

# Los primeros cien años de la superconductividad

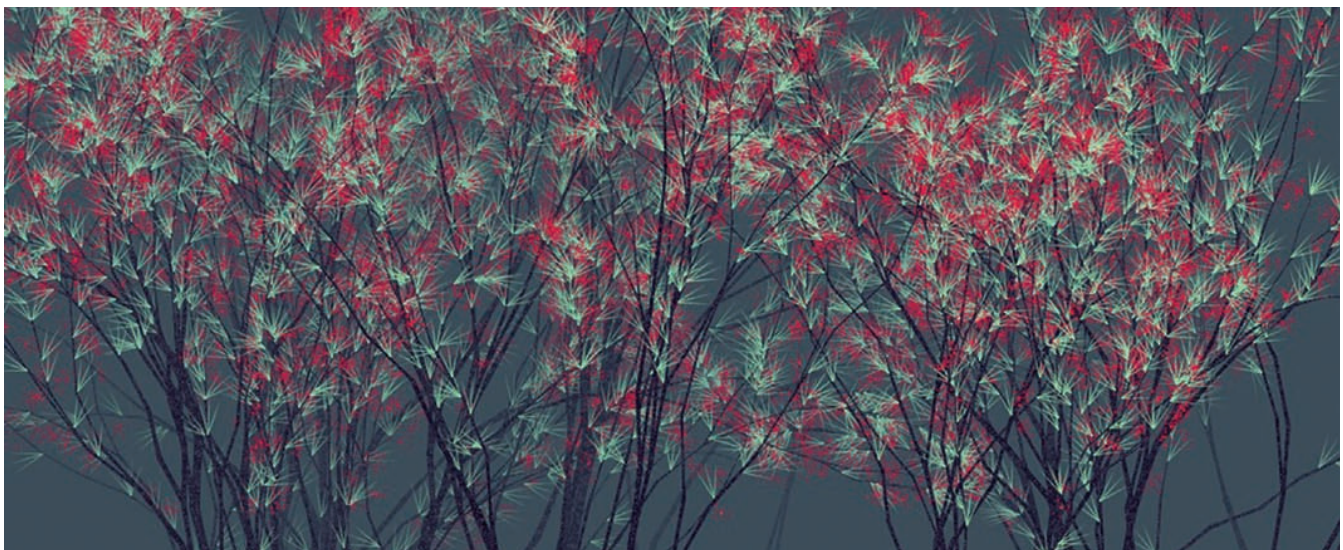
Luis Antonio Pérez,\* Instituto de Física, UNAM.

La superconductividad es uno de los fenómenos más interesantes de la física porque constituye una manifestación macroscópica del comportamiento cuántico de la materia, donde la correlación electrónica juega un papel fundamental. El estado superconductor aparece en ciertos materiales cuando se enfrían por debajo de cierta temperatura, generalmente muy baja, llamada temperatura crítica ( $T_c$ ). Los materiales en este estado termodinámico se caracterizan por presentar resistencia eléctrica cero y por expulsar campos magnéticos débiles de su interior (efecto Meissner). Las posibilidades tecnológicas de estos materiales son enormes y comprenden desde su uso como potentes electroimanes hasta su posible aprovechamiento en líneas de conducción de electricidad, motores, generadores y trenes levitados. En abril de 2011 se cumplió el primer centenario del descubrimiento de la superconductividad y en este artículo ofrecemos una breve revisión de los acontecimientos más destacados que han ocurrido en este campo desde entonces.

## El descubrimiento

El descubrimiento de la superconductividad se debe al equipo de trabajo del físico holandés Heike Kamerlingh Onnes, del

Laboratorio de Leiden, Holanda, en 1911. Tres años antes, Onnes logró licuar helio a una temperatura de 4.2 K, ganándole así al británico James Dewar, con quien había establecido una competencia académica para alcanzar la temperatura más baja posible conocida hasta entonces. Una vez que en su laboratorio se podía tener helio líquido, Onnes y su equipo comenzaron a estudiar qué le sucedía a la resistencia eléctrica de un metal cuando éste se sumergía en dicho líquido. Cabe mencionar que Onnes ya había emprendido el estudio de la resistencia eléctrica del oro y el platino a bajas temperaturas, aun antes de obtener helio líquido, sobre todo para su uso como termómetros. En aquella época existían tres hipótesis sobre lo que podría ocurrirle a la resistencia eléctrica de un material cuando su temperatura se acercaba al cero absoluto. Una de ellas, propuesta por Dewar, contemplaba que la resistencia eléctrica continuaría decreciendo de manera continua hasta llegar a cero. Otra hipótesis, propuesta por H.F. Matthiessen, consistía en que, en el cero absoluto, la resistencia alcanzaría un valor residual finito debido a que siempre habría impurezas que podrían dispersar a los electrones de conducción. Una tercera teoría, propuesta por lord Kelvin en 1902, proponía que a tem-



Blanca Luz Pulido, 2012 (detalle).

peraturas muy bajas los metales dejarían de conducir porque la nube de electrones se “congelaría”. Cabe señalar que en aquella época todavía no se había inventado la mecánica cuántica, por lo que esta idea, que hoy nos parece muy inocente, era considerada por un científico muy renombrado.

## Onnes logró licuar helio a 4.2 k por primera vez en 1911

Para ver lo que realmente sucedía a tan bajas temperaturas, debía tenerse un metal muy puro (eso era lo que se creía entonces) y para ello Gilles Holst, investigador asociado con Onnes, decidió aprovechar la experiencia que se tenía en el laboratorio de Leiden en la fabricación de resistencias de mercurio para su empleo como termómetros, y utilizar como metal de prueba mercurio destilado varias veces para remover impurezas. Fue así como el 8 de abril de 1911, Onnes y su equipo de trabajo encontraron que la resistencia del mercurio, cuando se enfría a 4.2 K, tiene un valor tan pequeño que es imposible medirlo. Es interesante mencionar que a este fenómeno recién descubierto, Onnes no lo llamó superconductividad sino que le dio el nombre de “supraconductividad”. Para verificar que la resistencia eléctrica es efectivamente cero, Onnes llevó a cabo el siguiente experimento: en un recipiente con helio líquido introdujo un anillo superconductor con una corriente eléctrica circulando por él. Si el anillo tuviese una resistencia diferente de cero, la corriente eléctrica en él decrecería gradualmente y el campo magnético creado por dicha corriente cambiaría con el tiempo. Durante todo el tiempo que transcurrió antes de que el helio líquido se evaporara, el campo magnético no presentó ninguna alteración. Este experimento fue repetido en la década de 1950, y durante el año y medio que un anillo similar estuvo en observación, el resultado fue el mismo: el campo magnético, producido por la corriente en el anillo, no cambió. Se ha dicho que este descubrimiento corrió con mucha suerte pues el mercurio casualmente se vuelve superconductor a una temperatura cercana a la de la licuefacción del helio. Por otra parte, hay que señalar que este descubrimiento fue una consecuencia inevitable del desarrollo, por parte de Onnes, de tecnología de punta que permitió obtener las temperaturas más bajas conocidas hasta ese momento. Onnes recibió el premio Nobel de Física en 1913 por “sus investigaciones sobre las propiedades de la materia a bajas temperaturas que condujeron, entre otras cosas, a la producción del helio líquido”. Durante algunos años se pensó que la conductividad perfecta era la principal característica de un superconductor hasta que, en 1933, Walter F. Meissner y Robert Ochsenfeld descubrieron que un material en estado su-

perconductor expelle un campo magnético débil de su interior. Ellos realizaron una serie de experimentos en los que medían la distribución del campo magnético en el exterior de muestras de plomo y estaño, enfriados por debajo de su temperatura crítica en presencia de un campo magnético y, aunque en su artículo la evidencia cuantitativa es limitada, sus resultados sugerían que prácticamente todo el campo magnético es expelido del interior del superconductor. Este fenómeno de diamagnetismo perfecto, hoy conocido como efecto Meissner, es considerado como la característica principal de un material superconductor.

### Las primeras teorías

Fritz London, físico alemán exiliado en Inglaterra, se dio cuenta de que el diamagnetismo perfecto desempeñaba un papel más importante en el comportamiento de un superconductor que la conductividad perfecta y en 1935 postuló, junto con su hermano Heinz, una ecuación que relaciona el campo magnético con la densidad de corriente eléctrica, la cual produce el apantallamiento de campos magnéticos estáticos y, por lo tanto, el efecto Meissner. Esta ecuación y otra que relaciona el campo eléctrico con una corriente acelerada de portadores se

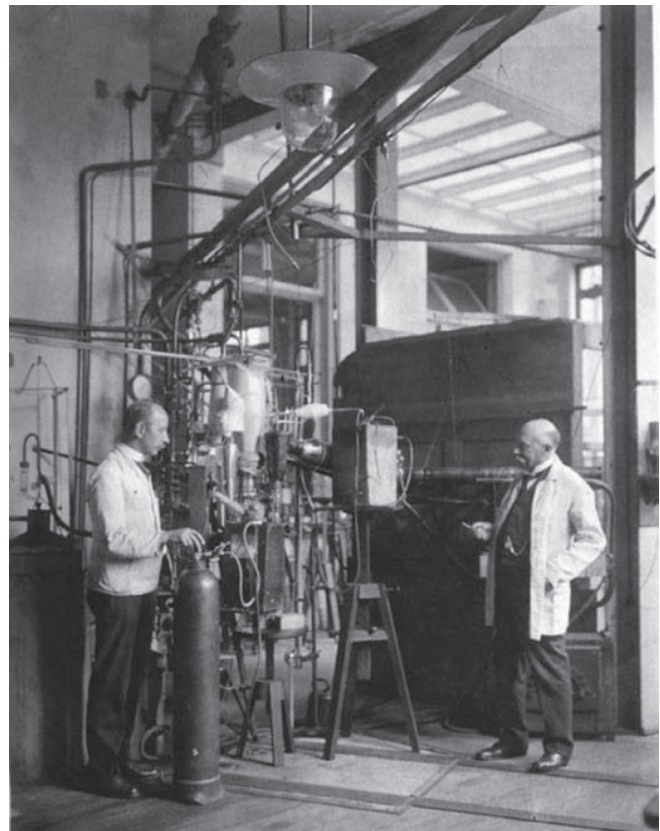


Figura 1. Heike Kamerling Onnes (derecha) junto con su técnico Gerrit Flim en el licuefactor de helio del laboratorio de Leiden (1911).

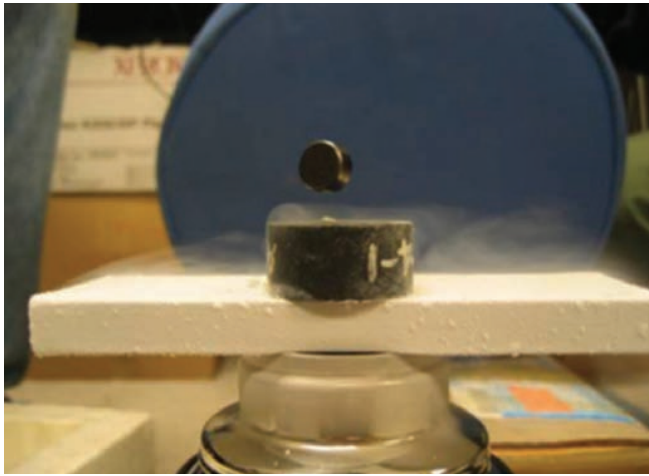


Figura 2. Levitación de un imán sobre un superconductor. Los superconductores expelen campos magnéticos, lo que permite que este imán levite sobre un superconductor. (*Phys. Rev. Focus*, 18, 8, 2006).

conocen actualmente como ecuaciones de London y constituyen la primera teoría fenomenológica de la superconductividad. Una consecuencia de esta teoría es la predicción de una escala de longitud a la cual puede penetrar un campo magnético desde la superficie de un superconductor y que ahora se conoce como longitud de penetración de London. Más tarde, en 1950, los físicos soviéticos Vitaly Ginzburg y Lev Landau (G-L) propusieron una elegante teoría, basada en la teoría de transiciones de fase de segundo orden de Landau, que describe la transición superconductor desde el punto de vista termodinámico. Esta teoría predice, por ejemplo, la cuantización del flujo magnético en un anillo superconductor donde circula corriente eléctrica, así como la red de vórtices o de Abrikosov. Entre 1951 y 1952, el físico soviético Alexei Abrikosov, alumno de Landau, con la teoría G-L predijo la existencia de los superconductores “tipo 2”, en los que la transición del estado superconductor al normal ocurre gradualmente al incrementar el campo magnético aplicado entre dos campos magnéticos críticos. Entre estos dos valores, el campo magnético penetra gradualmente en el superconductor y forma filamentos de flujo magnético rodeados por corrientes superconductoras. Estos filamentos o vórtices forman una red, generalmente triangular, conocida como red de vórtices o red de Abrikosov. Debido a sus contribuciones en el campo de la superconductividad, Ginzburg y Abrikosov fueron reconocidos con el premio Nobel de Física en 2003.

### La teoría microscópica BCS

El mecanismo microscópico que da origen a la superconductividad permaneció como un misterio durante más de cuarenta años, eludiendo a grandes científicos como Einstein, Dirac, Feynman y Pauli. No fue sino hasta 1957 cuando surgió la pri-

mera teoría microscópica de la superconductividad, llamada BCS en honor a sus autores, los físicos estadounidenses John Bardeen, Leon Cooper y John Schrieffer, quienes recibieron por ello el premio Nobel de Física en 1972 (para Bardeen era su segundo Nobel de Física). Esta teoría logró explicar las propiedades físicas de los superconductores conocidos hasta entonces, hoy llamados superconductores *convencionales*, y que comprenden algunos metales y aleaciones metálicas, cuyas temperaturas críticas no exceden 25 K. Gracias a esta teoría sabemos que la resistividad nula y la expulsión del campo magnético son consecuencia de una transición de fase a un estado coherente de pares de electrones (llamados pares de Cooper) con espines antiparalelos, de tal forma que el espín total de dichos pares es cero (estado de espín singulete) y en un estado orbital con simetría esférica. Además, el estado superconductor está separado del normal por una brecha energética isotrópica, cuyo valor es independiente del momento relativo al centro de masa de los electrones que forman un par. Un paso importante para el desarrollo de esta teoría lo había dado Leon Cooper, al demostrar que un gas de electrones es inestable ante la presencia de una interacción atractiva infinitesimal que da origen a la formación de pares de electrones. Dicha interacción atractiva proviene de las vibraciones cuantizadas de la red de átomos que forman un material, las cuales en ciertas condiciones pueden superar la repulsión coulombiana entre electrones. Una forma simple de entender esta interacción atractiva es pensar que un electrón de conducción atrae a los iones positivos de la red atómica y la deforma. Esta deformación local, con carga positiva, puede atraer a otro electrón que pase por ahí. Estas mismas vibraciones de la red cuantizadas, llamadas fonones, son las principales responsables de la resistencia eléctrica

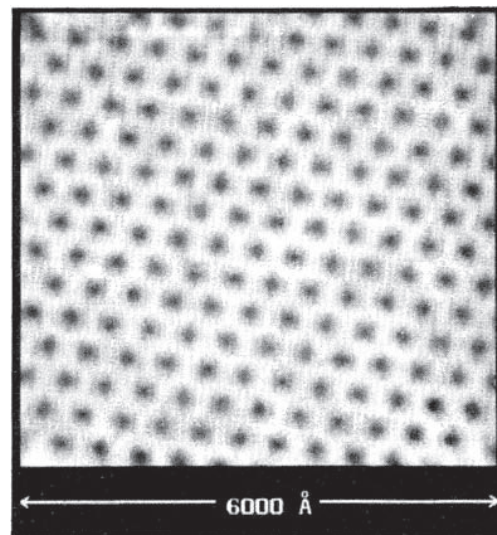


Figura 3. Red de Abrikosov producida por un campo magnético de 1 Tesla en NbSe<sub>2</sub> a 1.8K (Hess, *et al. Phys. Rev. Lett.*, 62, 214, 1989).

en los materiales y por eso metales como el oro y el cobre, en los que la interacción electrón-fonón es pequeña —y por lo tanto son buenos conductores— sólo se vuelven superconductores a temperaturas muy bajas. La primera evidencia experimental de que los fonones participan en la aparición de la superconductividad se debe a Emanuel Maxwell, quien en 1950 mostró que la temperatura crítica del mercurio es proporcional a la raíz cuadrada del inverso de la masa de los isótopos que fueron utilizados en diferentes muestras. Posteriormente, en 1960, Ivar Giaever, quien trabajaba en el laboratorio de investigación de General Electric, midió el tunelaje (fenómeno cuántico por el cual una partícula puede atravesar una barrera de potencial) de electrones entre un metal en estado normal y un superconductor, así como entre dos superconductores separados por una delgada capa de material aislante, y logró determinar el valor de la brecha de energía superconductor de algunos metales superconductores.

Estos experimentos motivaron a Brian Josephson, estudiante de doctorado, de sólo veintidós años de edad, en Cambridge, a formular, en 1962, una teoría de tunelaje ya no de electrones sino de pares de Cooper, con la cual predijo una serie de nuevos fenómenos que hoy se conocen con el nombre genérico de efectos Josephson. El efecto Josephson de corriente directa consiste en que una corriente eléctrica directa puede fluir a través de una unión de dos superconductores distintos o bien dos superconductores iguales separados por una delgada capa de material aislante (uniones Josephson), sin ningún voltaje aplicado. Esta corriente está determinada por la diferencia de fase de la función de onda en cada superconductor y se debe al tunelaje de pares de Cooper a través de la barrera de potencial. Por otra parte, si a una unión Josephson se le aplica una dife-



Blanca Luz Pulido, 2012.

que apareció en 1966. En esta época muchos científicos pensaban que ya se había colocado el “último clavo sobre el ataúd” del campo de la superconductividad.

### Superconductores no convencionales

Hasta finales de la década de 1970, la superconductividad y el magnetismo estaban considerados como fenómenos antagónicos. Los electrones, debido a su espín, tienen un momento magnético intrínseco y si el momento magnético de uno de los electrones que forman un par de Cooper interacciona con algún otro momento magnético presente en el material, la orien-

## En 1978 se descubrió superconductividad en materiales que contenían tierras raras

rencia de voltaje constante  $U$ , la corriente superconductor a través de dicha unión será alterna con una frecuencia  $2eU/h$ , donde  $e$  es la carga de un electrón y  $h$  la constante de Planck (efecto Josephson de corriente alterna). Ahora bien, en un circuito formado por dos o más uniones Josephson, las corrientes superconductoras interfieren y esta interferencia se puede modular mediante un campo magnético externo, lo que permite medir campos magnéticos extremadamente pequeños como, por ejemplo, los producidos por la actividad neuronal del cerebro que son del orden de  $10^{-14}$  Teslas. Giaever y Josephson recibieron el Nobel de Física en 1973.

Todo el conocimiento acumulado desde 1911 hasta finales de la década de 1960 aparece resumido en el compendio de dos volúmenes editado por Parks en 1969 y en el libro de Gennes,

tación de dicho espín puede cambiar, lo que rompería el par de Cooper formado por electrones con espines opuestos. De esta manera, una concentración muy pequeña de impurezas paramagnéticas podía destruir el estado superconductor en los superconductores conocidos hasta entonces. Sin embargo, en 1978 el físico alemán Frank Steglich descubrió superconductividad en materiales que contenían átomos de tierras raras (elementos con un orbital  $4f$ ) o actínidos (elementos con un orbital  $5f$ ), los cuales se comportan como momentos magnéticos localizados. En estos compuestos las masas efectivas de los electrones de conducción pueden llegar a ser miles de veces mayores que la masa de un electrón en el vacío, por lo que son llamados sistemas de “fermiones pesados”. En muchos de estos sistemas se presenta una coexistencia entre la superconductivi-

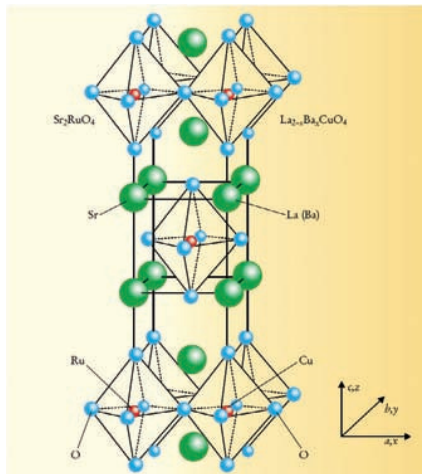


Figura 4. Comparación entre las estructuras del superconductor cerámico de alta  $T_c$   $La_{1-x}Ba_xCuO_4$  y del rutenato de estroncio,  $Sr_2RuO_4$ . (Y. Maeno *et al.*, *Physics Today*, enero 2001.)

dad y un orden magnético, generalmente antiferromagnético. Como ejemplos típicos de sistemas de fermiones pesados podemos mencionar  $CeCu_2Si_2$ ,  $CeCu_6$ ,  $CeAl_3$ ,  $UBe_{13}$  y  $UPt_3$ . También se considera que estos materiales son los primeros superconductores *no convencionales* descubiertos. Se les llama así porque su comportamiento no se ajusta a la teoría BCS; en particular, existe evidencia experimental de que la brecha superconductora no es isotrópica, como ocurre en los superconductores convencionales, sino que su valor depende de los momentos de los electrones que forman un par (brecha anisotrópica). Más aún, en 1979 Denis Jerome y Klaus Bechgaard descubrieron que el compuesto orgánico  $(TMTSF)_2PF_6$  era superconductor bajo presión. Desde entonces se han encontrado más de ochenta superconductores orgánicos, muchos de los cuales superducen a presión ambiente y cuya temperatura crítica más alta es de alrededor de 12 K. La importancia de estos materiales radica en que al parecer su brecha superconductora también es anisotrópica e incluso se cree que los pares de Cooper estarían formados por electrones con un espín total uno (estado triplete) y no cero (estado singulete), como ocurre en la teoría BCS.

Sin embargo, el espectacular descubrimiento que generó un renovado interés en la superconductividad, así como serios cuestionamientos a la teoría BCS, fue el realizado en 1986 por los físicos europeos George Bednorz y Alex Müller, quienes encontraron evidencia experimental de que un compuesto cerámico formado por Ba-La-Cu-O era superconductor con una temperatura crítica de 35 K. Este descubrimiento desató una intensa investigación que llevó al grupo de Paul Chu, de la Universidad de Houston, a descubrir, a principios de 1987, superconductividad en otro compuesto cerámico pero formado por Y-Ba-Cu-O, con una temperatura crítica de 93 K. De esta manera comenzaba una nueva era de superconductores de *alta* temperatura crítica, pues para observar el fenómeno de la superconductividad bastaba con tener nitrógeno líquido, cuya

temperatura de licuefacción a presión atmosférica es de 77 Kelvin y es muchísimo más barato que el helio o el hidrógeno líquidos. La investigación impulsada por el descubrimiento de Bednorz y Müller fue tan grande que su artículo pionero ha sido citado, hasta hoy, más de ocho mil veces y es uno de los diez artículos más citados en los últimos treinta años. Bednorz y Müller recibieron el premio Nobel de Física al año siguiente de su descubrimiento.

A pesar del gran esfuerzo realizado por científicos alrededor del mundo, la temperatura crítica en compuestos cerámicos quedó estancada en 135 K a presión ambiente (150 K a enormes presiones) con el descubrimiento del compuesto  $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$  en 1993. Actualmente se conocen decenas de los también llamados cupratos superconductores, que son compuestos muy complejos con cuatro o más elementos en sus celdas unitarias, pero todas ellas contienen uno o más planos de  $CuO_2$ . Estos planos están emparejados entre capas de La, Ba-O como ocurre en los superconductores prototípicos o bien entre capas de Bi-O, Tl-O, Hg-O. Estas capas de átomos quitan electrones de los planos atómicos de  $CuO_2$  o, en otras palabras, “dopan” con huecos dichos planos, que es donde ocurre el

## También los compuestos orgánicos pueden ser superconductores

transporte de electrones. Este “dopaje” de huecos es un parámetro clave que determina muchas de las propiedades físicas de estos materiales, en particular el valor de la temperatura crítica. En estos sistemas no se cumplen muchas de las predicciones basadas en la teoría BCS y una de las razones es que en ellos existen fuertes interacciones coulombianas entre los electrones de conducción. Asimismo, en muchos de estos materiales se ha observado un efecto isotópico pequeño así como una brecha superconductora anisotrópica, lo que ha llevado a los científicos a descartar el mecanismo fonónico como el responsable de la formación de pares de Cooper en estos materiales. A pesar de que han transcurrido veinticinco años desde su descubrimiento, hoy en día no existe consenso sobre cómo surge el apareamiento electrónico en los superconductores cerámicos de alta  $T_c$ , por eso la investigación en este campo sigue muy activa. Pero aquí no acabaron las sorpresas, ya que en 1994 Yoshiteru Maeno y sus colaboradores descubrieron superconductividad en el rutenato de estroncio ( $Sr_2RuO_4$ ) con una temperatura crítica de 1.5 K. Aunque esta  $T_c$  no es nada espectacular, lo interesante de este material es que su estructura es

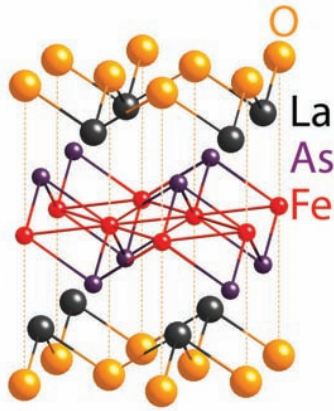


Figura 5. Estructura cristalina de LaOFeAs.<sup>23</sup>

prácticamente idéntica a la de los superconductores de alta Tc del tipo  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ , pero en vez de planos de  $\text{CuO}_2$  tienen planos de  $\text{RuO}_2$ , y su superconductividad se debe a la formación de pares de Cooper en un estado de espín triplete y no singlete. De hecho es el primer material superconductor en el que se ha demostrado experimentalmente este fenómeno, por lo que su estado superconductor semeja el estado de superfluidez del  $\text{He}^3$ , donde los átomos fermiónicos de helio se aparean en un estado con espín total uno o triplete. Cabe mencionar que tampoco existe un acuerdo en la comunidad científica sobre el mecanismo microscópico que da origen al apareamiento de electrones en el rutenato de estroncio.

### Descubrimientos recientes

En 2001 Jun Akimitsu y sus colaboradores descubrieron superconductividad en el diboruro de magnesio ( $\text{MgB}_2$ ), con una temperatura crítica de 39 K, un valor muy notable para un compuesto metálico tan simple y conocido, y que ahora ostenta el récord de temperatura crítica para un superconductor convencional, es decir, un material donde los electrones se aparean por medio de fonones. Durante las dos últimas décadas se han descubierto otras familias interesantes de superconductores, como los sólidos formados por fullerenos  $\text{C}_{60}$  y “dopados” con metales alcalinos, el ferromagneto  $\text{UGe}_2$ , así como los com-

puestos de grafito intercalado con átomos de Yb o Ca, pero ningún descubrimiento ha causado tanto interés como el de los superconductores basados en Fe, con temperaturas críticas que rebasan los 40 K. En 2008, Hideo Hosono y su grupo de la Universidad de Tokio descubrieron superconductividad a 26 K en el sistema  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ . En menos de dos años, se encontraron otras cinco estructuras superconductoras diferentes, basadas en FeAs, una de las cuales con temperatura crítica de 57 K. Como sucede en los cupratos superconductores, estos materiales también tienen estructuras laminares, pero en este caso consisten en capas corrugadas de Fe-As, que tienen que ser “dopadas” con electrones o huecos, para remover el antiferromagnetismo y que la superconductividad emerja. Asimismo, la posible existencia de una brecha superconductoras anisotrópica, así como el pequeño acoplamiento electrón-fonón encontrado en estos sistemas, sugieren que la formación de pares de electrones no ocurre debido a los fonones, aunque todavía existe controversia al respecto.

Como podemos apreciar en este brevísimo bosquejo histórico, el descubrimiento de nuevos materiales superconductores nos recuerda que la naturaleza es inagotable y continuamente depara sorpresas, de tal forma que la investigación teórica y experimental en el campo de la superconductividad, así como la esperanza de obtenerla a temperatura ambiente, siguen muy vigentes a cien años de su descubrimiento.

### Bibliografía

- <sup>1</sup> D. van Delft, P. Kes, *Physics Today*, septiembre, 2010: 38.
- <sup>2</sup> D. van Delft, *Freezing Physics: Heike Kammerlingh Onnes and the Quest for Cold, History of Science and Scholarship in the Netherlands*, 2007.
- <sup>3</sup> *Physics World*, **24**, 4 (2011), 18-43.
- <sup>4</sup> J.R. Schrieffer, M. Tinkham, *Rev. Mod. Phys.*, **71**, S313 (1999).
- <sup>5</sup> <http://www.aip.org/history/mod/superconductivity>.
- <sup>6</sup> R. Escudero, *Materiales Avanzados*, **2** (2004), 6-8.

\*lperez@fisica.unam.mx

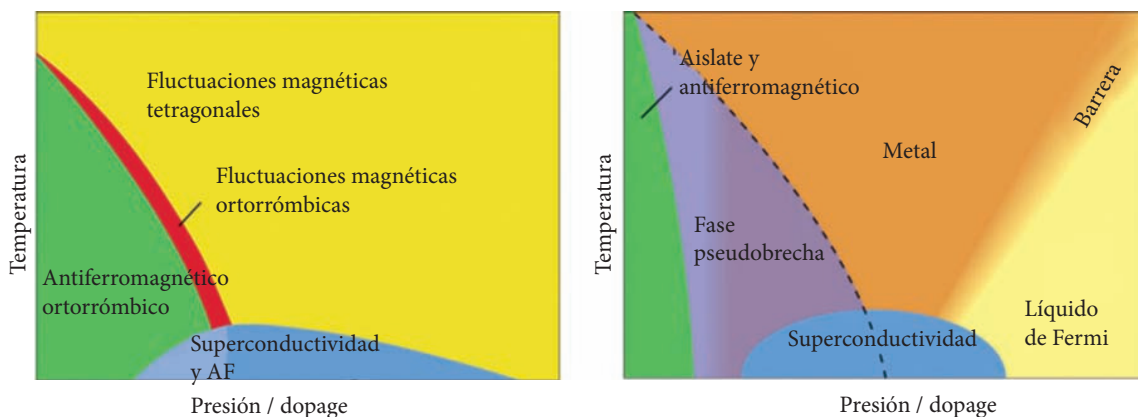


Figura 6. Diagramas de fase genéricos de los superconductores de alta Tc basados en FeAs (izquierda) y CuO (derecha). En ambos casos la superconductividad emerge cuando la fase antiferromagnética vecina se suprime. (P.C. Canfield, *Nature Materials*, **10**, 259, 2011.)