

# Vida Científica

## EFEMÉRIDES

### CIEN AÑOS DE SUPERCONDUCTIVIDAD Y VEINTICINCO DE SUPERCONDUCTIVIDAD DE ALTA TEMPERATURA CRÍTICA

Ocho de abril de 1911, cuatro de la tarde, HEIKE KAMMERLINGH ONNES se encuentra en Leiden, en su laboratorio de bajas temperaturas, estudiando el comportamiento de una muestra de mercurio enfriada por debajo de 4,15 K cuando pasa una corriente eléctrica continua y anota en su libreta: *no muestra resistividad eléctrica alguna*.

Este misterioso y peculiar fenómeno observado por vez primera por el físico holandés, en el que la resistividad de un material se anula cuando se le enfría por debajo de una cierta *temperatura crítica*,  $T_c$ , distinta para cada material, es conocido en la actualidad como *superconductividad*.

Su descubrimiento fue una consecuencia de la competición existente entre ONNES y el físico-químico escocés JAMES DEWAR, de la Royal Institution de Londres, para lograr alcanzar el cero absoluto de temperatura. En esta competición, Dewar había conseguido en 1898 alcanzar 20,8 K y licuar el hidrógeno, pero Onnes y sus técnicos desarrollaron un mejor equipamiento, consiguiendo, en 1908, licuar por vez primera el helio (lo que sucede a 4,19 K) abriendo de esta manera el campo de la

física de bajas temperaturas. Este hecho le valió a Onnes la concesión del Premio Nobel de Física de 1913.

El interés por alcanzar bajas temperaturas estaba ligado en parte al deseo de conocer el comportamiento de los materiales, en especial el mecanismo responsable de la resistividad eléctrica de los metales y poder disponer así del conductor “perfecto” de resistencia nula. La teoría dominante en la época asumía que la resistencia que mostraban los metales al paso de una corriente eléctrica continua se debía a las colisiones inelásticas de los electrones de conducción con los átomos en vibración (por efecto térmico) y con los defectos y átomos de impurezas que el metal pudiese contener, siendo este último proceso el que se consideraba dominante a temperaturas inferiores a 10 K.

En realidad el descubrimiento de la superconductividad, asociado al nombre de Onnes, debe mucho a GILLES HOLST, por entonces investigador asociado en el Instituto de Onnes, que había tenido la idea de destilar repetidamente el mercurio líquido para obtener mercurio libre de impurezas y sumergir una muestra encapsulada de este metal puro en helio líquido. Fue al hacerlo cuando tuvo lugar este gran descubrimiento de la ciencia del siglo XX, un descubrimiento cuya importancia no se comprendió de inmediato, quizás por lo costoso y complejo que era mantener un laboratorio de bajas temperaturas, o por el desastroso efecto que tenían los campos magnéticos en los superconductores; de hecho, durante casi dos décadas apenas se investigó sobre el tema.



Figura 1. Galería de famosos. De izquierda a derecha, Kammerlingh Onnes, Gilles Holst, Walther Meissner y Robert Ochsenfeld.

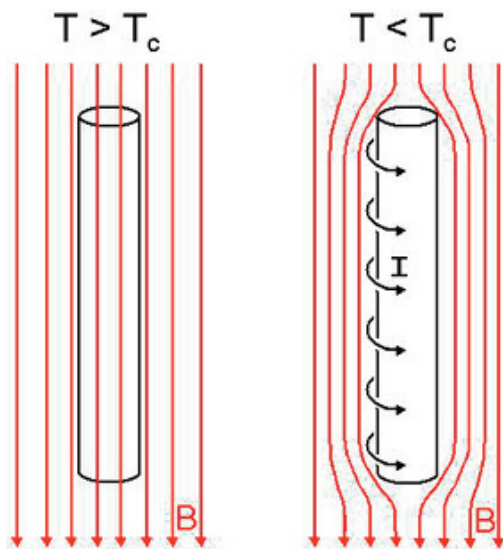


Figura 2. Representación gráfica del efecto Meissner. Al pasar el metal al estado superconductor, el flujo magnético es expulsado de su interior.

La situación cambió radicalmente en la década de los treinta, en gran medida por el trabajo realizado en 1933 por WALTHER MEISSNER y ROBERT OCHSENFELD, en Berlín. Estos investigadores observaron que cuando un metal se enfriaba en presencia de un campo magnético, hasta alcanzar el estado superconductor, mostraba un comportamiento muy distinto al de un conductor perfecto en las mismas circunstancias de temperatura y campo. Un conductor enfriado en presencia de un campo magnético atrapa el flujo magnético en su interior mientras que en el superconductor se observa que las líneas de flujo magnético son *expulsadas* del material.

Este fenómeno de expulsión del flujo magnético –conocido como *efecto Meissner*– es un criterio que, junto con el de resistencia eléctrica nula al paso de una corriente continua, son los que, hasta hace pocos años, calificaban a un material como superconductor. En la actualidad, con la aparición de nuevas clases de materiales superconductores, una prueba de superconductividad considerada como definitiva es la forma característica que adopta la dependencia de la imanación con el campo a una temperatura dada.

## TIPOS DE SUPERCONDUCTORES

Durante las dos primeras décadas desde el descubrimiento de la superconductividad, ésta sólo se observaba en los elementos metálicos. En ellos, la transición desde el estado normal conductor al superconductor era muy abrupta, sucedía en un intervalo de temperatura inferior

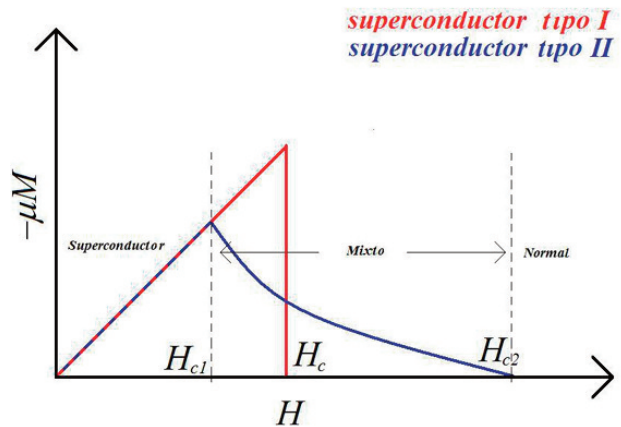


Figura 3. Comportamiento de los superconductores tipo I y tipo II.

a  $10^{-5}$  K, y el flujo magnético no penetraba en el material. Hoy, a los materiales con estas características se les denomina superconductores de *tipo I*.

Pero en 1937, el soviético LEV VASILYEVICH SHUBNIKOV observó que las aleaciones metálicas mostraban un comportamiento superconductor que se mantenía en presencia de campos magnéticos de mayor intensidad que los que soportan los elementos metálicos superconductores y que, además, en ellas, la transición del estado normal al superconductor en presencia de un campo magnético se extendía en un rango de campos magnéticos,  $H_{c1} - H_{c2}$ , siendo la resistividad nula en este intervalo pero existiendo una penetración parcial del flujo magnético en el material, que comenzaba en  $H_{c1}$ , el denominado *campo crítico inferior*. Ahora se conocen muchos materiales en los que el estado superconductor coexiste con la penetración del campo magnético en el material. Se denominan superconductores de *tipo II*, y entre los campos críticos inferior y superior,  $H_{c1} - H_{c2}$ , se dice que el material se encuentra en *fase Shubnikov* o, más habitualmente, que está en estado *mixto* o en estado *vorticial*.

El marco teórico para comprender el comportamiento de los superconductores de tipo II fue desarrollado por ALEXEI ABRIKOSOV, entre 1952 y 1957, analizando de manera perspicaz las ecuaciones que VITALY GINZBURG y LEV LANDAU habían propuesto en 1950, estableciendo que en el rango  $H_{c1} - H_{c2}$  el campo magnético penetra en estos superconductores no en forma laminar sino mediante *vórtices* dispuestos a modo de red. Un vórtice es



SCIENCEPHOTOLIBRARY

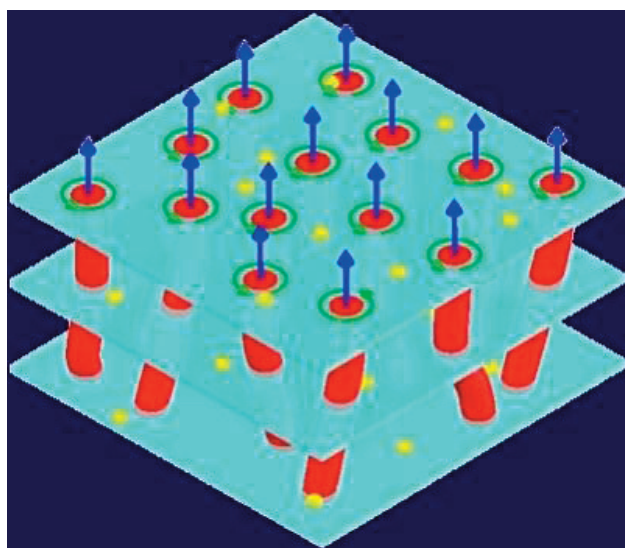


Figura 4. Alexei Abrikosov y una ilustración de la red de vórtices triangular.

una estructura peculiar, a modo de filamento en dirección paralela al campo magnético, con un núcleo en estado normal en el que el campo magnético se mantiene mediante corrientes circulares. Cada vórtice transporta un cuanto de flujo magnético (*fluxoide*) de valor  $\Phi_0 = h/2e \approx 2,07 \times 10^{-15}$  weber y los vórtices forman una red en el material superconductor. La existencia de una red de vórtices con geometría triangular se observó experimentalmente, por vez primera, en 1967, mediante decoración magnética. Por su trabajo sobre la red de vórtices, Abrikosov compartió, con Vitaly Ginzburg y ANTHONY LEGGET, el Premio Nobel de Física de 2003.

### TEORÍA MICROSCÓPICA BCS

Los electrones superconductores parecían ser inmunes a la dispersión por las vibraciones reticulares e impurezas que obstaculiza el movimiento de los electrones normales de conducción. Pero en 1950, el inglés HERBERT FRÖHLICH propuso un modelo en el que mostraba que podía existir una interacción *atractiva* entre electrones, capaz de superar la repulsión coulombiana que de otra forma experimentarían, si se producía un intercambio de fonones entre los electrones (un fonón es un cuanto de vibración de las átomos de la red). Esta posibilidad, unida al descubrimiento realizado poco tiempo después por EMANUEL MAXWELL, del National Bureau of Standards de USA, del *efecto isótopo* —el hecho de que dos muestras de mercurio con distinta proporción de isótopos mostrasen temperaturas de transición diferente que variaban con la

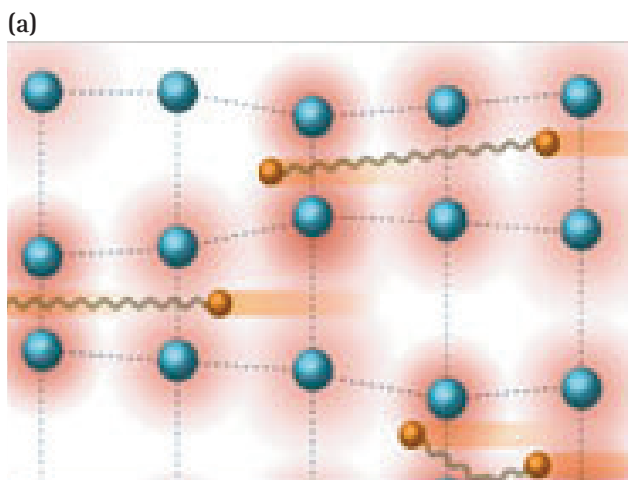


Figura 5. (a) Ilustración de la interacción atractiva entre electrones vía el campo de fonones. El átomo está todavía perturbado cuando el electrón causante de la perturbación se encuentra ya alejado, de manera que la interacción liga a dos electrones muy separados. (b) De izquierda a derecha John Bardeen, Leon Cooper y John Schrieffer.



inversa de la masa atómica— proporcionaron una pista esencial para una teoría microscópica de la superconductividad, al indicar que la interacción electrón-fonón tenía que formar parte del proceso superconductor.

El año 1957 es conocido como el de la publicación de la que se considera la teoría microscópica más satisfactoria de la superconductividad, la teoría BCS, propuesta por JOHN BARDEEN, LEON NEIL COOPER y JOHN ROBERT SCHRIEFFER, de la Universidad de Illinois, en Urbana-Champaign. La idea fundamental de la teoría BCS es la de *apareamiento de electrones* debido a una fuerza *atractiva* con la participación de los iones de la red. Esta interacción atractiva entre electrones es de efecto retardado y liga a dos electrones muy separados entre sí, del orden de unos 1000 Å.

Bardeen, Cooper y Schrieffer construyeron un estado fundamental superconductor en el que todos los electrones que intervenían en el proceso de superconducción formaban pares, encontrando que para que la interacción que ocasiona el apareamiento fuese máxima, los electrones involucrados en el par debían tener momentos opuestos de igual magnitud y espines opuestos ( $k \uparrow, -k \downarrow$ ), de manera que el par *—par de Cooper—* tiene espín cero aunque *no* es un bosón. Pese a ello, el par de Cooper se puede considerar como obedeciendo a la estadística de Bose-Einstein, con lo que todos los pares pueden tener el mismo estado cuántico con la misma energía.

El par de Cooper será estable mientras que la energía térmica electrónica sea menor que la energía de enlace del par, un criterio que permite una determinación aproximada de la temperatura crítica del superconductor. Y como la fuerza del enlace la proporciona la interacción electrón-fonón y dado que esta interacción determina la resistencia eléctrica de un metal normal, se tiene una explicación al hecho de que los superconductores, cuando pasan al estado normal, son pobres conductores eléctricos.

La teoría BCS permite explicar casi todas las propiedades observadas en un superconductor “clásico” (de baja  $T_c$ ). Pero existen materiales, como los denominados superconductores de acoplamiento fuerte (el Pb, el Hg y el Nb entre otros) en los que la interacción electrón-fonón es muy fuerte, o los superconductores de alta temperatura crítica ( $T_c$  próxima o superior a 77 K) para los que cada vez se hace más evidente la necesidad de disponer de una teoría nueva y, ciertamente, de un mecanismo adicional de formación de pares.

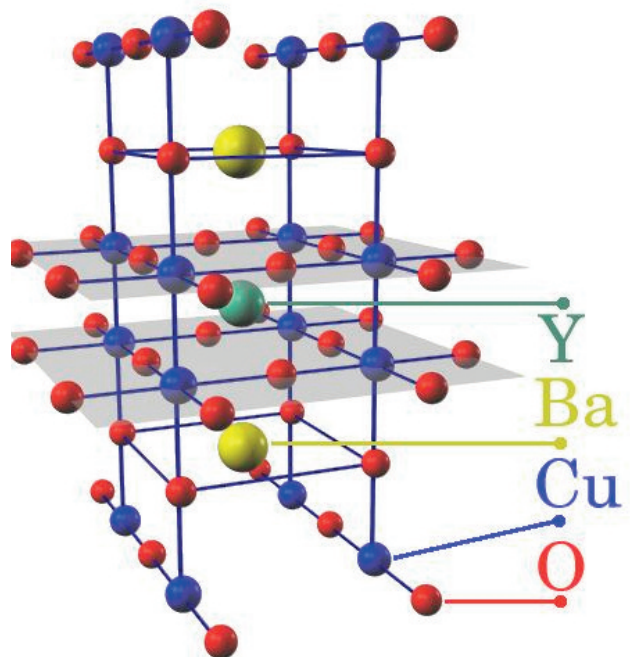


Figura 6. Georg Bednorz y Alexander Müller (arriba) y la estructura cristalina, tipo perovskita, del superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (abajo).

## NUEVOS SUPERCONDUCTORES Y SUPERCONDUCTORES DE ALTA TEMPERATURA CRÍTICA

En 1973, la temperatura crítica más alta conocida para un superconductor era de 23 K y correspondía a una de las aleaciones de NbGe. En 1980, KLAUS BECHGAARD (Universidad de Copenhague) y DENIS JEROME (Universidad de Paris Sud, Orsay) encontraron el primer superconductor orgánico,  $\text{TM}_2\text{PF}_6$ , que bajo presión elevada muestra una temperatura crítica de 1 K, y un año después el primer superconductor orgánico a presión ambiental (los materiales orgánicos se consideraban como aislantes).

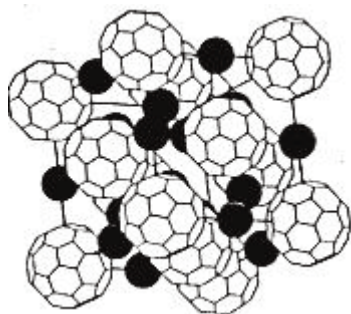


Figura 7. Moléculas de C<sub>60</sub> dispuestas en una estructura cúbica de caras centradas. Por introducción de tres átomos de un metal alcalino en los huecos intermoleculares (representados por esferas oscuras en el dibujo) se obtiene un fullereno superconductor.

Pero fue en 1986 cuando GEORG BEDNORZ y ALEXANDER MÜLLER, de IBM en Zúrich, dieron a conocer la existencia de un compuesto cerámico, Ba<sub>x</sub>La<sub>1-x</sub>CuO<sub>4</sub>, un tipo de óxido de cobre con  $T_c = 35$  K. Su descubrimiento generó una enorme actividad investigadora y una verdadera carrera mundial en la búsqueda de otro compuesto similar cuya temperatura crítica fuese aún más elevada. En marzo de 1987, un grupo de la Universidad de Houston (Tejas, USA) liderado por PAUL CHU, junto con colaboradores de la Universidad de Alabama, publicaron la existencia de otro cuprato, un compuesto de YBaCuO, con una  $T_c$  de 93 K, es decir, por encima de los 77 K a los que el nitrógeno se licua, un líquido refrigerante que es relativamente barato.

La carrera y el furor por los superconductores de alta temperatura crítica (SCHTC) se volvió imparable. No sólo se buscaban materiales con  $T_c$  más elevadas y con posibilidades de crecimiento y fabricación más convenientes, sino que la variedad de teorías avanzadas como explicación a este tipo de conductividad superó rápidamente la docena. Se abrió una parcela de la física en donde las ideas cambiaban tan rápidamente como los resultados experimentales. Bednorz y Müller recibieron en 1987 el Premio Nobel de Física, tan sólo un año después de la publicación de su trabajo.

Pero los resultados experimentales se estancaron a mitad de la década de 1990, ostentando actualmente el record de temperatura crítica más elevada el HgBa<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8+d</sub>, con 138 K en condiciones normales, y 166 K bajo presión de 23 GPa. El hallazgo más novedoso de la última década es la existencia de nuevas familias de superconductores, como la de los sistemas intercalados tipo grafito, cuyo re-

presentante más conocido es el MgB<sub>2</sub>, con una  $T_c \approx 39$  K, y la de los fullerenos dopados con metales alcalinos, es decir, sólidos compuestos de agregados moleculares de carbono, en forma hueca, en los que se insertan átomos de elementos alcalinos, como el Rb<sub>3</sub>C<sub>60</sub> con una  $T_c \approx 27$  K, o los fullerenos dopados con huecos.

Los primeros SCHTC eran óxidos cerámicos, frágiles, con estructura cristalina tipo perovskita, con planos atómicos paralelos compuestos de Cu y O (denominados cupratos) separados por monocapas, bicapas o pluricapas de BiO, de TlO, de Y, etc., según la familia y variedad, y con notorios efectos de anisotropía y dimensionalidad. La naturaleza del estado superconductor en los cupratos parece estar basada en el mismo fenómeno que ocasiona la formación de pares de Cooper. Pero precisa de un sistema de electrones que interaccionen fuertemente y que estén sometidos a amortiguamiento –en donde los huecos posiblemente también intervienen– algo que la teoría BCS, con su función de onda isótropa tipo-s y los electrones débilmente acoplados, no es capaz de explicar. En 1988 apareció otro compuesto superconductor, (BaK)BiO<sub>3</sub>, que carece tanto de estructura de capas como de Cu en su composición. Y en 2001 se descubrieron las propiedades superconductoras del MgB<sub>2</sub>, que no es un óxido y muestra, además, una gran anarmonicidad en el sistema de fonones. Es decir, que cada vez se hace más evidente que el mecanismo de formación de pares vía interacción con los fonones (apareamiento BCS) no es totalmente satisfactorio en el marco de la superconductividad de alta temperatura crítica. Nuevas propuestas teóricas sugieren otro tipo de procesos virtuales, como una interacción electrón-excitón, o la posibilidad de fluctuaciones de espín.

En resumen, el esfuerzo realizado para comprender la superconductividad ha conducido a éxitos espectaculares, mostrando un rico mundo cuántico con efectos apreciables incluso a escala macroscópica, como es el caso de los efectos túnel de pares de Cooper descubiertos por Josephson, y con aplicaciones que cubren campos tan diversos como la informática, la metrología o la medicina. Pero la razón de su existencia se ha ido haciendo cada año más misteriosa. Un siglo después de su descubrimiento la superconductividad sigue siendo un gran campo por explorar.