer orden que está de acuerdo con las predicciones teóricas.

Las *fases de Chevrel* superconductoras tienen variaciones de $T_c(P)$ que son un orden de magnitud superior a las de los elementos químicos simples o de los compuestos binarios, siendo $\partial T_c/\partial P$ tanto positiva como negativa y en casi todos ellos presenta un máximo. En los compuestos MMo₆X₈ con M= Na, K y Rb y X= S y Se, que son aislantes en condiciones normales, la presión reduce su anisotropía y les da un carácter metálico, que posibilita la aparición de superconductividad con valores de T_c entre 2 K y 3 K para presiones entre 0,5 GPa y 1,5 GPa.

Boruros ternarios y cuaternarios

Los boruros ternarios RERh₄B₄, descubiertos por Matthias *et al* (1977), presentan superconductividad cuando las capas electrónicas 4*f* de las tierras raras están parcialmente llenas. Así, para Nd, Sm, Er, Tm y Lu, se alcanzan valores de $T_c = 12$ K, mientras que para Gd, Tb, Dy y Ho aparecen ordenamientos FM, con valores de Θ_c similares a los de T_c encontrados anteriormente y no son superconductores. Igualmente, se ha encontrado superconductividad con T_c entre 2 K y 6 K en los triboruros metálicos YRe₂B₂, LuB₂C₂ y YB₂C₂ y con T_c hasta 12 K en LuRu₄B₄ y YNi₄B [Buzea y Yamashita (2001)].

Valores superiores de T_c se han encontrado en los sistemas intermetálicos cuaternarios llamados borocarburos RENi₂B₂C y REPd₅B₂C_{0,3} que alcanzan $T_c \sim 23$ K en el YPd₅B₂C_{0,3} [Cava *et al* (1994)] en los que coexisten ordenamientos magnéticos y superconductividad.

En algunos de los compuestos RERh₄B₄, al bajar la temperatura, se observa un comportamiento re-entrante con cambios sucesivos en los ordenamientos, primero superconductor y luego FM [Maple y Fisher (1982)]. Pero, además, cuando RE = Nd, Sm y Tm se produce la coexistencia de superconductividad y ordenamiento de largo alcance AFM, encontrando aumentos y disminuciones de H_{c2} por debajo de Θ_{N} .

Fermiones pesados superconductores

Los compuestos llamados *fermiones pesados*, descubiertos a mitad de los setenta, son materiales metálicos o inter-metálicos de tierras raras o de actínidos en los que las fuertes interacciones electrónicas dan lugar a un crecimiento dramático de la masa efectiva de los electrones, $m^* = Nm_e$, donde N puede variar desde unas pocas decenas a miles de veces [Wolleben (1992)]. Estas elevadas masas se manifiestan en la constante γ de la capacidad calorífica electrónica y en grandes valores de la susceptibilidad magnética.

La masa efectiva es una medida de la facilidad con que se mueven los electrones y altos valores de m^* indicarían que dan "muchas vueltas", ~ N, antes de saltar a átomos próximos de modo que la energía cinética de traslación y la anchura de la banda se reduce en ese factor. Por ello pueden describirse adecuadamente con modelos de partículas independientes tipo Sommerfeld – Bloch dando un tratamiento de cuasi-partículas a estos *electrones pesados*. Su origen estaría en los electrones f de valencia de las tierras raras o actínidos, que están más próximos al núcleo que los de conducción que provendrían de niveles s y d, e incluso en estado metálico permanecen localizados.

En los *fermiones pesados*, con frecuencia, los átomos de RE o actínidos poseen momentos magnéticos localizados que a alta temperatura exhiben comportamientos paramagnéticos (ley de Curie Weiss). Al diminuirla aparece orden magnético (AFM) y otros fenómenos como el *efecto Kondo* que, a menudo, produce un mínimo local en la resistencia eléctrica.⁸⁷ Sin embargo, a diferencia del efecto Kondo producido por impurezas, en estos compuestos la resistencia pasa por un máximo a temperaturas entre 50 K y 100 K y a continuación decrece como sucede en los metales normales.

Se cree que, de forma análoga al *efecto Kondo* producido por impurezas magnéticas, a altas temperaturas, la orientación de los momentos magnéticos de las tierras raras o actínidos es al azar y al bajar la temperatura comienza a formarse una nube de electrones que los apantalla. Como los iones ocupan sitios regulares de la red cristalográfica, el apantallamiento se hace de forma síncrona creando bandas de conducción a temperaturas inferiores a una dada que se identifica con la posición del máximo de la resistividad.

⁸⁷ El efecto Kondo, originalmente, hacía referencia a la interacción entre impurezas magnéticas localizadas y electrones itinerantes pero se aplica igualmente a momentos localizados. A altas temperaturas el acoplo de los momentos magnéticos localizados y los electrones de conducción próximos al nivel de Fermi es reducido por su alta velocidad, la interacción AFM en las proximidades de la impureza es débil y el sistema tienen un comportamiento paramagnético. Cuanto decrece la temperatura la correlación AFM aumenta dando lugar a un estado no magnético en el que la dispersión de los electrones (resistencia eléctrica) varía con el logaritmo de la inversa de la temperatura y diverge a 0 K.

Por primera vez, y con sorpresa porque implicaba el apareamiento de electrones pesados, en 1979 se descubrió superconductividad en el CeCu₂Si₂ con $T_c = 0.5$ K [Steglich *et al* (1979)]. Desde entonces se han encontrado alrededor de otros 20 *fermiones pesados* que se hacen superconductores y todos ellos contienen (Ce, U o Pr).

Los valores de T_c de los *fermiones pesados* son, normalmente, inferiores a 2 K [Butch *et al* (2008)] con la excepción del PuCoGa₅ en que $T_c = 18,5$ K, aunque esté en duda que lo sea. En muchos de ellos coexisten AFM y superconductividad, con valores de Θ_N entre 10 K y 50 K mientras que T_c es inferior. Así las aleaciones CeIn₃, CePdSi₂ y CeRhIn₅ tienen ordenamientos AFM que desaparecen gradualmente bajo presión y surge el *estado superconductor*. Por ejemplo, a presión ambiente, el CeRhIn₅ se ordena AFM con una estructura inconmensurada a $\Theta_N = 3,8$ K. Aumentando la presión, a 1,95 GPa se hace superconductor con $T_c \approx \Theta_N \approx 2,2$ K y a partir de una presión $P_c = 2,5$ GPa ya no aparece ordenamiento FM y superconductividad.

En el estado superconductor, los *fermiones pesados* presentan algunas diferencias importantes con respecto a los SBT, como son la ausencia de la disminución exponencial de la capacidad calorífica o de la atenuación del sonido al tender hacia 0 K, evidenciando un comportamiento superconductor no convencional.

Hay muchas indicaciones de que el mecanismo de apareamiento en los *fermiones pesados* no es por fonones sino producido por fluctuaciones cuánticas ya sean fluctuaciones magnéticas próximas al *punto cuántico crítico*, en el cual desaparece el orden magnético de largo alcance, o fluctuaciones de densidad debido a transiciones de valencia. En ellos las parejas de electrones estarían en estados orbitales de *onda-p* u *onda-d*, lo que tendría implicaciones en la simetría de la *brecha de energías* que se haría cero en determinadas direcciones, en nodos de líneas o en puntos.

Superconductores de alta temperatura crítica (SAT)

El descubrimiento de los SAT en 1986 fue una sorpresa porque contradecía un conjunto de conocimientos y resultados experimentales muy asentados en un campo que se presuponía maduro. Los valores de T_c eran un 30% superiores al valor récord de 23 K encontrado en el NbGe₃ (1973), estaban por encima de las predicciones teóricas de McMillan obtenidas con la *teoría BCS* para SBT y diferían de los resultados de T_c en otros óxidos que, mayoritariamente, son compuestos aislantes o semiconductores y sólo unos pocos se hacían superconductores a temperaturas muy inferiores.

Entre los óxidos superconductores encontrados anteriormente estaban [Sleight (1992)]: Los óxidos simples de NbO y TiO que dependiendo de las vacantes de oxígeno presentaban valores de T_c hasta 1,6 K. Los materiales basados en la perovskita SrTiO_{3-x} en los que $T_c < 0,5$ K. Los bronces A_xMO₃, donde M = W, Mo o Re y A puede ser distintos metales alcalinos y alcalinotérreos, que con concentraciones x < 0,30 aportaban $T_c \le 6,6$ K. Las fases Ag₇O₈X (X = NO₃, HF₂, ClO₄, BF₄) que proporcionaban valores de $T_c < 1$ K y la espinela cúbica Li_{1+x}Ti_{2-x}O₄ con un máximo de $T_c = 13,7$ K para x = 0,10.

Aunque no había indicios de conseguir aumentos de T_c como los que se produjeron en el descubrimiento de Georg Bednorz y Alex Muller (1986), se llegó a él sobre la base del concepto del polarón Jahn- Teller⁸⁸ y el antecedente de la perovskita cúbica Ba(Pb_{1-x}Bi_x)O₃, formada por óxidos, que para x = 0,25 alcanzaba $T_c = 13$ K, fueron de importancia para abordar el estudio de los cupratos.⁸⁹

El hallazgo de superconductividad por encima de 30 K en la perovskita La₂CuO₄, al sustituir ~10% del La por Ba [Bednorz y Muller (1986)], hizo pensar en un nuevo mecanismo no fonónico y abrió una carrera para encontrar valores más elevados de T_c . Al dopar con Sr el mismo compuesto, La_{2-x}Sr_xCuO₄, vieron que T_c se incrementaba hasta 38 K [Bednorz *et al* (1987)] y al aplicar altas presiones que subía hasta 50 K [Chu *et al* (1987)].

Buscando óxidos mixtos de cobre con átomos de tamaños y valencias diferentes, al dopar con Y la perovskita BaCuO₃, Paul Chou *et al* hallaron el YBa₂Cu₃O_{7- δ} (YBCO en adelante) con $T_c = 92$ K [Wu *et al* (1987)]. La substitución del Y por RE = Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Er y Yb mantenía la superconductividad conduciendo al REBa₂Cu₃O_{7- δ} (REBCO) con T_c entre 92 y 95 K [Fisk *et al* (1987)]. Posteriormente se encontraron compuestos de Bi-Sr-Ca-

⁸⁸ El teorema Jahn-Teller (1937) establece que cualquier sistema molecular no lineal en un estado electrónico degenerado será inestable y se distorsionará formando un sistema de simetría y energía inferior eliminado la degeneración. Entre compuestos de metales de transición con Cu²⁺ (entre otros iones) en entornos de alta simetría se produce esta distorsión que rompe la degeneración de sus niveles electrónicos.

⁸⁹ Hasta el descubrimiento de los oxi-pnicturos (2008), una solución sólida $(Ba_{1-x}K_x)BiO_{3-\delta}$ similar a la familia de perovskitas cúbicas, $Ba(Pb_{1-x}Bi_x)O_3$ (para x = 0,4) tenía el record de $T_c = 29,6$ K [Cava *et al* (1988)], en óxidos sin cobre, siendo un superconductor tridimensional donde los portadores son parejas de huecos.

Cu-O (BSCCO) con valores de T_c hasta 105 K en Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+ δ} [Maeda *et al* (1988)] y óxidos de Tl-Ba-Ca-Cu-O (TBCCO) [Sheng *et al* (1988)] que alcanzan $T_c = 125$ K en Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O_{10+ δ} [Sheng y Hermann (1989)]. Hasta la fecha, las mayores temperaturas críticas en materiales masivos homogéneos a presión atmosférica se han obtenido en compuestos de Hg-Ba-Ca-Cu-O (HBCCO) con $T_c = 133$ K y en record absoluto en el HgBa₂Ca₂Cu₃O_{8+ δ} [Schilling *et al* (1993)] a presiones de 30 GPa que alcanza 164 K.⁹⁰

Tabla IX Características de los superconductores de alta temperatura crítica - SAT. Los símbolos (||) $y(\perp)$ hacen referencia a direcciones paralelas y perpendiculares al eje cuaternario de los planos de CuO₂ [Datta (1992) y recopilación propia].

Material	Acrónimo	$T_{\rm c}({\rm K})$	H_{c2} (MA/m)
La _{2-x} Sr _x CuO ₄	La-214	36,2	39,8
$Sr_2CuO_{3+\delta}$	Sr-214	95	
YBa ₂ Cu ₃ O ₇₋₈	<i>Y-123</i>	95	() 533; (⊥) 95
LaBa ₂ Cu ₃ O ₇₋₈	La-123	62,5	72,
NdBa ₂ Cu ₃ O ₇₋₈	Nd-123	88 - 94	103
Sm, Eu, Gd -123	RE-123	≈ 94	103-136
Ho, Er, Tm, Yb -123	RE-123	90 - 93	105-132
$Nd_{1,85}Ce_{0,15}CuO_{4+y}$	Nd-214	20	4
Sm _{1,85} Ce _{0,15} CuO _{4+y}	Sm-214	15	() 19; (⊥) 5,6
$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$	Bi-2223	110	
$Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$	Bi-2212	90 - 98	() 222; (⊥) 25
$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$	Tl-2223	115	96
$Tl_2Ba_2CaCu_2O_{8+\delta}$	<i>Tl-2212</i>	100	
HgBa ₂ CuO _{4+δ}	Hg-1201	94 - 98	
HgBa ₂ Ca ₃ Cu ₄ O _{10+δ}	Hg-1234	125 - 126	
$HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$	Hg-1223	133 - 135	

Tras el descubrimiento de los SAT, cientos de laboratorios de todo el mundo empezaron a trabajar en ellos, siendo los materiales superconductores que han recibido, y continúan recibiendo, más atención. Los SAT no son compuestos estequiométricos e incluso en los monocristales hay numerosas sustituciones catiónicas, vacantes de oxígeno, fallos de apilamiento, maclas y otros defectos cristalográficos que reflejan en las incertidumbres de las composiciones de las distintas familias de óxidos de Cu recogidas en la **Tabla IX**.

⁹⁰ Aparentemente, construyendo con SAT estructuras en las que se apilan capas de óxidos de Cu y capas de óxidos de otros elementos aislantes se consigue la formación de superconductividad en las interfases en las que *T*_c alcanza entre 185 K (marzo 2008), 218 K (enero 2009) y 233 K (marzo 2009). Esta presencia se detecta en pequeños descensos de la magnetización y de la resistencia sobre un fondo elevado debido al resto del conjunto, pero no hay publicaciones distintas de la comunicación en la Web, <u>http://www.superconductors.org/</u>.

<u>Estructuras cristalográficas de los SAT</u>

La característica estructural más sobresaliente de los SAT es su carácter laminar que da lugar a una fuerte anisotropía y a un comportamiento cuasi-bidimensional [Sleight (1992)]. Todos los SAT contienen secuencias de uno o más planos conductores de CuO₂ en los que los átomos de Cu tienen un grado de oxidación próximo a dos. A menudo, éstos provienen de los octaedros CuO₆ de las perovskitas (ver **Figura XIII**) distorsionados por efecto Jahn-Teller que alarga los enlaces Cu-O axiales y reduce los otros cuatro creando una geometría cuadrada plana.

Los planos de CuO_2 , que están cargados negativamente y contienen los portadores superconductores, se hallan separados por capas de óxidos de otros elementos cargadas positivamente. Estas capas gobiernan su anisotropía y, aparentemente, actúan como almacenes de carga que controlan el dopado de los planos de CuO_2 , inyectando concentraciones arbitrarias de electrones o huecos y dando lugar a cientos de compuestos.



Figura XIII. Estructuras cristalográficas de los compuestos padre La_2CuO_4 (fase T) y Ln_2CuO_4 para Ln = Pr, Nd, Sm, Eu y Gd (fase T').

Los SAT pueden obtenerse a partir de apropiados compuestos "padre" que son aislantes y con ordenamientos AFM. La superconductividad se produce cerca de una transición de fase aislante "tipo Mott" a conductor metálico que está controlada por la composición y que induce fuertes correlaciones electrónicas. Por ejemplo, en los compuestos padre La₂CuO₄ (*acrónimo La-214*), RE₂CuO₄ (*R-214*) con RE = Pr, Nd, Sm y Eu y REBa₂Cu₃O₆ (*R-123*) con RE = Y o lantánidos (salvo Ce, Tb y Pr) la fuerte repulsión eléctrica entre electrones no permite que dos de ellos coincidan en el tiempo en un mismo átomo de Cu y hace que sean aislantes tipo Mott, con ordenamientos AFM.

Al dopar con huecos los compuestos padre ya sea por sustituciones parciales con átomos menos electronegativos o creando vacancias se vuelven superconductores y hay un dopado óptimo para el cual se alcanza el valor superior de T_c , decreciendo para valores menores (infra-dopado) o superiores (sobre-dopado).

La estructura del La₂CuO₄ (*fase T* de la **Figura XIII**) muestra una coordinación octaédrica de átomos de Cu con momentos magnéticos de 0,5 μ_B , inferiores al valor de 1,1 μ_B esperable para el Cu²⁺ y cuya diferencia se atribuye a las fuertes fluctuaciones bidimensionales AFM a 0 K (*¿zero point spin reduction?*). A pesar del ordenamiento tridimensional a $\Theta_N \approx 300$ K, la interacción entre átomos de Cu coplanarios es varios órdenes de magnitud superior a la existente entre los de planos próximos.

La sustitución parcial de La por Sr da lugar a la serie *La-214*. La inyección de huecos móviles en los planos de CuO₂, produce un estado metálico que reduce Θ_N y aumenta las fluctuaciones. Eventualmente, a mayores concentraciones se hace superconductor con un valor máximo de $T_c = 40$ K para x = 0,17 en La_{2-x}Sr_xCuO₄, y aunque no se ha observado coexistencia de orden AFM de los momentos del Cu y superconductividad sí que se han detectado grandes fluctuaciones bidimensionales.

Los óxidos RE₂CuO₄ tienen una estructura diferente (*fase T*' de la **Figura XIII**). Siguen estando presentes las capas de CuO₂, pero los átomos de RE sustituyen los de La en la *fase T* dando una simetría básicamente tetragonal mientras que los átomos de O, que hay entre las capas, ocupan posiciones diferentes y la coordinación del Cu es estrictamente cuadrada plana. Los compuestos padre son aislantes AFM y la sustitución de RE por otros elementos M, tales que dopen con electrones los planos de CuO₂, conduce a la serie RE_{2-x}M_xCuO_{4+y} (*RE-124*), RE = Pr, Nd, Sm, Eu y M= Ce, Th, que se hacen superconductores alcanzando valores de *T*_c hasta 25 K. En los compuestos donde los átomos RE tienen capas electrónicas 4*f* parcialmente llenas se observan momentos magnéticos localizados próximos a los valores correspondientes a los iones libres.

En el YBa₂Cu₃O₆, el Cu tiene un momento magnético de 0,66 μ_B que se ordena AFM a $\Theta_N \approx 450$ K con fuertes fluctuaciones bidimensionales. El comportamiento de los compuestos padre de la serie *RE-123* es similar pero añadiendo los momentos magnéticos de los átomos RE, que son próximos a los teóricos para los iones RE³⁺ y se ordenan a muy baja temperatura, $\Theta_N \approx 1$ K, lo que indica una débil interacción. Al añadir oxígeno se actúa sobre las cadenas de Cu, que estarían completas en REBa₂Cu₃O₇, proporcionando carácter metálico, acoplo entre planos de CuO₂, reducción de su anisotropía y reserva de carga, así como superconductividad con máximos de T_c entre 92 y 94 K para REBa₂Cu₃O_{7- δ} cuando $\delta = 0,07$. En *estado superconductor* los átomos de Cu no tienen momento magnético pero la superconductividad es compatible con el ordenamiento AFM de los momentos de las RE, si están presentes, y se produce a temperaturas muy inferiores a T_c . Los SAT de las familias BSCCO, TBCCO y HBCCO, que alcanzan las mayores temperaturas críticas, tienen estructuras similares que pueden describirse con la fórmula

 $(AO)_mB_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2+2n+d}$ donde A = Bi, Tl o Hg y B = Sr o Ba

En estos compuestos, "*n*" capas de CuO₂ (n = 1, 2 o 3) separadas por "*n-1*" de CaO y limitadas por otras dos de BO, se apilan formando un conjunto o motivo que se repite en la dirección del eje-*c* de la celda elemental pero separadas por "*m*" capas de AO (m = 1 o 2) y se hacen superconductores al doparse con huecos (vacantes de oxígeno).

Los SAT de estas series se denotan habitualmente con acrónimos que dan la proporción de los cationes presentes en la formula unidad, indicando el átomo A seguido de una sucesión de números que corresponden a m, 2, n-1 y n. Así Bi-2201 denotaría al compuesto Bi₂Sr₂CuO₆, Bi-2212 al compuesto Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ y Bi-2223 al Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀ y lo mismo pasaría para los compuestos de Tl o de Hg (ver **Tabla IX**).

La sustitución parcial del Bi o Tl por Pb en las familias BSCCO y TBCCO, respectivamente, produce materiales superconductores con valores de T_c similares que, a menudo, son más sencillos de sintetizar ya que la presencia de Pb afecta a la cinética y al equilibrio de fases como sucede con el (Pb,Bi)₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀, (Pb,Bi)-2223, y (Pb,Bi)-2212.

<u>Propiedades físicas de los SAT</u>

En los SAT, el aumento de la presión tiende a incrementar los valores de T_c , obteniendo mayores variaciones en aquellos en que es inferior con valores de $|\partial T_c/\partial P|$ entre 1 y 6 K/GPa. La sustitución del Cu por elementos próximos del sistema periódico como el Zn y Ni disminuye los valores de T_c , siendo más efectiva la reducción con Zn que con Ni.

Dentro de una misma familia, el comportamiento de los SAT depende mucho del dopado. En los materiales infra-dopados respecto a las condiciones óptimas, la variación de la resistencia con la temperatura R(T) es la característica de un metal; lineal a altas temperaturas y con una curvatura positiva (hacia arriba) al disminuirla. En los que tienen un dopado óptimo R(T) varía linealmente desde temperatura ambiente hasta casi T_c . Finalmente, en los SAT sobre-dopados R(T) es lineal a alta temperatura y al disminuir muestra una curvatura negativa (hacia abajo).

Los SAT, a diferencia de los SBT, son materiales cerámicos (policristalinos) y muy anisótropos (bidimensionales). Los valores de las longitudes características $\lambda(0)$ varían entre 100 nm y 460 nm con λ_c/λ_{ab} entre 3 y 6 mientras que ξ_0 lo hace entre 0,4 y 2 nm en la dirección perpendicular a los planos y entre 2 y 6 nm en la paralela originando un comportamiento *tipo II* extremo con valores elevados de B_{c2} . Esta longitud de coherencia, que es más de dos ordenes de magnitud inferior a la de los SBT ($\xi_0 \approx 1 \mu m$), hace que los SAT sean más susceptibles a la presencia de defectos e impurezas y que aumente la importancia de las fluctuaciones, que además se ven favorecidas por su anisotropía, ensanchando la región crítica en las proximidades de la transición. Considerando una esfera de coherencia de radio ξ_0 alrededor del centro de masas de un par, en los SBT hay millones de portadores pero su número en el volumen coherente equivalente de los SAT se reduce severamente. Considerando los parámetros de la celda elemental en el plano *a-b* ($a \approx b$ varía entre 0,38 y 0,54 nm), ξ_0 es del orden de 5 a 10 veces el parámetro de red de los planos de CuO₂, por lo que el volumen de coherencia contendrá unos pocos pares de Cooper que estarán muy localizados.

En la gran mayoría de los SAT, los portadores superconductores de corriente son parejas de huecos, su densidad es baja y los experimentos de efecto túnel de corrientes y de reflexión de microondas permiten afirmar que la *brecha de energía* tiene simetría orbital de *onda–d* [Deutscher (2006)] y se anula en determinadas direcciones del momento.

La sustitución del isótopo ¹⁶O por el ¹⁸O en los SAT produce efectos muy distintos a los observados en SBT que van desde valores de α_0 casi nulos, para superconductores con dopado óptimo, hasta grandes valores de $\alpha_0 = 0,8$ para materiales infra-dopados [Datta (1992)].

Los altos valores de T_c que se alcanzan en los SAT y la ausencia de efecto isotópico en determinados casos han conducido a conjeturar mecanismos de apareamiento muy distintos tales como: las fluctuaciones de espín, los enlaces de valencia resonantes (RVB) con túnel de pares, la repulsión de Coulomb en las posiciones del Cu... Sin embargo, algunos de éstos se contradicen con los resultados experimentales mientras que otros teóricamente son inconsistentes y deben dejar de considerarse. Por otra parte, los acoplamientos fonónicos no pueden descartarse por el fuerte efecto isotópico en materiales infra-dopados y las similitudes de la conducción por túnel con los materiales SBT, entre otros efectos.

Desarrollos de hilos compuestos con SAT

Desde su descubrimiento, los SAT se identificaron como candidatos prometedores para el desarrollo de aplicaciones eléctricas de potencia por las posibilidades de utilizar nitrógeno líquido, criogeneradores u otras técnicas de refrigeración más económicas que el uso de helio líquido. Sin embargo, no ha sido sencillo desarrollar hilos superconductores con los SAT ya que su anisotropía, carácter cerámico y consiguiente fragilidad mecánica junto con la pequeña longitud de coherencia precisan de técnicas complejas para fabricar hilos y cables en los que se produzca el alineamiento de sus granos.

Los hilos conductores SAT de primera generación (SAT-1G) se desarrollaron a partir de 1989 utilizando materiales compuestos Ag/ Bi- 2223 ($T_c = 110$ K) texturadas con forros de plata y de sus aleaciones en forma de cintas mono y multi-filamento. Su fabricación se hace con el método llamado de polvo en tubo (PIT) que implica procesos de conformado mecánico convencionales en la obtención de hilos metálicos (trefilado, laminado, forjado...). En pasos sucesivos, partiendo desde un lingote que contiene las aleaciones de plata y los polvos precursores sin reaccionar en su interior, se llega a cintas de gran longitud. El proceso se acompaña de varios tratamientos térmicos para que reaccionen los precursores y los granos de Bi-2223 se orienten durante la deformación por su fácil exfoliación en direcciones paralelas a los planos de CuO_2 .

Actualmente, las compañías Sumitomo Electric Industries (Japón) y Americam Superconductors (EEUU) comercializan conductores SAT-1G en grandes longitudes con densidades de la *corriente crítica ingenieril* o efectiva⁹¹ de $J_{ing} = 1,5-2,0 \times 10^8 \text{ A/m}^2 \text{ a } 77 \text{ K}$ en el autocampo, que son suficientes para la construcción de cables de transmisión eléctrica. Los valores de $J_{ing}(77 \text{ K})$ disminuyen enormemente a campos de 0,1 T lo que dificulta su uso en bobinados (transformadores, motores y generadores) si no se disminuye considerablemente la temperatura de operación.

Las limitaciones de los hilos conductores SAT-1G en presencia de campos magnéticos han impulsado el desarrollo de los de segunda generación SAT-2G que están basados en el depósito de láminas delgadas de YBCO, o de otros compuestos REBCO, sobre substratos adecuados en caliente. Estos materiales son menos anisótropos que los de Bi-2223, presentan un mejor comportamiento en presencia de campos externos, por su mayor energía de condensación por volumen de coherencia y, para un mismo campo, se consiguen valores superiores de $J_c(T)$.⁹²

La fabricación de los conductores SAT-2G aprovecha el crecimiento epitaxial de láminas delgadas de YBCO o REBCO texturadas mediante técnicas de depósito en vacío: sputtering, incidencia con haces de láser pulsados sobre blancos adecuados, para dar una deposición simultánea de los constituyentes o métodos químicos, y deposición de vapores de moléculas organo-metálicas. En todas ellas se emplean soportes metálicos texturados recubiertos con capas tampón para evitar la interacción química. Así, se han logrado láminas con buenos valores de $J_{ing} = 2,0 - 3,0 \times 10^8$ A/m² a 77 K en el autocampo y un buen comportamiento bajo campo que ya son comerciales (Americam Superconductors y SuperPower) pero todavía en longitudes limitadas de algo más de 1 km.

⁹¹ Los hilos conductores para aplicaciones de potencia son materiales compuestos en los que, además del material superconductor, están presentes otros metales para estabilizarlos térmicamente o para mejorar sus propiedades mecánicas y se utiliza la densidad de corriente ingenieril o efectiva, $J_{ing}(T)$, que es el cociente de la intensidad a la cual aparece una caída de voltaje de 1 μ V por centímetro y la sección transversal total del hilo.

⁹² En los SAT-1G que se fabrican actualmente, sólo el 10% de la sección transversal es material superconductor y en los SAT-2G apenas el 1% por lo que las diferencias finales en $J_{ing}(T)$ en ausencia de campo son pequeñas pero no es así cuando se aplica campo a 77 K.

Superconductores orgánicos

La excitación del descubrimiento de los SAT dejó en un segundo plano los progresos continuos realizados a partir de principios de los años ochenta en los llamados superconductores orgánicos y que, hoy en día, hacen referencia a una parte de conductores basados en grandes moléculas orgánicas y en polímeros.

Los compuestos moleculares son sales de compuestos orgánicos con transferencia de carga formadas por bloques de grandes moléculas orgánicas donadoras de electrones y aniones aceptores. Aunque la mayoría son aislantes, las investigaciones realizadas por la empresa DuPont, en los años sesenta, hallaron comportamientos metálicos y anisotrópicos con conductividades eléctricas a temperatura ambiente entre 10^4 y $10^5 \Omega^{-1}$ m⁻¹.

Bill Little (1964) predijo la posibilidad de obtener un *estado superconductor* mediante la polarización de cadenas metálicas rodeadas de moléculas orgánicas, pero su descubrimiento se demoró hasta 1980 en que se encontró el primer compuesto orgánico superconductor (TMTSF)₂PF₆ [Jerome *et al* (1980)], donde TMTSF hace referencia al grupo orgánico TetraMetil-TetraSeleno-Fulvaleno (sales de Bechgaard), que alcanza $T_c = 0.9$ K a 1,2 GPa. Desde entonces se han sintetizado unos 50 superconductores moleculares con un máximo de T_c , a presión atmosférica, de 13 K en el κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl, donde BEDT-TTF (o ET) hace referencia al BisEtilenDiTio-TetraTioFulvaleno [Williams *et al* (1990 y 1991)].

Estos materiales, que generalmente, son *superconductores tipo I*, han recibido el nombre de *superconductores moleculares* por basarse en unidades tales como el TMTSF y el BEDT-TTF que contienen S o Se con enlaces TetraTio (o TetraSeleno) ">S=S<" apilados que dan coordinaciones tetraédricas, octaédricas, planares o lineales. Estas variadas estructuras se traducen en sus propiedades físicas ya que la conducción se produce por deslocalización de los electrones en solapamientos de orbitales-*p* (enlaces π) de las moléculas orgánicas. Las bandas de conducción mono o bi-dimensionales que resultan tienen anisotropías considerables, que se transmiten al estado superconductor, son muy estrechas en las direcciones de solapamiento óptimo y su densidad electrónica es muy baja.

Los *superconductores moleculares* exhiben una gran variedad de estados fundamentales con ordenamientos AFM, ondas de densidad de espín (SDW)⁹³ y ondas de densidad de carga (CDW), fases que son accesibles variando la composición y la estructura,

⁹³ Por *ondas de densidad de espín* (Spin Density Waves- SDW) y por *ondas de densidad de carga* (Charge Density Waves- CDW) se designa a dos estados ordenados de los sólidos que aparecen a bajas temperaturas en materiales de baja dimensionalidad anisótropos y en metales anisótropos con alta $N(E_F)$ y que, a veces, están acompañados por la apertura de pseudo-brechas de energía en determinadas direcciones. Su establecimiento conlleva el desarrollo de una modulación periódica ya sea en la densidad de los espines electrónicos o en la densidad de carga electrónica pero con vectores de onda característicos que no se transforman con la simetría cristalográfica y que pueden ser conmensurados (si la nueva periodicidad es una fracción o un múltiplo de la de la red) o inconmensurados.

así como parámetros como la temperatura, el campo magnético o la presión y actualmente no se conoce el origen de la superconductividad. En muchos aspectos tales como: una dimensionalidad efectiva reducida, apareamiento de los electrones en *onda-d* y proximidad de la superconductividad y el orden magnético, presentan propiedades similares a los SAT.

Superconductores basados en formas alotrópicas del carbono

Una serie de materiales basados en las formas alotrópicas de carbono (intercalares de grafito y fulleritas) también se hacen superconductores cuando se produce una transferencia de carga desde determinados aniones, cationes o radicales intercalados en sus estructuras.

Superconductividad en materiales intercalares de grafito

La estructura laminar del grafito permite la inserción de un amplio rango de átomos aceptores y donadores de electrones en los huecos hexagonales de sus planos [Dresselhaus y Chaiken (1986)]. Esto da lugar a una serie de compuestos genéricamente denominados intercalares del grafito en los que hay *n* capas de hexagonales de C apiladas entre dos láminas consecutivas del material intercalado que a su vez pueden contener una o varias capas de átomos.

Como el grafito es un semimetal los electrones aceptados o cedidos por los átomos agregados modifican sus propiedades electrónicas, cambian la distancia entre los planos y por lo tanto su interacción y se pueden obtener sistemas bidimensionales con un gran variedad de estados electrónicos fundamentales. Así, se puede producir comportamiento metálico por ocupación parcial de la *banda-π* y, eventualmente utilizando metales alcalinos, que el estado fundamental sea superconductor. En 1965 se encontró el primer compuesto intercalar superconductor el KC₈ con valores de $T_c = 0,15$ K y desde entonces hasta el hallazgo de superconductividad en las fulleritas [Haddon *et al* (1991)] fueron ampliamente estudiados para verificar si T_c aumentaba con la concentración de los metales intercalados y con la distancia entre las capas de grafito.

Al sintetizarlos bajo presión aumenta la concentración de los átomos metálicos obteniendo los intercalares KC₃, NaC₂, NaC₃ y LiC₂ que se hacen superconductores con valores de T_c hasta 5 K, 5 K, 3,8 K y 2 K, respectivamente. Al despresurizar bruscamente estos materiales desde 3 GPa se retiene la fase metaestable de alta presión y se mantiene la superconductividad.

Los mayores valores de T_c se han encontrado en los intercalares YbC₆ ($T_c = 6,5$ K) y CaC₆ ($T_c = 11,5$ K) [Emery et al (2005)] ambos fabricados a presión ambiente lo que ha renovado su atractivo. Igualmente se ha demostrado que la absorción de S por grafito induce la aparición de pequeños volúmenes de fases superconductoras cuyas temperaturas críticas varían entre 6,7 K y 37 K [Ricardo da Silva *et al* (2001) y H-P Yang (2001)] y cuya

superconductividad es muy anisótropa y ligada a los planos de grafito.⁹⁴

A esta actualidad, se ha sumado el interés suscitado por las propiedades observadas en capas monoatómicas aisladas de C que mantienen la red de panel de abeja del grafito y que reciben el nombre de *grafeno*.⁹⁵ Sobre esta base se han hecho predicciones teóricas de altos valores de T_c (150 K e incluso superiores a temperatura ambiente).

<u>Superconductividad en fulleritas</u> – C₆₀-

Tras el descubrimiento de los fullerenos -C₆₀- [Kroto *et al* (1985)], el desarrollo de procesos eficientes de síntesis en grandes cantidades [Krätschmer *et al* (1990)] permitió la fabricación de materiales adecuados para realizar los estudios habituales de estado sólido. Los 60 átomos de C de estas moléculas, cuya simetría es icosaédrica, son equivalentes formando 12 pentágonos y 20 hexágonos dando la forma de un balón de fútbol de reglamento. La estructura electrónica de la molécula C_{60} está controlada por orbitales moleculares deslocalizados formados predominantemente por los orbitales p_z de cada C.

Los fullerenos condensan en un sólido débilmente enlazado cuyas distancias mínimas C-C en la molécula son de 0,14 nm mientras que entre moléculas es de 0,31 nm, por lo que se comporta como un sólido en el que algunas de las propiedades moleculares sobreviven. Así, los niveles electrónicos discretos de la molécula C_{60} sólo se ensanchan débilmente en el sólido. Las fulleritas se forman intercalando metales alcalinos en el C_{60} sólido (dopado químico), dando lugar a un comportamiento metálico por transferencia de carga de los átomos alcalinos a estas moléculas [Haddon *et al* (1991)].

La primera fullerita superconductora fue K₃C₆₀ con $T_c = 18$ K [Hebard *et al* (1991)], que se incrementa a 28 K en Rb₃C₆₀ [Rosseinsky *et al* (1991)] y que alcanza valores máximos de $T_c = 33$ K a presión atmosférica en RbCs₂C₆₀ [Tanigaki *et al* (1991)]. Aplicando presión T_c aumenta hasta 40 K en Cs₃C₆₀ [Gunnarsson (1997)].

Las fulleritas superconductoras son materiales *tipo II* y pertenecen a cinco clases que difieren en la valencia de las moléculas C_{60} y en su estructura: <u>Clase I</u>, A_3C_{60} donde A = K, Rb, Cs o una mezcla de éstos; <u>Clase II</u>, $Na_2A_xC_{60}$ ($x \le 1$); <u>Clase III</u>, $A_{3-x}Ba_xC_{60}$; <u>Clase IV</u>, Ca_xC_{60} (x < 5), Ba_6C_{60} , Ba_4C_{60} , Sr_6C_{60} y <u>Clase V</u>, $Y_{2,75}C_{60}$, Sm_xC_{60} . En las tres primeras

⁹⁴ Recientemente se han detectado indicios superconductividad con $T_c = 38$ K en carbono amorfo dopado con azufre [Felner I y Kopelevich Y (2009) arXiv:0902.4631].

⁹⁵ En el año 2004 un grupo de la Universidad de Manchester liderado por Andre Geim y Kostya Novoselov [Novoselov K S et al (2004) Science 306, 666 y (2005) Nature 438, 197] obtuvieron las primeras monocapas de grafito débilmente enlazadas a partir de muestras tridimensionales por exfoliación. Esta posibilidad ha despertado un gran interés tanto teórico por la estabilidad y propiedades de estos cristales bidimensionales como por las implicaciones tecnológicas. La gran movilidad electrónica del grafeno, que es un orden de magnitud superior a la del Si, hace que se contemple como un buen candidato para su substitución en los dispositivos electrónicos del futuro
clases, las moléculas de C₆₀ forman una red *fcc* con cuatro moléculas C₆₀ por celda unidad y dos orientaciones posibles de las moléculas que se ocupan al azar, observando un aumento de T_c con el parámetro de red que varía entre 1,39 nm y 1,45 nm [Gunnarsson (1997)].

La estructura de las fulleritas de <u>Clase I</u> (formula genérica A_3C_{60}) puede describirse en términos de la ocupación por átomos alcalinos A = K, Rb, Cs de los sitios intersticiales tanto octaédricos como tetraédricos que deja la red cúbica centrada en la caras que forman las moléculas C_{60} . Las fulleritas superconductoras no presentan *efecto isotópico* en los cationes pero sí cuando se reemplaza carbono ¹²C por su isótopo ¹³C, con $\alpha_C = 0,30$ para una sustitución total y con valores superiores cuando es parcial. Se supone que el origen de la superconductividad sería la interacción electrón-fonón que es más intensa que en los SBT.⁹⁶

Boruro de magnesio- MgB₂

En los años treinta empezaron a investigarse muchos hidruros, boruros, carburos y nitruros de metales de transición buscando superconductividad. Investigación que para los diboruros, MB₂, se repitió en los cincuenta y en los setenta encontrando superconductividad para M = Ti, Hf, V, Ta, Cr, Mo y Nb, pero con valores de T_c inferiores a 1 K y una cota superior de 11 K en el pseudo-ternario Zr_{0,13}Mo_{0,87}B₂.

Por ello, el descubrimiento de superconductividad en el MgB₂ por Jun Akimitsu y colaboradores [Nagamitsu *et al* (2001)] con $T_c \approx 39$ K era arduo de imaginar en el contexto de los valores alcanzados en otros boruros. Aunque, igualmente, era difícil de entender porqué pasó desapercibida su presencia en los estudios sistemáticos que se habían realizado y tardó tanto en descubrirse.

La síntesis y propiedades químicas del MgB₂ se conocían perfectamente desde 1953 y en el año 2001 se podía adquirir comercialmente en grandes cantidades (kilogramos) por ser de uso común en distintos procesos de síntesis. Este hallazgo se debió a una casualidad ya que trataban de sintetizar un análogo al CaB₆ que presenta comportamiento semiconductor y que sorpresivamente se hace ferromagnético [Cava (2001)]. Al medir las características de uno de los precursores, que era el MgB₂, encontraron su comportamiento superconductor y el mayor valor de $T_c = 39$ K encontrado hasta entonces para compuestos distintos de los SAT.

A los pocos meses de la comunicación de su descubrimiento (enero 2001), numerosos grupos de investigadores comenzaron a trabajar en este material haciendo un ingente trabajo

⁹⁶ En la investigación de estos superconductores y de otros basados en grandes moléculas orgánicas se produjo el mayor fraude científico en Superconductividad y uno de los más sonados en el ámbito de las Ciencias con la falsificación de los datos de 25 artículos publicados entre 1998 y 2001 en revistas de máximo prestigio y que fue protagonizado por Hendrik Schön. En 2002, un comité independiente de Bell Laboratories, institución a la que pertenecía este investigador, indagó este fraude emitiendo un informe (doi:10.1103/aps.reports.lucent) por falsificación de datos y se han retirado muchos de éstos artículos. En uno de ellos [Schön J H *et al* (2000) *Nature* **408**, 549-552] se afirmaba haber encontrado valores de $T_c = 52$ K en cristales de C_{60} .

en muy poco tiempo. Se esperaba que el MgB₂ fuera el primero de una nueva familia de materiales superconductores. Sin embargo no ha sido así, el MgB₂ tiene de lejos el record de T_c de todos los compuestos de boro [Buzea y Yamashita (2001)], su comportamiento es excepcional y no ha permitido progresos significativos.

Otros diboruros, con la misma estructura hexagonal simple (ver **Figura XIV**), alcanzan valores de T_c muy inferiores, 9,5 K (TaB₂) y de 5,5 K (ZrB₂), pero además difieren en que los portadores eléctricos son huecos en lugar de electrones lo que sitúa al MgB₂ en una posición singular. Por otro lado, las medidas bajo presión dan disminuciones de T_c sin modificar la estructura cristalográfica y lo mismo sucede al sustituir el Mg por Li o Al, o el B por C [Vinod *et al* (2007)]. Igualmente, al irradiar MgB₂ con iones se producen reducciones significativas de T_c por el desorden y las tensiones que se inducen en las muestras.



Figura XIV. *Estructura cristalográfica del MgB*₂, mostrando la celda hexagonal simple en la que los átomos de boro forman un red similar a la del grafito.

El MgB₂, a temperatura ambiente, tiene un comportamiento metálico debido a la transferencia de electrones del Mg, que casi se ioniza a Mg²⁺, a los planos de B que son estructural y electrónicamente como los del grafito. Los electrones transferidos a los átomos de B tienden a juntar sus capas reduciendo las distancias a lo largo del eje -c. Las bandas que contribuyen a la conducción eléctrica son las procedentes del B; una tridimensional y metálica entre planos π (p_z) y otra bidimensional y covalente σ (p_{x-y}) ligeramente dopada con huecos.

Las medidas del *efecto isotópico* sustituyendo ¹⁰B por ¹¹B, realizadas de forma casi inmediata a su descubrimiento, [Bud'ko *et al* (2001)] detectaron un desplazamiento de T_c de 0,85 K, que conducen a valores de $\alpha_B = 0,26 - 0,30$. Igualmente, vieron un mínimo efecto isotópico del Mg, $\alpha_{Mg} = 0,01$ y fueron verificadas por otros autores. Esto ha permitido establecer que el acoplamiento electrón-fonón, fundamentalmente de los planos de B, es el origen de la superconductividad. Los altos valores de T_c estarían asociados al bajo peso atómico del B y a la fortaleza de los enlaces de sus planos (hibridación sp^2), que daría una interacción fonón-electrón muy intensa. La confirmación de que su comportamiento sigue la *teoría BCS* con pares de Cooper en *onda-s* y su simple estructura han concitado un enorme interés en su conocimiento básico. La anisotropía inherente a su estructura formada por apilamiento de planos de B y de Mg se transmite a las propiedades físicas pero no es extrema con valores de $B_{c2}(a-b)/B_{c2}(c) \approx$ 2 y longitudes de coherencia de $\xi_0(a-b) = 6,5$ nm $\xi_0(c) = 4,0$ nm, que dependen del tipo de muestra (orientación de los granos, láminas delgadas, etc.). Estos valores y la gran *longitud de penetración* $\lambda(0)=125$ - 140 nm hacen que sea un *superconductor tipo II* con $B_{c2}(0) > 30$ T.

La única diferencia con respecto a la *teoría BCS* nace de su anisotropía y de la contribución de más de una banda. Así se ha observado que la *brecha de energías* podría ser anisótropa o doble [Buzea y Yamashita (2001)] ya que todas las bandas no contribuyen por igual a la superconductividad. Se piensa que en el MgB₂ contribuyen dos bandas y por lo tanto hay dos *brechas de energías* dependiendo de la dirección del movimiento de los pares, con valores $\Delta(0)/k_B = 75$ K (*banda*- σ) y 29 K (*banda*- π).

La sencillez del material y los elevados valores de B_{c2} y J_c bajo campo, así como el buen contacto eléctrico intergranular han hecho que este material sea de interés para la fabricación de hilos conductores con elevada J_c en presencia de campos magnéticos intensos y capaces de operar entre 20 K y 30 K (compitiendo favorablemente con el Nb₃Sn) o para dispositivos electrónicos. Más aún, la posibilidad de utilizar en su fabricación las técnicas de polvo en tubo (PET), ampliamente desarrolladas para los SAT, han conducido a la rápida fabricación de hilos mono y multifilamento que en la actualidad se están optimizando con sustituciones del B por C para aumentar B_{c2} [Yamada *et al* (2007)].

Arseniuros de hierro superconductores

En una búsqueda de óxidos semiconductores transparentes de baja dimensionalidad para su aplicación en dispositivos se produjo el descubrimiento de superconductividad en oxipnicturos de hierro [Hosono (2008)]. Inicialmente, encontraron que el compuesto cuaternario LaFePO era superconductor con $T_c \le 5$ K [Kamihara *et al* (2006)], pero al sustituir P por As se encontró que en los oxi-arseniuros cuando se reemplazaba parcialmente O por F, LaFeAs(O_{1-x}F_x) y para concentraciones $0,05 \le x \le 0,12$, [Kamihara *et al* (2008)] también eran superconductores con $T_c \le 26$ K

Al aplicar presión hasta 4 GPa en el LaFeAs($O_{1-x}F_x$), T_c aumentaba hasta 43 K [Takahashi *et al* (2008)] y un comportamiento similar se observaba en óxidos no estequiométricos LaFeAs $O_{1-\delta}$ con $T_c = 50$ K a 1,5 GPa. Poco después, al sustituir el La por Y o por otras tierras raras; RE = Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, y Tb en los oxi-arseniuros REFeAs($O_{1-x}F_x$) y REFeAs O_{1-d} se obtuvieron aumentos de T_c hasta 54 K - 56 K [Kito *et al* (2008), Ren *et al* (2008), Yang *et al* (2008)] con valores de $B_{c2}(0)$ entre 60 T y 100 T.⁹⁷

⁹⁷ Los oxi-fosfuros y oxi-arseniuros de estequiometría LaMPnO con Pn= P o As, son superconductores con los metales de transición M = Fe o Ni mientras que no lo son cuando M = Mn, Co o Zn [Hosono (2008)].

Estos valores de T_c y de $B_{c2}(0)$, que sitúan los arseniuros sólo por debajo de los SAT, rompen el monopolio que han mantenido los óxidos de cobre desde 1986. La presencia de estructuras bidimensionales de As-Fe (*i.e.*; con Fe que es otro metal de transición) similares a las de Cu-O de los SAT abre además nuevas perspectivas en la comprensión del origen de su superconductividad.

La estructura cristalina de los pnicturos REFeAsO, recogida en la **Figura XV**, está formada por un apilamiento en el eje-*c* de capas alternadas de tetraedros de óxi–fluoruros, $RE_2(O_{1-x}F_x)_2$ o de óxidos no estequiométricos, $RE_2(O_{1-\delta})_2$, cargados positivamente, y de capas de tetraedros Fe_2As_2 cargadas negativamente. El Fe está coordinado con cuatro átomos de As formando tetraedros FeAs₄ que comparten aristas y cuya reducida distancia Fe-As sugiere un enlace covalente, dando capas plano-cuadradas de átomos de Fe similares a las de Cu presentes en los SAT.



Figura XV. Estructuras cristalográficas tetragonales del LaFeAsO, BaFe₂As₂ y a-FeSe

Los compuestos estequiométricos REFeAsO son semimetales con simetría tetragonal (*P4/nmm*). A bajas temperaturas los momentos magnéticos del Fe (que alcanzan 0,35 μ_B en LaFeAsO) se ordenan AFM por filas, mientras que los de las RE, cuando están presentes tienen valores próximos a los de los iones libres y se ordenan a más baja temperatura. Entre 140 K y 230 K, presentan anomalías en la resistividad, *C*_P(*T*) y susceptibilidad magnética que están asociadas a transiciones de fase estructurales a simetría ortorrómbica, al ordenamiento AFM o a la formación de SDW.

Cuando estos compuestos se dopan con electrones, por sustitución de O^{2-} por F⁻ o por la acción de vacantes de O, las anomalías asociadas a las SDW se desplazan a temperaturas menores. Con pequeñas diferencias, la misma evolución se produce al aplicar presión o al doparlos con huecos por sustitución de átomos de RE³⁺(en particular Nd) por Sr²⁺ o al sustituir Fe por Zn o por Co. A partir de unos determinados valores de la presión o de las substituciones presentan carácter metálico, desaparecen tanto la SDW como los momentos magnéticos de los Fe y se hacen superconductores.

Los valores encontrados en los oxi-arseniuros para ξ_0 varían entre 1,5 y 2 nm y para λ , entre 360 y 410 nm por lo que son *superconductores tipo II*, y a temperaturas inferiores entre 5 y 10 K coexiste superconductividad y ordenamiento AFM de los momentos de las RE. Entre los pnicturos hay muchas posibilidades de realizar apilamientos de planos de tetraedros de Fe₂As₂ casi idénticos. Así en compuestos cuaternarios MFeAsF donde M = Sr, Ca y Eu se alcanzan hasta $T_c = 56$ K, en ternarios MFe₂As₂ con M = Ca, Ba, Sr, Eu que al doparlos alcanzan $T_c = 38$ K o el LiFeAs con $T_c = 18$ K.⁹⁸

Una estructura de capas similar, pero con Se en lugar de As, está presente en el compuesto binario α -FeSe_{1-x}, que se conoce desde hace más de 20 años, y que es superconductor cuando hay déficit de Se, por sustitución parcial de Se por Te o por la acción de altas presiones alcanzando un valor máximo de $T_c = 37$ K a 7 GPa.

Los fluoro-arseniuros MFeAsF, donde M = Sr, Ca y Eu es un metal divalente, tienen la misma estructura que la familia REFeAsO, pero alternando capas de tetraedros Fe₂As₂ y de grupos M₂F₂, y como éstos presentan transiciones SWD a temperaturas entre 113 K y 118 K. Al sustituir parcialmente los átomos divalentes M por tierras raras RE = La, Sm, Nd y Pr se produce un dopado de electrones y aparece superconductividad en muchos de ellos con un valor máximo de T_c = 56 K en el (Sr_{1-x}Sm_x)FeAsF [Wu *et al* (2008)] y de 57,4 K en el (Ca₁. _xNd_x)FeAsF [Cheng *et al* (2008)].

Los arseniuros MFe₂As₂ tienen estructura tetragonal (*I4/mmm*) y están formados por planos de octaedros Fe₂As₂, casi idénticos a los observados en el REFeAsO y con las mismas cargas, pero alternadas con otras de un metal divalente M y dos capas de Fe₂As₂ por celda unidad como puede verse en la **Figura XV**. Al bajar la temperatura tanto su comportamiento magnético como los cambios de fase (a ortorrómbico) y SDW son de nuevo muy similares.

En condiciones normales, los compuestos MFe₂As₂ para M = K y Cs son superconductores con $T_c < 4$ K mientras que para M = Ca y Sr [Torikaychvili *et al* (2008)] hacen falta altas presiones, alcanzado valores de 34 K a 3,5 GPa en Sr Fe₂As₂. También se incrementa T_c al sustituir parcialmente metales divalentes M = Ca, Ba, Sr y Eu por monovalentes A= Na, K y Cs, dando compuestos isoestructurales (M_{1-x}A_x)Fe₂As₂, dopados con huecos. Así en (Ca_{1-x}Na_x)Fe₂As₂ T_c alcanza 26 K [Shirage *et al* (2008)] en (Ba₁. _xK_x)Fe₂As₂, 38 K [Rotter *et al* (2008)] y en (Sr_{1-x}A_x)Fe₂As₂ con A = K y Cs [Sasmal *et al* (2008)] hasta 37 K. La sustitución parcial del Fe por Co o del As por P en los compuestos padre también produce superconductividad, así el Ba(Fe_{2-x}Co_x)As₂ presenta $T_c \le 20$ K y el EuFe₂(As_{2-x}P_x) $T_c \le 24$ K.

El LiFeAs es, hasta ahora, el único miembro de otra nueva familia de compuestos tetragonales (P4/nmm) que mantiene planos de tetraedros de Fe₂As₂ con las mismas características cristalográficas que las otras familias, pero ahora separadas por dos capas de Li

⁹⁸ Otra estructura similar con capas de tetraedros Fe_2A_2 pero más separadas entre sí está presente en el $Sr_4V_2Fe_2As_2O_6$ [Xiyu Zhu *et al* (2009) arXiv: 0904.1732] que en condiciones normales se hace superconductor a $T_c = 37,2$ K. Este hallazgo abre unas nuevas familias de oxi-arseniuros y oxi-fosfuros superconductores ya que el $Sr_4Sc_2Fe_2P_2O_6$ también lo es con $T_c = 17$ K.

que es un metal alcalino monovalente y que se hace superconductor con valores de $T_c = 18$ K y $B_{c2}(0) > 80$ T [Tapp *et al* (2008)]. Ese compuesto no presenta SDW, los portadores son electrones y se hace superconductor sin doparlo.

Los cálculos de teoría de bandas de los pnicturos REFeAsO revelan un marcado carácter bidimensional de las densidades electrónicas, N(E) que en las proximidades E_F están gobernadas por la hibridación de orbitales d_{xy} y $d_{x^2-y^2}$ del Fe con los p del As en las capas Fe₂As₂, mientras que las provenientes de los átomos RE de las capas REO están lejos y el solapamiento de los orbitales p del O es débil.

Resultados preliminares del efecto isotópico al sustituir ⁵⁶Fe por ⁵⁴Fe en (Ba_{1-x}K_x)Fe₂As₂ dan valores contradictorios con exponentes α_{Fe} entre 0,40 y -0,18 mientras que la sustitución del ¹⁶O por ¹⁸O en SmFeAs(O_{1-x}F_x) produce variaciones muy inferiores con $\alpha_O = -0,07$ [Liu *et al* (2008)]. El papel subalterno del oxígeno estaría igualmente avalado por la presencia de superconductividad en la familia (M_{1-x}RE_x)FeAsF. Estos resultados del efecto isotópico han permitido considerar que los modos fonónicos asociados a la capa de tetraedros Fe₂As₂ serían los responsables de la superconductividad y basándose en la teoría de acoplamiento fuerte de Eliashberg se ha predicho que, en los arseniuros de Fe, *T*_c podría llegar hasta 90 K [Fan (2009)].

Los resultados en los arseniuros distan mucho de estar completos y todavía no hay estudios que sean concluyentes sobre su origen y características. Las medidas de resonancia magnética nuclear de la relajación espín-red indicarían la presencia de líneas de nodos en la *brecha de energía* mientras que las de espectroscopia de foto-emisión con resolución angular darían la presencia de más de una brecha, sin nodos y débilmente anisótropas. En cualquiera de los casos, se incluirían en el grupo de los *superconductores no convencionales*.

6- Aplicaciones de los superconductores

Las aplicaciones de la superconductividad cubren un amplio espectro de posibilidades que no se ha desarrollado completamente por las limitaciones tanto de los materiales como de los sistemas de refrigeración criogénica necesarios para llevarlos a las temperaturas de operación. Aunque incrementar los valores de T_c ha sido una meta constante en la historia de la Superconductividad, para el desarrollo de la mayoría de las aplicaciones con *superconductores tipo II* lo más importante son los valores de la densidad de corriente critica, $J_c(T,B)$, y de los campos magnéticos que se pueden alcanzar sin que aparezca resistencia al paso de corriente, $B_{irr}(T)$. En la **Figura XVI** se han recogido los valores de estos parámetros en los materiales superconductores de mayor uso.



Figura XVI. Diagramas $B_{irr}(T)$ y $B_{c2}(T)$ de los materiales superconductores de baja temperatura (Nb-Ti y Nb₃Sn), del MgB₂ y de los SAT (YBCO y Bi-2223) y temperaturas de ebullición a presión atmosférica de distintos gases de uso común en Criogenia.

Aunque los valores de T_c de algunos SBT llegaban a 23 K, lo que teóricamente permitiría el uso de hidrógeno líquido como refrigerante (punto triple del hidrógeno a 14 K), el He líquido fue elegido porque se necesitan temperaturas de trabajo suficientemente alejadas de T_c (del orden del 60% de T_c) para que los sistemas fueran seguros frente a inestabilidades térmicas y por la reducción del peligro de su manipulación ya que el hidrógeno puede formar mezclas explosivas con el oxígeno del aire.

La complejidad en el manejo de helio líquido (producción, transporte, almacenamiento y transferencia) y su coste no fueron obstáculos para comenzar a desarrollar prototipos y demostradores con SBT para muy distintas aplicaciones, aunque muy pocos llegaron a comercializarse. La disponibilidad de materiales SAT, cuyo uso puede reducir enormemente los costes de operación, revivió a partir de 1986 el interés en estas aplicaciones y en el diseño de nuevas que están dirigidas a dos áreas con tamaños y niveles de energías distintos:

Aplicaciones de tamaño pequeño. Generalmente sistemas electrónicos que requieren baja potencia y que, típicamente usan láminas delgadas de materiales superconductores sobre substratos dieléctricos.

Aplicaciones de gran tamaño. Se identifican con las aplicaciones de potencia que exigen materiales (hilos largos o volúmenes de material considerables) con elevadas prestaciones de corrientes o de campos magnéticos. Entre ellas, por sus diferentes exigencias de prestaciones, se pueden considerar dos grandes grupos, aplicaciones para sistemas eléctrico y las relacionadas con la levitación.

Aplicaciones de tamaño pequeño: Sistemas electrónicos

Ginsberg en 1964 ya apuntaba el uso potencial de superconductores en circuitos electrónicos porque la ausencia de resistencia disminuiría la potencia total disipada y permitiría mayores niveles de integración. Sin embargo, esta ventaja no se ha revelado como decisiva y el mayor impacto ha venido de la utilización del efecto Josephson en la construcción de las unidades centrales de procesado (CPU) de ordenadores, la fabricación de sensores del campo magnético SQUID y el desarrollo de la metrología cuántica.

El descubrimiento de los SAT, recuperó el interés en el desarrollo de la electrónica superconductora impulsando la fabricación de láminas delgadas con las que construir microcircuitos integrados usando técnicas de crecimiento epitaxial y de litografía comunes a la electrónica semiconductora y, en particular, compatibles con las basadas en el silicio. Hoy en día, se puede decir que estas técnicas están bien establecidas y que las dificultades no están en los materiales sino en lograr sistemas y dispositivos electrónicos innovadores con un "nicho" propio en el mercado.

En el desarrollo de la electrónica superconductora se han producido sonados fracasos, más notables por las grandes expectativas creadas y el pobre resultado final, pero también algunos éxitos cuando se han conseguido prestaciones sin parangón.

Los materiales superconductores se han utilizado para diseñar y realizar distintos sistemas pasivos para su aplicación en ingeniería de microondas (por su baja resistencia superficial), sistemas de apantallamiento electromagnético (que utilizan el diamagnetismo del estado superconductor), bolómetros y detectores de partículas (que aprovechan su transición al estado normal), etc. Igualmente, con materiales superconductores, se han desarrollados sistemas electrónicos activos que hacen uso de las propiedades de las *uniones Josephson* para distintos dispositivos de electrónica digital y analógica – digital y para los sensores SQUID. Algunas de estas aplicaciones se reseñan a continuación.

Desarrollo de ordenadores con uniones Josephson

Como la electrónica digital funciona en sistema binario, al final de los años sesenta, se pensó en utilizar los dos estados de una *unión Josephson*, "*cero*" cuando no pasa corriente y "*uno*" cuando lo hace, tanto para memorias como para procesar la información con la ventaja de requerir intensidades inferiores (mil veces) a las de un transistor clásico. Esta reducción de la disipación de potencia permitiría aumentar la densidad de las unidades, reduciendo la distancia entre ellas y por lo tanto operar a mayor velocidad.

Hacia 1970, la Corporación IBM desarrolló un prototipo de ordenador basándose en uniones Josephson de Pb y sus aleaciones que operaba a temperaturas de He líquido. Tras la realización de distintos prototipos durante 14 años, este proyecto se abandonó en 1983 a pesar de las aparentes ventajas de sus prestaciones sobre los ordenadores convencionales, por otros procedimientos más convencionales (tecnologías de Si semiconductor de altas velocidades y procesado en paralelo). Igualmente, Japón entre 1981y 1989 desarrolló un proyecto de CPU basándose en circuitos integrados de uniones Josephson con superconductores metálicos de Nb y NbN [Takada (1991)]. Esta iniciativa continuó con sistemas híbridos superconductor/ semiconductor (Fujitsu-1992) y posteriormente se abandonó por distintas dificultades en las memorias "cache" de modo que, actualmente, no hay proyectos activos en esta aplicación.

Aplicaciones en Ingeniería de microondas

Una de las aplicaciones pasivas más exitosas con los SAT ha sido en Ingeniería de microondas, haciendo uso de la resistencia superficial de los superconductores, *R*_s, que no es nula pero si menor que la de los mejores conductores (Cu y Au) y que permite optimizar sus características. En la actualidad, se pueden adquirir comercialmente, de varias compañías privadas y públicas, filtros de microondas con altos valores del factor de calidad Q para operar a 4,5 GHz para su uso en comunicaciones inalámbricas, por ejemplo, en satélites.

Aunque no sea una aplicación de pequeño tamaño, la utilización de superconductores en el rango de radiofrecuencia se ha convertido en una tecnología importante para aceleradores electromagnéticos de partículas. Estos sistemas, que utilizan cavidades resonantes recubiertas con Nb en estado superconductor para beneficiarse de su baja R_s , son capaces de suministrar más de 5 GeV de aceleración y han sido una de los causas del aumento de prestaciones de los aceleradores de partículas que se dio en los años noventa.

Actualmente, estas cavidades resonantes se están utilizando en los aceleradores de las fuentes de espalación de neutrones (Oak Ridge National Laboratory y otras), del "X-ray free electron laser" de DESY (Alemania) y en distintos aceleradores lineales.

Sensores del campo magnético (SQUID)

Las aplicaciones de dispositivos superconductores activos basados en la interferencia cuántica: DC SQUID (1964), inventado por Silver, Jaklevic, Labe y Merceron, y RF SQUID (1965,) Zimmerman y Silver, han evolucionado de forma muy rápida [Clark (1977) y Ketchen (1991)]. Actualmente, los dos tipos de SQUID son comerciales y son fabricados tanto con SBT como con SAT y que acoplados a un transformador de flujo ofrecen sensibilidades record en la detección de campos magnéticos débiles y de gradientes de flujo.

Los dispositivos SQUID son sensores del campo magnético que proporcionan voltajes de salida periódicos en unidades del cuanto de flujo Φ_0 y que, desde un punto de vista electrónico, pueden considerarse como amplificadores electrónicos con una relación señalruido extremadamente buena, siendo capaces de medir variaciones del flujo magnético de $0.5 \times 10^{-5} \Phi_0$. Por ello, además de utilizarse en la medida de magnitudes electromagnéticas directamente relacionadas, se emplean para determinar temperaturas y desplazamientos. Hoy en día es común su uso en laboratorios para la realización de medidas eléctricas y magnéticas ultrasensibles y de forma creciente en gravimetría (medida de las variaciones gravitatorias locales) y en ensayos no destructivos.

Un campo de aplicación importante de los SQUIDs y de los sistemas de apantallamiento magnético ha sido el Biomagnetismo, desarrollando sistemas para la obtención de imágenes de los distintos órganos que en su actividad generan campos magnéticos. Así, por ejemplo, la actividad espontánea cerebral crea inducciones magnéticas medibles con SQUID que son del orden de $3x10^{-13}$ T mientras que en el corazón alcanzan $5x10^{-11}$ T, que son millones de veces inferiores al campo magnético terrestre $5x10^{-5}$ T [Willianson *et al* (1977) y Wikswo (1999)]. La medida de estas señales tan pequeñas exige que se eliminen los campos magnéticos parásitos provenientes del ambiente y del resto del cuerpo lo que se consigue utilizando bobinados adecuados y pantallas superconductoras.

En más de un centenar de hospitales ya se ha instalado sistemas computerizados con un número variable de SQUIDs que permiten obtener una imagen tridimensional y localizar las zonas en que se crea la actividad de distintos órganos: Por su especificidad e importancia, destaca su utilización para el estudio de la actividad cerebral, que está permitiendo por primera vez tener una herramienta experimental para abordar de forma no invasiva el conocimiento de las áreas locales que se activan en el cerebro con los distintos estímulos externos.

<u>Metrología cuántica.</u>

Los superconductores, al evidenciar a escala macroscópica efectos cuánticos, han posibilitado el desarrollo de patrones primarios con una precisión sin precedentes [Kamper (1977)], ya que relacionan las unidades básicas de determinadas magnitudes con las constantes físicas fundamentales tales como la carga y masa del electrón, la constante de

Planck, etc.

El Sistema Internacional de Unidades (SI), a partir de Enero de 1990, cambió el patrón de dos de las unidades eléctricas: el *voltio* y *el ohmio*. El *voltio patrón*, como unidad de fuerza electromotriz, pasó a basarse en el *efecto Josephson* consiguiendo una incertidumbre sin precedentes de 0,01 partes por millón utilizando el voltaje (entre 1 y 10 mV) que se desarrolla a 4,2 K en un conjunto de uniones Josehpson dispuestas en serie cuando por ellas pasa una intensidad y son uniformemente irradiadas con microondas de 70 a 100 GHz. Este *patrón* mejora en dos órdenes de magnitud la precisión que se conseguía con los anteriores basados en bancos de celdas Weston.

Igualmente, en 1990, la realización física del *ohmio patrón*, como unidad de resistencia eléctrica pasó a basarse en el efecto Hall cuántico, que aparece en determinados materiales semiconductores a bajas temperaturas y altos campos magnéticos, entre 5 y 10 T, que sólo son alcanzables de forma estable con bobinados superconductores.

Aplicaciones de gran tamaño: Sistemas eléctricos de potencia

La sustitución de conductores normales por superconductores, con altos valores de J_c y de B_{c2} , en grandes sistemas eléctricos tiene ventajas considerables ya que permite aumentar su eficiencia y reducir peso y tamaño. Pero, además, su uso puede aportar nuevas soluciones a que no serían posibles con conductores normales, por lo que se han diseñado y construido numerosos prototipos [Bogner (1977) y Wilson (1983)]. Las desventajas, además de la necesidad de enfriar el sistema y mantenerlo a bajas temperaturas, fundamentalmente están en que un gran número de los sistemas eléctricos de potencia utilizan corrientes y campos alternos AC y que en ese caso los superconductores disipan potencia.

La capacidad de transportar elevadas intensidades de corriente sin resistencia y con secciones mínimas de los hilos superconductores se explota en sistemas tales como: bobinas para la creación de altos campos magnéticos, bobinados de motores, generadores y transformadores, bobinados para la contención del plasma en el International Thermonuclear Experimental Reactor (ITER), líneas de transmisión de corriente DC y AC, transformadores, sistemas para el almacenamiento magnético de energía o para la mejora de la calidad de la red eléctrica (SMES), sistemas magnéticos de separación de menas, generadores magneto-hidrodinámicos, levitación de trenes...

El aumento brusco de resistencia eléctrica de los materiales superconductores al pasar del estado superconductor al normal se utiliza en aplicaciones como son los limitadores resistivos de la intensidad de corriente eléctrica cada vez mas necesarios para la estabilidad de la red. La mala conductividad térmica del estado superconductor es la base del uso de barras de alimentación para la inyección de altas intensidades de corriente a los sistemas superconductores que operan a bajas temperaturas. Las fuerzas repulsivas que producen levitación se utiliza en cojinetes superconductores ... Venciendo el escepticismo de la comunidad científica, a partir de 1954 [Yntema (1987)] comenzó la construcción de bobinas para la producción estable de altos campos magnéticos que empezaron en distintos laboratorios. Primero se investigaron bobinados con hilo de Nb y núcleos ferromagnéticos que permitieron alcanzar 0,7 T a 4,2 K en un pequeño entrehierro y luego solenoides sin núcleo con los que Autler (1960) obtuvo 2,5 T y consiguió operar en modo continuo. En su fabricación se observaron grandes mejoras en las propiedades de los hilos con el trabajo en frío y la introducción de precipitados microscópicos, avances empíricos que se produjeron antes de conocer las bases científicas de los materiales superconductores y que evidenciaron que J_c podía incrementarse independientemente de la propiedades intrínsecas de T_c o B_{c2} .

Finalmente, a partir del descubrimiento de las aleaciones de Nb₃Sn [Kunzler *et al* (1961)] se dieron grandes avances en los valores de J_c , pero tecnológicamente fue el uso de las aleaciones dúctiles superconductoras Nb-Zr ($T_c = 12$ K) y Nb-Ti ($T_c = 7 - 10$ K) y la comprensión del anclaje de la *red de tubos de flujo* por los defectos del material lo que permitió desarrollar conductores capaces de alcanzar elevados valores de J_c para poder hacer con ellos bobinados adecuados para alcanzar campos entre 4 y12 T.

La imposibilidad de utilizar electroimanes para valores superiores al campo de saturación de los núcleos ≈ 2 T, el sencillo funcionamiento de las bobinas superconductoras y el pequeño volumen de los sistemas auxiliares necesarios hicieron que rápidamente éstos conjuntos fueran competitivos para alcanzar campos intensos.⁹⁹ A partir de los años sesenta, fueron comerciales los sistemas con bobinas superconductoras y su uso desde entonces es común en muchos laboratorios. Hacia 1980 estos sistemas alcanzaron el mundo industrial para aplicaciones que precisan grandes campos magnéticos y desde entonces su fabricación sigue siendo, por volumen económico, el mayor nicho del mercado de superconductores.

Un resumen de las demandas de inducción magnética *B* y de densidades de corriente crítica ingenieril, J_{ing} ,¹⁰⁰ exigidas a los superconductores en una serie de aplicaciones eléctricas de potencia, se ha recogido en la **Tabla X**. Lógicamente, a las temperaturas y campos de operación, estos valores deben ser menores que los correspondientes $J_c(T, B)$ y $B_{irr}(T)$ del material con que se construyan pero, además, deben soportar los intensos esfuerzos mecánicos producidos por las fuerzas tipo Lorentz que se ejercen sobre las corrientes y ser

⁹⁹ Por condiciones de estabilidad térmica, la densidad de corriente máxima que se utiliza habitualmente en los conductores de cobre es entre 10⁶ y 10⁷ A/m², magnitud que está limitada por el daño que pueden causar en los asilamientos los incrementos de temperatura que producen corrientes más elevadas ya que a 10⁸ A/m² se funden. Estos valores puede aumentar en más de un orden de magnitud a temperaturas criogénicas, pero sigue siendo varios órdenes de magnitud inferiores a los valores de *J*_c de los materiales superconductores.

¹⁰⁰ Todos hilos superconductores que se utilizan en las distintas aplicaciones son materiales compuestos de un superconductor y una elevada fracción de un metal normal por lo que el parámetro relevante no es J_c sino la *densidad crítica ingenieril*, J_{ing} .

estables térmicamente para disipar las pérdidas de potencia AC y la energía magnética almacenada en caso de una súbita transición del superconductor al estado normal (*quench*).

Al igual que en las aplicaciones electrónicas, se han realizado muchos prototipos de sistemas eléctricos de potencia tanto con conductores SBT como con SAT-1G y SAT-2G, pero muy pocos han pasado a comercializarse por consideraciones técnicas y socioeconómicas que abarcan las elevadas exigencias de fiabilidad, la inercia de la industria eléctrica de potencia, la complejidad del uso de líquidos criogénicos, la amortización de las instalaciones y el coste para mantener las bajas temperaturas de operación.

Tabla X Prestaciones mínimas que deben cumplir la inducción magnética, B, y de las densidades de corriente ingenieril, J_{ing} , para abordar con materiales superconductores las distintas aplicaciones eléctricas de potencia que se recogen [Doss (1989)].

Aplicación	<i>B</i> [T]	$J_{\rm ing} \left[{ m A}/{ m m}^2 ight]$
Interconexiones	0,1	5 x 10 ¹⁰
Líneas de transmisión AC	0,2	10 ⁹ - 10 ¹⁰
Líneas de transmisión DC	0,2	2 x 10 ⁸
Transformadores	0,3 - 3,0	10 ⁹
Almacenamiento de energía	2,5 - 5	5 x 10 ⁹
Generadores, motores	2,5 - 5	$4 \times 10^8 - 10^9$
Separación magnética	2,0 - 5	3 x 10 ⁸
Levitación magnética	5-6	4 x 10 ⁸
Fusión nuclear	10-15	10 ⁹
Limitadores de corriente	> 5	10 ⁹

En muchas de las aplicaciones recogidas en la **Tabla X**, el límite está en las características electromagnéticas de los hilos superconductores con que se construyen. Las tecnologías de fabricación de hilos conductores con aleaciones de Nb-Ti están maduras, permitiendo la fabricación hilos conductores con las longitudes y geometrías deseadas y cuyas propiedades mecánicas son similares a los de otros metales convencionales. Las de Nb₃Sn están bien establecidas pero la necesidad de terminar la síntesis con un recocido después de hacer el bobinado limita su uso.

Utilizando conductores SAT-1G o SAT-2G es posible trabajar a 77 K por lo que éstos pueden operar con nitrógeno líquido a presión atmosférica o con refrigeradores de circuito cerrado, que disminuyen considerablemente los costes operacionales. Sin embargo, la utilización de SAT para la generación de campos magnéticos intensos ha sido reducida hasta la fecha y su aplicación en sistemas comerciales es testimonial.

Los sistemas de Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

El fenómeno de la resonancia magnética nuclear, descubierto en 1946 por Felix Bloch y Edward Purcell,¹⁰¹ en las décadas de los cincuenta y sesenta se convirtió en una técnica de análisis físico y químico de moléculas y uso común en laboratorios. La necesidad de generar campos magnéticos elevados y homogéneos hizo que en los sesenta se comenzara a utilizar bobinas de SBT en los espectrómetros RMN.

Su funcionamiento se basa en la resonancia de la precesión de los momentos magnéticos nucleares de determinados isótopos: ¹H, ¹³C, ³¹P, ¹⁹F y ²³Na. La muestra, generalmente en disolución, se coloca en el interior de un campo magnético homogéneo (entre 0,5 y 4,7 T) que hace preceder estos momentos. Simultáneamente, se incide con radiación electromagnética de radiofrecuencia, siendo una frecuencia habitual \approx 330 MHz, y se estudia su espectro de absorción ya que aparecen líneas asociadas a cada momento nuclear y a su entorno atómico próximo. Así, por ejemplo, la resonancia de los protones daría señales distintas cuando están libres o en el hidrógeno ligado a radicales como -HO, -CH₂, -CH₃, -NH₃ y puede identificarse su presencia y concentración.

Hay una continua demanda para incrementar los campos magnéticos de los sistemas de RMN ya que permite aumentar la frecuencia de la radiación y con ella la resolución. Se ha logrado trabajar a 950 MHz, valor próximo al límite de 1 GHz que se puede alcanzar utilizando bobinas de SBT en las mejores condiciones (con aleaciones Nb-Ti se alcanzan campos de 20 T operando a 1,8 K y con Nb₃Sn hasta 21,3 T). Superar este límite requieren sistemas mixtos de bobinas que utilicen SBT y SAT que se están desarrollando.

A partir de los resultados de Raymond Damadian (1971) de que los tiempos de relajación magnética nuclear de los tejidos tumorales eran diferentes de los normales comenzó su utilización en la detección de enfermedades y el mayor impacto social de las técnicas de RMN ha venido del desarrollo de las técnicas de obtención de imágenes de los tejidos blandos del cuerpo humano¹⁰² y su uso en diagnóstico clínico [Davies (1999)].

Las imágenes RMN para diagnóstico clínico, generalmente, siguen la resonancia de los protones en campos entre 0,1 y 1,5 T y proporcionan un mapa tridimensional de la distribución espacial de determinados compuestos que se correlacionan con distintos tejidos y procesos biológicos. Para ello, el cuerpo completo o las partes a observar deben colocarse en el interior de un campo magnético homogéneo e intenso y aplicar pulsos de radiación electromagnética de radio frecuencia para cambiar su precesión, observando su decaimiento. Utilizando gradientes del campo es posible localizar la parte del cuerpo de la que proceden y

¹⁰¹ Felix Bloch y Edward MIlls Purcell recibieron el Premio Nobel en Física 1952 por el desarrollo de nuevos métodos para medidas de precisión magnética nuclear y descubrimientos relacionados.

¹⁰² Paul C Lanterbur y Sir Peter Mansfield recibieron el Premio Nobel en Fisiología y Medicina 2003 por sus descubrimientos relativos al proceso de elaboración de imágenes de resonancia magnética nuclear.

mediante un procesador rápido de las señales que se reciben se pueden construir imágenes de las secciones transversales del organismo.

La calidad de las imágenes aumenta considerablemente con la inducción magnética por lo que en la actualidad el 85% de las instalaciones de RMN existentes en el mundo (varias decenas de miles) utilizan bobinas superconductoras de dimensiones características; $Ø_{int}$ = 1 m, $Ø_{ext}$ = 2 - 2,5 m y 2 - 3 m de longitud hechas con NbTi multifilamento en matriz de cobre capaces de obtener campos superiores a 1 T a temperaturas de operación de 4,2 K.

Grandes aceleradores de partículas.

El guiado, aceleración, focalización y análisis de haces de partículas cargadas a gran velocidad que se utilizan en los laboratorios de investigación de Física de altas energías se realiza mediante dipolos y cuadrupolos magnéticos siendo otra de las aplicaciones en la que los superconductores no tienen competencia ya que las demandas de campos magnéticos permanentes hasta 10 T no pueden obtenerse de otro modo. Igualmente, bobinados superconductores están presentes en las cámaras de detección de burbujas en las que, con frecuencia, se estudian las colisiones entre partículas ya que conociendo el radio de curvatura de sus trayectorias en un campo magnético uniforme se puede determinar su momento.

La primera aplicación de materiales superconductores en detectores se realizó a principios de los años setenta en la cámara de burbujas del Argonne National Laboratory y desde entonces su uso se ha incrementado sin pausa, aunque la gran duración de su construcción (entre 10 y 20 años) introduce retardos importantes. En 1983, el Fermi Nacional Acelerador Laboratory (Chicago- EEUU) completó el primer anillo acelerador totalmente superconductor con 774 dipolos magnéticos de 6 m de longitud y 210 cuadrupolos utilizando hilos de Nb-Ti.

Desde 1987, hay más de 1.000 bobinas superconductoras (entre dipolos y cuadrupolos) en operación rutinaria a 4,2 K y en un perímetro de 6 km en el acelerador de protones de 1.000 GeV (Tevatron) del Fermi Laboratory e igualmente están presentes en los detectores. Un número similar de bobinas están en operación desde principios de los 90 en HERA (Hadron Electron Ring Accelerator- DESY – Hamburgo - Alemania) que usan hilos de (Nb- 1,5% at Ti)₃Sn en matriz de aluminio por los que circulan intensidades hasta 6,5 kA creando campos de 4,4 a 4,7 T.

Más recientemente, el laboratorio Large Hadron Collider del CERN (Ginebra-Suiza), en 2008 ha puesto en pruebas sus superconductores y sistemas electrónicos. En sus 28 km de longitud del anillo contenedor y acelerador de las partículas se utilizan tanto bobinas como barras de alimentación superconductoras. Hay 1.800 dipolos (~ 9 m de longitud cada uno) y 400 cuadrupolos (~ 4 m) que utilizan hilo de Nb-Ti-Ta enfriado a 1,8 K. En su alimentación de corriente se utilizan 1.180 barras de SAT (cintas compuestas de aleaciones Ag-Au y Bi-2223) por las que pasan varias intensidades hasta 13 kA y que actúan entre 77 K y 1,8 K para minimizar las pérdidas por conducción térmica. Además, bobinados superconductoras de NbTi están presentes en los detectores ATLAS (25 m y 4 T de campo) y CMS de esta misma instalación.

Líneas de transmisión de corriente alterna

Las sustituciones de grandes líneas aéreas¹⁰³ de transporte de corriente alterna por cables superconductores subterráneos comienza a ser viable en las proximidades de grandes centros urbanos cuando las restricciones medio-ambientales, para reducir la contaminación electromagnética o el impacto visual, son severas. Este soterramiento permitiría aumentar la potencia transmitida entre tres y cinco veces del sistema equivalente de cobre lo que es un incentivo añadido para colocar estratégicamente estas líneas en la red eléctrica y resolver problemas de sobrecargas y de congestión. El Departamento de Energía de EEUU actualmente considera los cables SAT como un componente principal de una moderna "autopista" de la electricidad, que pueda transmitir fácilmente la electricidad a sitios remotos.

Los primeros prototipos de cables superconductores se diseñaron con SBT [Bogner (1977)] pero nunca se pasó de construir con ellos pequeños prototipos para demostrar su viabilidad técnica que estaban muy lejos de ser económicamente rentables. Muchas de estas iniciativas se han retomado utilizando los conductores SAT-1G y SAT-2G, empleando nitrógeno líquido como refrigerante y actualmente están en pruebas distintos prototipos. Como en las líneas de transmisión AC se trabaja a campos magnéticos bajos, la elección de uno u otro tipo de materiales está condicionada, principalmente, por la longitud y el precio de los materiales superconductores.

El primer cable SAT trifásico de transmisión de potencia conectado a una red AC fue el prototipo de Albany- EEUU (2006) con 350 m de longitud, 800 A de intensidad, 34,5 kV de voltaje y 48 MVA de potencia que utilizaba nitrógeno líquido como refrigerante. El último prototipo de cable trifásico SAT, para verificar en una red eléctrica real la viabilidad de la tecnología, entró en operación en Abril 2008 en Holbrook (New-York EEUU). Su longitud, 600 m, intensidad máxima, 2.400 A, voltaje de operación, 138 kV, y potencia total, 574 MVA, (capaz de abastecer 300.000 hogares) son el récord actual de líneas de transmisión. En la misma iniciativa se está tratando de sustituir parte de los materiales SAT-1G utilizados por SAT-2G y desarrollar una línea similar de 10 km de longitud

Iniciativas y demostradores tecnológicos similares se están desarrollando actualmente en Japón y en otros países europeos. En España, el laboratorio Labein (País Vasco) y el Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona con distintas empresas en 2008 comenzaron un proyecto (Super 3C) para desarrollar un cable superconductor de 30 m.

¹⁰³ En la actualidad se estima que las pérdidas de las líneas aéreas de transporte por calentamiento resistivo son del orden 5% de la potencia que transmiten. No es un elevado porcentaje y aunque representan una gran cantidad total no se ha desarrollado la tecnología para su sustitución por líneas superconductoras.

7- Epílogo

En el año 2011 se cumplirán 100 años del descubrimiento de la Superconductividad y por comparación con otros fenómenos o propiedades de la materia conocidos desde un tiempo igual o menor, sería de esperar que tras un periodo histórico de maduración fuera en la actualidad un conjunto de conocimientos completamente acreditado con una temática, límites, materiales y aplicaciones bien determinadas.

La formulación de la *teoría BCS* (1957), que hizo una síntesis de las teorías previas y de la fenomenología conocida, constituyó un hito fundamental para la comprensión del origen microscópico de la Superconductividad, consiguiendo acuerdos sorprendentemente buenos con las propiedades de la mayoría de los SBT. Su éxito fue identificar el mecanismo principal de la superconductividad en metales y aleaciones, el acoplamiento electrón-fonón que formaba parejas de electrones, y elaborar un modelo simple para caracterizar los niveles de energía inferior de este estado cuántico macroscópico basado en tres parámetros que se podían determinar fácilmente con los resultados experimentales.

De igual importancia para la Superconductividad, fue el impulso de Abrikosov (1957) estableciendo definitivamente la presencia de dos tipos distintos de superconductores y la existencia de una *red de líneas de flujo* en el *estado mixto* de los del *tipo II*. Su utilización explicó las propiedades magnéticas y de transporte de corriente eléctrica, permitió modelar su comportamiento y optimizar los materiales, siendo sus conclusiones de total validez en la actualidad.

El desarrollo de *teoría BCS* en los años sesenta y setenta permitió explicar muchas de las discrepancias menores con los resultados experimentales y avanzar con éxito predicciones, consolidando una visión global que confinaba la superconductividad a ser una característica de algunos metales y aleaciones a bajas temperaturas con fronteras precisas y bien establecidas por la interacción fonón-electrón (*límites de McMillan*). Éste escenario queda reflejado fielmente en los libros tales como es el excelente texto de Tinkham (1975) dirigido a estudiantes graduados.

Esta situación se mantuvo hasta el hallazgo de superconductividad en óxidos cerámicos de cobre SAT (1986), pero desde entonces se ha transformado en un campo de límites desconocidos siendo una manifestación cuyo origen es, en muchos casos, una incógnita y que, por el número de publicaciones, continúa siendo uno de los campos de la Física más investigados.

El descubrimiento de los SAT, además del cambiar el paradigma que representaba la *teoría BCS*, supuso un punto de ruptura por las diferencias de comportamiento y naturaleza respecto de los metales y aleaciones SBT conocidos. Paralelamente, la simplificación criogénica y mejora de los posibles rendimientos energéticos concitó un interés industrial sin precedentes por sus aplicaciones y tuvo un impacto mediático sin parangón, propiciando

generosas subvenciones públicas y privadas y una amplia incorporación de investigadores que cesó a mediados de los 90 volviendo a un desarrollo más sosegado.

En 2008, la aparición de superconductividad en oxi-arseniuros de hierro ha terminado el monopolio de altos valores de T_c que tenían los SAT. Ya se conocen tres familias distintos de pnicturos con $T_c > 30$ K cuyas propiedades recuerdan las de los óxidos de cobre pero que presentan hechos diferenciales. Hasta ahora se han alcanzado $T_c \le 56$ K , valores que quizás puedan incrementarse abriendo "una nueva era del hierro tras la del cobre", de obvias connotaciones en la historia de las civilizaciones. Además, a pesar del poco tiempo transcurrido, es evidente que el análisis comparativo de estos hallazgos puede aumentar el conocimiento sobre el origen de la superconductividad en los SAT al focalizar la atención en las interacciones AFM bidimensionales en materiales con elementos (Cu y Fe) de la serie de metales de transición presentes en ambos casos.

En los últimos 25 años, el número de *superconductores no convencionales*, se ha ampliado considerablemente y la interacción electrón-fonón en muchos casos no basta para su comprensión por lo que el problema más importante de la Superconductividad es esclarecer su origen. Para avanzar en este problema, por un lado se está realizando una revisión de las limitaciones de la *teoría BCS (onda-d*, anisotropía, baja dimensionalidad, aparición de varias brechas...). Por otro lado se están considerando otros mecanismos capaces de producir interacciones atractivas entre electrones. Algunas de estas interacciones podrían ser las fluctuaciones de espín y de carga, las fluctuaciones magnéticas [Lee (2008)] o las propias *interacciones de intercambio* que originan los ordenamientos magnéticos a temperaturas de más de 1000 K en los metales Fe y Co. Éstas por sí mismas o ayudadas de las interacciones electrón-fonón darían origen a superconductividad.

Los balances de estas interacciones atractivas pueden ser muy diferentes en cada material y serán necesarias descripciones detalladas de forma que el *estado superconductor* emergería como el estado fundamental que proporciona el mejor compromiso entre la energía cinética de los portadores, el acoplamiento fonónico, la interacción de intercambio... *i.e.*, de todas las interacciones presentes.

La ausencia de una teoría microscópica que proporcione explicaciones al origen de la superconductividad en todos los materiales conocidos hace imposible predecir con el mínimo rigor los límites alcanzables de T_c por lo que la búsqueda de superconductores con $T_c > 77$ K todavía puede conducir a resultados y descubrimientos inesperados y el record de 164 K bajo presión encontrado en los SAT (1993) es probable que se supere en otros compuestos de esta familia. No obstante, sabemos que en los SBT, el cociente del acoplo y la energía de Fermi $\Delta/E_F \leq 0,01$ y que en los SAT (como YBCO y BSCCO) este ratio llega hasta 0,1 y que será difícil que $T_c \sim \Delta/k_B$ alcance valores próximos a temperatura ambiente.

Sin embargo, si que se conocen bien los mecanismos que limitan los valores de $J_c(T)$ y $B_{irr}(T)$ que, más que T_c , son los parámetros relevantes para su aplicación y se pueden intuir los límites prácticos de los materiales de interés tecnológico. Para alcanzar valores elevados de B_{c2} son necesarias longitudes ξ muy pequeñas. En los SAT ya se ha llegado a tamaños de ξ de unas pocas celdas elementales lo que introduce restricciones muy severas tanto por la perfección que deben tener los materiales a esa escala como por la reducción de la estabilidad del anclaje de *los tubos de flujo* que pierden rigidez y hacen que $B_{irr}(T) \ll B_{c2}(T)$. Por todo ello, a nivel práctico, con superconductores que tengan $T_c > 200$ K sería muy difícil preparar materiales que fueran tecnológicamente útiles.

Para concluir este balance era oportuno hacer algunas predicciones aplicando como única herramienta el método científico. Para ello se han considerado los conocimientos actuales extrapolando razonablemente las tendencias, lo que excluye cambios de paradigmas y saltos discontinuos en la evolución, por lo que es muy posible que no se hayan considerado aspectos que puedan ser los determinantes del futuro. De forma reiterada, en la historia de la Superconductividad, se han alternado periodos de estancamiento y otros de rápido desarrollo y es muy probable que siga pasando en el futuro. Así sucedió con el inesperado descubrimiento de los SAT que cambio el foco de atención de los materiales superconductores y abrió el campo de la Superconductividad a límites insospechados y, personalmente como investigador que vivió este del periodo de pasión y cambio, me gustaría que así fuera.

8- Referencias bibliográficas

Abrikosov A A (1957) Soviet Phys. JETP 5, 1174; (2008) Physica C 468, 97

Abrikosov A A y Gor'kov L P (1961) Soviet Phys. JETP 12, 1243

Amaya K, Shimizu K, Eremets M I, Kobayashi T C et al (1998) J. Phys. Condens. Matter 10, 11179

Ambegaokar V y Baratoff A (1963) Phys. Rev. Lett. 10, 486 y 11, 104

Anderson P W (1962) Phys. Rev. Lett. 9, 309

Anderson P W y Kim Y B (1964) Rev. Mod. Phys. 36, 39

Anderson P W y Rowell J M (1963) Phys. Rev. Lett. 10, 230

Anderson P W y Suhl H (1959) Phys. Rev. 116, 898

- Aoki D, Huxley A, Ressouche E, Braithwaite D, Flouquet J, Brison J-P et al (2001) Nature 413, 613
- Aschermann G, Friedeich E, Justi E, Kramer (1941) Physik. Zeit. 42, 349
- Ashcroft N W (1968) Phys. Rev. Lett. 21, 1748
- Autler S H (1960) Rev. Sci. Instr. 31, 369

Baird D C y Mukherjee B K(1968) Phys. Rev. Lett. 21, 996 y (1972) Phys. Rev. B 3, 1043

Barber Z H, Somekh R E, Evetts J E (1992) *Concise Encyclopaedia of Magnetic & Superconducting Materials*, editado por Evetts J E en Pergamon Press, pp 363

Bardeen J, Cooper L N, Schrieffer J R (1957) Phys. Rev. 108, 1175

Bardeen J y Schrieffer J R (1961) Progress in Low Temperature Physics vol. 3 editado por Gorter C J

Bean C P (1962) Phys. Rev. Lett. 8, 250; (1964) Rev. Mod. Phys. 36, 31

Bednorz J G y Müller K A (1986) Z. Phys. B 64, 189-193

Bednorz J G, Müller K A, Takashige M (1987) Science 236, 73

Benedict L X, Crespi U H, Louie S G, Cohen M L (1995) Phys. Rev. B 52, 14935

Berg E, Orgad D, Kivelson S A (2008) Phys. Rev. B 78, 094509

Berlincourt T G (1964) Rev. Mod. Phys. 36, 19

Bogner C (1977) en Schwartz B B y Foner S editores, Superconductor Applications: SQUID and

Machines, pp 547 y Superconducting Machines and Devices, Plenum Press, pp 401.

Brown A, Zemansky M W, Borres H A (1953) Phys. Rev. 92, 52

Bulaevskii L N (1987) *Superconductivity, Superdiamagnetism and Superfluidity*, editado por Ginzburg V L en Mir Publishers, pp 69

Bustarret E, Kacmarcik J, Marcenat C, Gheeraert E et al (2004) Phys. Rev. Lett. 93, 237005

Buzea C y Robbie K (2005) Supercond. Sci. Technol. 18, R1

Buzea C y Yamashita T (2001) Supercond. Sci. Technol. 14, R115

Bud'ko S L, Lapertot G, Petrovic C, Cunningham C E et al (2001) Phys. Rev. Lett. 86, 1877

Budnick J I, Lynton E, Serin B (1956) Phys. Rev. 103, 286

Butch N P, Andrade M C, Maple M B (2008) Amer. J. Phys. 78, 106

Brandt E H y Evetts J E (1992) *Concise Encyclopaedia of Magnetic & Superconducting Materials*, editado por Evetts J E en Pergamon Press, pp 163

Calverley A y Rose-Innes A C (1960) Proc. Roy. Soc. A, 255, 267

- Campbell A M y Evetts J E (1972) Adv. in Phys. 21, 199
- Cava R J, Batlogg B, Krajewsky J J, Farrow R L, Rupp Jr. L W et al (1988) Nature 332, 814
- Cava R J, Takagi H, Batlogg B, H. Zandbergen H W et al (1994) Nature 332, 146
- Cava R J (2001) Nature 410, 23
- Chang K J, Dacorogna M M, Cohen M L, Mignot J M et al (1985) Phys. Rev. Lett. 54, 2375
- Chanin G, Lynton E A, Serin B (1959) Phys. Rev. 114, 719
- Cheng P, Shen B, Mu G, Zhu X, Han F, Zeng B, Wen H H (2008) arXiv:0812.1192
- Chevrel R, Sergent M, Prigent J (1971) J. Solid St. Chem. 3, 515
- Chu C W, Hor P H, Meng R L, Gao L et al (1987) Science 235, 567 y Phys. Rev. Lett. 58, 405

Clark J (1977) *Superconductor Applications: SQUID and Machines*, editado por Schwartz B B y Foner S en Plenum Press, pp 67

- Cohen M L (1964) Phys. Rev. 134, A511; Rev. Mod. Phys. 36, 240
- Collver M M y Hammond R H (1973) Phys. Rev. Lett. 30, 92

Connétable D, Timoshevskii V, Masenelli B, Beille J, Marcus et al (2003) Phys. Rev. Lett. 91, 247001

- Cooper L (1956) Phys. Rev. 104, 1189
- Corak W S, Goodman B B et al (1954) Phys. Rev. 96, 1442; (1956) Phys. Rev. 102, 656
- Corak W S y Satterthwaite C B (1956) Phys. Rev. 102, 662

Cribier D, Jacrot B, Mashav Rao L, Farnoux B (1964) Phys. Lett. 9, 106

Datta T (1992) *Concise Encyclopaedia of Magnetic & Superconducting Materials*, editado por Evetts J E en Pergamon Press, pp 408

Davies F J (1999) *Applications of Superconductivity, NATO ASI Series*, editado por Weinstock H en Kluwer Academic Publishing, pp 385

Dolgov O V, Mazin I I, Parker F, Golubov A A (2009) Phys. Rev. B 79, 060502

De Bruyn Ouboter R (1987) IEEE Trans. Magn. MAG-23, 355 y (1997) Scientific American 276, 84

- De Haas W J y Voogd J (1930) Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden 208b, 214b,c
- Deaver B S y Fairbank W M (1961) Phys. Rev. Lett. 7, 43

Decroux M y Seeber B (1992) *Concise Encyclopaedia of Magnetic & Superconducting Materials*, editado por Evetts J E en Pergamon Press, pp 61

Deutscher G (1992) *Concise Encyclopaedia of Magnetic & Superconducting Materials*, editado por Evetts J E en Pergamon Press, pp 82

Deutscher G (2006) New Superconductors: from granular to High Tc, World Scientific

Devessai M, Hamlin J J, Schilling J S (2008) Phys. Rev. B 78, 064519

Doll R y Näbauer M (1961) Phys. Rev. Lett. 7, 51

Douglass D H (1961) Phys. Rev. Lett. 7, 14

Doss J D (1989) Engineer's Guide to High Temperature Superconductivity, John Wiley & Sons

Dresselhaus G y Chaiken A (1986) *Graphite Intercalation Compounds*, editado por Dresselhaus M S en Plenun Press, pp 387

Ekimov E A, Sidorov V A, Bauer E D, Mel'nik N N, Curro N J *et al* (2004) *Nature* **428**, 542 Eliashberg G M (1960) *Soviet Phys. JETP* **11**, 696 Emery N, Hérold C, d'Astuto M, Gracia V, Bellin Ch *et al Phys. Rev. Lett.* (2005) **95**, 870003 Essmann R H y Träuble H (1967) *Phys. Lett.* **24A**, 526

Fang W (2009) *Physica C* **469**, 177

Fisk Z, Thompson J D, Zirngiebl E, Smith J L, Cheong S-W (1987) Solid St. Comm. 62, 743

Flükiguer R (1992) *Concise Encyclopaedia of Magnetic & Superconducting Materials*, editado por Evetts J E en Pergamon Press, pp 1

Fogel H Ya, Buchstab E I, Bomze, Yu V, Yuzephovich O I *et al* (2002) *Phys. Rev. B* 66, 174513 y (2006) *Phys. Rev. B* 73, 161306

Fröhlich H (1950), Phys. Rev. 79, 845

Gavaler J P, Janocko M A, Jones C K (1974) Proc. LT 13, 3, 558

Gevalle T H y Hulm J K (1992) *Concise Encyclopaedia of Magnetic & Superconducting Materials*, editado por Evetts J E en Pergamon Press, pp 533

Giaever I (1960-a) Phys. Rev. Lett. 5, 147 y (1960-b) Phys. Rev. Lett. 5, 464

Ginzburg V L y Kirzhnits D A (1987) *Superconductivity, Superdiamagnetism and Superfluidity*, editado por Ginzburg V, Mir Publishers, pp 11

Ginzburg V L y Landau L D (1950) J. Exp. Theor. Phis. 20, 1064

Ginsberg D M (1964) Amer. J. Phys. 32, 85 y (1970) Amer. J. Phys. 38, 949

Ginsberg D M, Richards P L, Tinkham M (1959) Phys. Rev. Lett. 3, 337

Glover R E y Tinkham M (1957) Phys. Rev. 108, 243

Goodman B B (1953) Proc. Roy. Soc. A 216, 217 y (1966) Rept. Progr. Phys. 29, 445

Gorter C J (1933) Nature 132, 931; (1935) Physica 2, 449; (1964) Rev. Mod. Phys. 36, 3

Gorter C J y Casimir H B G (1934) Physica 1, 305; Physik Z. 35, 963

Gor'kov L P (1958) Soviet Phys. -JETP 7, 505;(1959) Soviet Phys. -JETP 9, 1243

- Gor'kov L P y Rusinov A I (1964) Soviet Phys. -JETP 12, 1364
- Gozar A, Logvenov G, Fitting Kourkoutis L, Bollinger A T et al (2008) Nature 455, 782.

Grosche FM, Yuan H Q, Carrillo-Cabrera W, Paschen S et al (2001) Phys. Rev. Lett. 87, 247003

Gunnarsson O (1997) Rev. Mod. Phys. 69, 575

Haddon R C, Hebard A F, Rosseinsky M J, Murphy D et al (1991) Nature 350, 320

Hamlin J J, Tissen V G, Schilling J S (2006) Phys. Rev. B 73, 094522

Hardy G F y Hulm J K (1953) Phys. Rev. 89, 884

Hebard A, Rosseinsky M J, Haddon R C, Murphy D W et al (1991) Nature 350, 600

Hein R A (1992) *Concise Encyclopaedia of Magnetic & Superconducting Materials*, editado por Evetts J E en Pergamon Press, pp 561

Hein R A, Gibson J W, Mazelsky R, Miller R C, Hulm J K (1964) Phys. Rev. Lett. 12, 320

Hilsher G, Holubar T, Hong N M, Peerthold W et al (1995) J. Mag. Mag. Mat. 140, 2055

Hosono H (2008), J. Phys. Soc. Japan 77, 1

Ishizaka K, Eguchi R, Tsuda S, Yokoya T, Chainani A et al (2007) Phys. Rev. Lett. 98, 047003

Jaklevic RC, Lambe J, Silver A H, Mercereau J E (1963) Phys. Rev. Lett. 12, 159

Jerome D, Mazaud A, Ribault M, Bechgaard K (1980) J. Phys. Lett. 41, L195

- Josephson B D (1962) Phys. Lett. 1, 251 y (1965) Advan. Phys. 14, 419
- Junod A, Roulin M, Revaz B, Erb A (2002) Physica B 280, 214
- Kadanoff L P y Martin P C (1961) Phys. Rev. 124, 670
- Kamihara Y, Hiramatsu H, Hirano N, Kawamura R et al (2006) J. Am. Chem. Soc. 128, 10012
- Kamihara Y, Watanabe T, Hirano N, Hosono H (2008), J. Am. Chem. Soc, 130, 3296
- Kamper R A (1977) *Superconductor Applications: SQUID and Machines*, editado por Schwartz B B y Foner S editores en Penum Press, pp 189
- Kasumov A Yu, Kociak M, Guéron S, Reulet B, Volkov V T et al (2001) Science 291, 280
- Kawaji H, Horie H, Yamanaka S, Ishikawa M (1995) Phys. Rev. Lett. 74, 1427
- Keesom W H y Desirant M (1941) Physica 8, 273
- Keesom W H y Van den Ende (1932) Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden 219
- Keesom W H y Kok J A (1932) Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden 221 y 222e; (1934) Physica 1, 175
- Ketchen M B (1991) *Nonlinear Superconductive electronics and Josephson devices*, editado por Costabile G, Pagano S, Pedersen N F, Russo M en Plenun Press, pp 81
- Kim Y B, Hempstead C F, Strnad A R (1962) Phys. Rev. Lett. 9, 306; (1963) Phys. Rev. 129, 528
- Kito H, Eisaki H, Iyo A (2008) J. Phys. Soc. Japan 77, 063707
- Kleiner W H, Roth L M, Autler S H (1965) Phys. Rev. 113, A1226
- Kociak M, Kasumov A Y, Guéron S, Reulet B, Khodos I I et al (2001) Phys. Rev. Lett. 86, 2416
- Krätschmer W, Lamb L D, Fostiropoulos K, Huffman D R (1990) Nature 347, 354
- Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, Curl R F, Smalley R E (1985) Nature 318, 162
- Kunzler J E, Buehler E, Hsu F S L, Werbivk J H (1961) Phys. Rev. Lett. 6, 89
- Lan M D (2001) J. Phys. Chem. Sol. 62 1827
- Landau L D (1937a) Soviet Phys. 11, 129 y (1937b) Phys. Z. Soviet. Un. 11, 26
- Lee P A (2008) Rep. Prog. Phys. 71, 012501
- Little W A (1964) Phys. Rev. 134, A1416
- Liu R H, Wu T, Wu G, Chen H, Wang X F, Xie Y L et al (2008) arXiv:0810.2694
- Lock J M (1951) Proc. Roy. Soc. (London) A208, 391
- London F y London H (1935) Proc. Roy. Soc. A149, 71
- London H (1935) Proc. Roy. Soc. A152, 650; (1963) Phys Lett. 6, 162
- London F (1960) Superfluids, Volume 1 Dover Publications
- Maeda H, Tanaka Y, Fukutomi M, Asano T (1988) Japan J. Appl. Phys. 27, L209
- Maple M B y Fisher O (1982) editores de Superconductivity in ternary compounds, Springer-Verlag
- Maxwell E (1950) Phys. Rev. 78, 477 y 79, 173
- Matthias B T (1953) Phys. Rev. 92, 874 y (1955) Phys. Rev. 97, 74
- Matthias B T, Corenzwit E, Vanderbeg T M, Barz H (1977) Proc. Natl. Acad. Sci. USA 1334
- Matthias B T, Marezio M, Barz H E, Corenzwit E, Cooper A S (1972) Science 175, 1465
- Matthias B T et al (1958) Phys. Rev. Lett. 1, 92 y 449 (1959) Phys. Rev. 115, 1597
- McMillan W L (1968) Phys. Rev. 167, 331

- Meissner W y Ochsenfeld R (1933), Naturwissenshaften 21, 787
- Mendelssohn K (1935) Proc. Roy. Soc. A152, 34; (1964) Rev. Mod. Phys. 36, 7 y 50
- Monthoux P, Pines D, Lonzarich G G (2007) Nature 450, 1177
- Morin F J, Maita J P, Williams H J, Sherwood R C et al (1962) Phys. Rev. Lett. 8, 275
- Nagamitsu J, Nakagawa N, Murakawa T, Akimitsu J (2001) Nature 410, 63-64
- Nambu Y (1960) Phys. Rev. 117, 648
- Nicol J, Shapiro S, Smith P H (1960) Phys. Rev. Lett. 5, 461
- Onnes H K (1911) Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden 122b y 124c; (1913) 133d; (1914) 139f, 140b,
- 140c, 141b y 141c; (1913) Suppl. Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden 34b, 55 y Lectura Nobel
- Onnes H K y Tuyn W (1922) Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden 160a,b; (1923) 167a; (1926) 174a
- Pfleider C, Uhlarz M, Hayden S M, Vollmer R, v Löhneysen H et al (2001) Nature 412, 58
- Pippard A B (1951) Proc. Cambridge Phil. Soc. 47, 617; (1953) Proc. Roy. Soc. (London) A216, 547;
- (1987) IEEE Trans. Magn. MAG-23, 371
- Pontius R B (1937) Phil. Mag. 24, 787
- Ren Z A et al (2007) J. Phys. Soc. Japan 76, 103710 y (2008) Chin. Phys. Lett. 25 215
- Ricardo da Silva R, Torres J H S, Kopelevich Y (2001) Phys. Rev. Lett. 87, 147001
- Rosseinsky M J, Ramírez A P, Glarum S H, Murphy DW et al (1991) Phys. Rev. Lett. 66, 2830
- Rotter M, Tegel M, Johrendt D (2008) Phys. Rev. Lett. 101, 107006
- Rowell J M (1963) Phys. Rev. Lett. 11, 200
- Rutgers A J (1934) Physica 1, 1055
- Sarma N V (1967) Phys. Lett. 25A, 315
- Sasmal K, Lv B, Lorentz B, Guloy A, Chen F, Xue Y, Chu C W (2008) Phys. Rev. Lett. 101, 107002
- Saxena S S, Agarwal P, Ahilan K, Grosche F M, Haselwimmer R K W et al (2000) Nature 406, 587

Schilling J S (2007) *Treatise on High Temperature Superconductivity*, editado por en Schrieffer J R y Brooks J S en Springer Verlag, capítulo 11

- Schilling A, Cantoni M, Guo J D, Ott H R (1993) Nature 363, 56
- Schooley J F, Soler W R, M L Cohen (1964) Phys. Rev. Lett. 12, 474
- Serin B, Reynolds C A, Nebsitt L B (1950) Phys. Rev. 78, 813 y 80, 761
- Sheng Z Z, Kiehl W, Bennett J, El Ali A, Marsh D et al (1988) Appl. Phys. Lett. 52, 1738.
- Sheng Z Z y Hermann A M (1988) Nature 332, 55
- Shimizu K, Suhara K, Ikumo M, Eremets M I, Amaya K (1998) Nature 393, 767
- Shirage P M, Miyazawa K, Kito H, Eisaki H, Iyo A (2008) Appl. Phys. Express 1, 081702
- Shoenberg D (1940) Proc. Roy. Soc. (London) A175, 49
- Shubnikov L W, Khotkevich W I, Shepeley J D, Riabin J N (1937) Zh. Eksper. Teor. Fiz. USSR, 7 221
- Silsbee F B (1917) Scientific papers, US Bureau of Standards 14, 301
- Sizoo G J y Onnes H K (1925) Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden 180 b
- Sleight A W (1992) *Concise Encyclopaedia of Magnetic & Superconducting Materials*, editado por Evetts J E en Pergamon Press, pp 423

Steglich F, Aarts J, Bredl C D, Lieke W, Meschede D et al (1979) Phys. Rev. Lett. 43, 1892

Stout S J W y Guttman L (1952) Phys. Rev. 88, 703

Struzhkin U U, Hemley R J, Mao H K, Timofeev Y A (1997) Nature 390, 382

Suenaga M, Ghosh A K, Youwen X, Welch D O (1991) Phys. Rev. Lett. 66, 1777

Suhl H, Matthias B T, Walter L R (1959) Phys. Rev. Lett. 3, 552

Takada S (1991) *Nonlinear Superconductive electronics and Josephson devices*, editado por Costabile G, Pagano S, Pedersen N F, Russo M en Plenun Press, pp 1

Takahashi M, Igawa K, Arii K, Kamihara Y, Hirano M, Hosono H (2008) Nature 453, 376

Tang Z K, Zhang L, Wang N, Zhang X X, Wen G H, Li G D, et al (2001) Science 292, 2426

Tanigaki K, Ebbessen T W, Saito S, Mizuki J, Tsai J S, Kubo J, Kuroshima S (1991) Nature 352, 222

Tapp J H, Tang Z, L B, Sasmal K, Lorenz B, Chu P C W, Guloy A M (2008) *Phys. Rev. B* 78, 060505 Tinkham M (1975) *Introduction to superconductivity*, McGraw-Hill Inc.

Torikaychvili M S, Bud'ko S L, Ni N, Canfield P C (2008) Phys. Rev Lett. 101, 057006

Träuble H y Essmann U (1966) Phys. Stat. Sol. 18, 813

Tsuei C C (1992) *Concise Encyclopaedia of Magnetic & Superconducting Materials*, editado por Evetts J E en Pergamon Press, pp 32

Vinod K, Varghese N, Syamaprasad U (2007) Supercond. Sci. Technol. 20, R31

Wijngaarden R J y Griessen R (1992) *Concise Encyclopaedia of Magnetic & Superconducting Materials*, editado por Evetts J E en Pergamon Press, pp 583

Wikswo J P (1999) *Applications of Superconductivity, NATO ASI Series*, editado por Weinstock H en Kluwer Academic Publishing, pp 139

Willianson S J, Kaufman L, Brenner D (1977) *Superconductor Applications: SQUID and Machines*, editado por Schwartz B B y Foner S en Plenum Press, pp 355

Williams J M et al (1990) Inorg. Chem. 29 3272 y (1991) Science 252, 1501

Wilson N N (1983) Superconducting Magnets, Clarendon Press, Oxford

Wittig J (1966) Z. Phys. 195, 228

Wittig J y Matthias B T (1968) Science 160, 994

Wohlfarth E P (1979) Phys. Lett. A 75, 141

Wolleben D K (1992) *Concise Encyclopaedia of Magnetic & Superconducting Materials*, editado por Evetts J E en Pergamon Press, pp 179

Wu G, Xie Y L, Chen H, Xhong M, Liu R U et al (2008) arXiv:0811.0761

Wu M K, Ashburn J R, Torng C J, Hor P H, Meng R.L. Gao L et al (1987) Phys. Rev. Lett. 58, 908

Yabuuchi T, Matsuoka T, Nakamoto Y, Shimizu K (2006) J. Phys. Soc. Japan 75, 08373

Yamada H, Uchiyama N, Matsumoto A, Kitaguchi H et al (2007) Supercond. Sci. Technol. 20, L30

Yang C Y, Chang B C, Ku HC Hsu Y Y (2005) Phys. Rev. B 72, 174508

Yang H-P, Wen H-H, Zhao Z-W, Li S-L (2001) Chin. Phys. Lett. 18, 1648

Yang J, Li Z C, Lu W, Yi W, Shen X L, Ren Z A et al (2008) Supercond. Sci. Technol. 21, 082001

Yntema G B (1987) IEEE Trans. Magn. MAG-23, 390

Zavaritski N V (1952) Doklady Akad. Nauk, SSSR 86, 501