

INTRODUÇÃO À FÍSICA DE SUPERCONDUTORES

Ronaldo Mota

Departamento de Física. Centro de Ciências Naturais e Exatas. UFSM.
Santa Maria, RS.

RESUMO

Neste artigo uma introdução à física dos supercondutores é apresentada. Uma breve abordagem histórica e as características gerais destes materiais são desenvolvidas com ênfase nos fenômenos de resistência nula e no comportamento diamagnético ideal dos supercondutores. Os efeitos quânticos são tratados qualitativamente propiciando entender os fenômenos coletivo-cooperativos associados à ocorrência da supercondutividade. A teoria BCS é apresentada como uma explicação completa do fenômeno em materiais metálicos. Finalmente, os novos compostos cerâmicos de altas temperaturas críticas são tratados, em especial enfocando brevemente os diferentes modelos teóricos hoje propostos.

SUMMARY

MOTA, R. 1990. An Introduction to the Physics of Superconductors, *Ciência e Natura*, 14: 53-64, 1992.

In this paper an introduction to the physics of superconductors is presented. A brief historical comment and the general characteristics of these materials are developed mainly based on the zero resistance and the perfect diamagnetic behaviour properties. The quantum effects are qualitatively introduced to contribute to the understanding of the collective phenomena associated with the occurrence of superconductivity. The BCS theory is presented as a complete explanation of this phenomenon in metallic materials. Finally, the new ceramic compounds of high critical temperatures are introduced, specially concerning recent different existent theories up to now.

I INTRODUÇÃO

É irresistível definir supercondutores como materiais que apresentam notável transformação a temperaturas extremamente baixas, ou seja, conduzem corrente elétrica sem nenhuma perda de energia. A transição para o chamado estado supercondutor é abrupta, sendo que acima deste valor de temperatura crítica (T_c) o comportamento é dito normal e abaixo uma série de propriedades novas surge. Como veremos, nenhum outro conjunto de materiais na natureza tem esta característica própria (conduzir corrente elétrica sem dissipação de energia) dos supercondutores; no entanto, esta não é a única propriedade destes materiais.

Os supercondutores, apesar de difíceis de serem descobertos, são bastante comuns, sendo que aproximadamente um quarto dos elementos naturais apresentam esta propriedade em temperaturas suficientemente baixas para tanto.

Quando falamos em temperaturas baixas é bom frizar desde já que não trata-se do nosso conceito cotidiano (em torno de zero graus Celsius), mas sim algo em torno do chamado zero absoluto (-273 graus Celsius ou 0 Kelvin).

Recentemente, em 1986 e 1987 houve uma chamada "revolução" com o anúncio da descoberta de certa classe de supercondutores com as mesmas propriedades dos anteriores e com uma básica e fundamental diferença, ou seja, eles tornam-se supercondutores a temperaturas muito mais altas (aproximadamente 100 K, algo em

torno de -173 graus Celsius). A chamada revolução, ao menos de início, é de natureza mais econômica, dado que as temperaturas próximas zero absoluto são difíceis e caras de serem mantidas, e sendo a temperatura de 77 K, obtida através do nitrogênio líquido, de fácil obtenção e de custo bastante acessível, abriram-se como nunca as reais possibilidades do uso em grande escala da tecnologia de supercondutores.

Este assunto, supercondutividade, tem, como raros outros em física, trazido inúmeras surpresas e inovações. Entre outras consequências foi motivo de concessão de oito prêmios Nobeis. Mesmo assim, em que pese estar bastante presente nos noticiários e conversas cotidianas, normalmente a compreensão do fenômeno em si é bastante superficial, quando não inexistente.

O presente texto pretende aprofundar no limite de sua própria brevidade o assunto permitindo, se possível, ser acompanhado adequadamente mesmo por não especialistas.

Textos anteriores (Pureur & Schaf,¹; Simon & Smith,²) de excelente qualidade podem e devem ser lidos em conjunto com este, propiciando uma complementação necessária em assunto tão amplo e sujeito a diferentes enfoques e níveis de profundidade.

II HISTÓRIA E CARACTERÍSTICAS GERAIS

Em Leiden-Holanda em 1911 um cientista chamado Heike Kammerling Onnes ao baixar a temperatura do mercúrio metálico a 4 K observou pela primeira vez o chamado efeito supercondutor. Para tanto ele utilizou o gás hélio, o qual liquifaz-se à temperatura de 4.2 K, tendo sido o próprio Onnes o pioneiro no processo de liquefação do hélio em 1908.

A primeira questão que surgiu na comunidade científica na época foi saber se a resistência era realmente zero ou então tão próxima de zero que os aparelhos da época não seriam capazes de detectar. É importante ressaltar que a resistência é de fato zero, como comprovado experimentalmente, e acompanhada posteriormente de uma teoria em plena concordância a exigir que a resistência fosse exatamente, e não aproximadamente, zero. Se assumirmos um anel fechado e induzirmos corrente no mesmo, via o deslocamento de um ímã nas suas proximidades, uma lei fundamental do eletromagnetismo permite-nos afirmar que a variação do fluxo do campo magnético no interior do anel gera corrente elétrica. Um anel passando corrente comporta-se por sua vez como um ímã, o qual produz campo magnético. Cessado o movimento do ímã original, se observarmos o comportamento do campo magnético proveniente do anel, o seu decaimento retrata a dissipação de energia do anel e consequentemente o seu não decaimento implica em resistência nula (Ashcroft & Mermin, 3). Os mais sofisticados detectores indicam que no caso do anel supercondutor não há absolutamente nenhuma resistência, ou se houver (não há!) é menor do que um bilionésimo de um condutor comum.

É importante perceber que a existência da corrente no anel pelo tempo tão longo quanto possa medir-se não fere nenhuma lei da física, em especial a da conservação de energia. Observe que não estamos extraíndo energia da corrente e sim passando corrente sem dissipar energia, tal como um objeto deslizando no plano a velocidade constante sem atrito.

Como afirmamos anteriormente, conduzir corrente elétrica com dissipação zero é somente uma, e não a única, característica do estado supercondutor. Em 1933, Walther Meissner e Robert Ochsenfeld realizaram a segunda grande descoberta na história da supercondutividade: um supercondutor é um diamagnético ideal. Isto quer dizer, segundo as equações de Maxwell, que ele sempre repele totalmente os campos magnéticos nele aplicados. Esta resposta magnética dos supercondutores é conhecida como efeito Meissner.

O diamagnetismo já era conhecido há tempos e é derivado de uma lei básica do eletromagnetismo, a lei de Lenz. Ela expressa basicamente, no caso, o fato de que sempre que em um condutor há

uma variação do fluxo do campo magnético, o sentido de rotação da corrente é aquele que gera um campo que opõe-se àquele que produziu a corrente. Em condutores comuns, agindo como diamagnéticos, a resistência elétrica faz com que esta corrente vá a zero mais cedo ou mais tarde pelo efeito Joule, como consequência do aquecimento do fio. Nos supercondutores a corrente produzida não se altera e o campo magnético gerado é permanente e suficiente para opor-se ao campo original zerando o campo líquido no interior do material.

Supercondutividade portanto traduz duas propriedades básicas: condutividade perfeita e diamagnetismo perfeito. Associada a estas duas propriedades temos dois efeitos igualmente importantes: correntes críticas e campos magnéticos críticos.

Para fios comuns o limite de corrente elétrica é dado pela possibilidade real do derretimento do fio por efeito Joule. Em supercondutores não há este problema por inexistência de dissipação, no entanto, da mesma forma, e por outros motivos, há uma densidade máxima para cada tipo de fio, acima da qual o estado supercondutor é quebrado. Chamamos esta corrente máxima de corrente elétrica crítica.

Da mesma forma há um campo magnético tão forte que se aplicado a um supercondutor, ao invés de comportar-se como diamagnético ideal, ele acaba destruindo o estado supercondutor e o material comporta-se como normal. O campo no qual isto ocorre é chamado de campo crítico.

III EFEITOS QUANTICOS EM SUPERCONDUTIVIDADE

Mesmo bem conhecidos os fenômenos de supercondutividade a sua explicação aceitável levou algumas décadas e, como veremos, em algum nível é ainda motivo de questionamentos. Ao menos para metais supercondutores há uma aceitação positiva de uma teoria a qual interpreta este estado como uma manifestação macroscópica de propriedades quanto-mecânicas passíveis de compreensão dentro dos marcos da física quântica elaborada a partir da década de trinta.

Uma característica fundamental da mecânica quântica é que esta teoria fornece uma descrição probabilística da natureza e não determinística, como associado à física clássica. Nem sempre os seus conceitos e postulados são intuitivos e a base necessária à compreensão de todos os fenômenos não é trivial e impossível de esgotar-se ao nível deste texto.

Um aspecto importante da física quântica é a divisão das partículas elementares em duas categorias: bósons e férmions. As duas são distinguidas por uma propriedade associada ao momento angular da partícula e sem análogo clássico chamada de spin. O spin é um número, positivo ou negativo, inteiro ou semi-inteiro. O relevante no momento para nós é que denominamos partículas com spins inteiros de bósons e com spins semi-inteiros de férmions e cada um desses grupos atende a um conjunto de regras e de estatísticas diferentes.

Férmions, por exemplo, tal como o elétron (spin $1/2$), obedecem ao chamado princípio de exclusão de Pauli, o qual estabelece que dois férmions não podem ocupar o mesmo estado quântico (carga, spin, energia etc.). Por outro lado, bósons não obedecem a esta regra, eles podem ocupar ilimitadamente o mesmo estado quântico, adicionando-se o fator de reforço, o qual afirma ser maior a chance de uma partícula ocupar o estado quanto mais ocupado o estado estiver. Fótons, os quanta de luz, são exemplos bastante familiares de bósons e esta propriedade estatística permite, por exemplo, a produção de intenso feixes de luz à mesma frequência (laser).

Assim sendo, quando tratamos com um conjunto de elétrons e temos de adicionar novos elétrons, os quais podem em pares diferir de spin, porém, necessariamente devem ocupar estados energéticos superiores aos que já encontravam-se no conjunto original. Para adicionar o último par de elétron de um sistema, a energia necessária é chamada de energia de Fermi, a qual em $T=0$

K, corresponde ao nível onde separam-se os estados totalmente ocupados e os totalmente desocupados representando a energia mais alta do sistema. Acima da energia de Fermi portanto existem níveis de energia, no sentido de espaços disponíveis para colocação de elétrons, estando no entanto desocupados, e são chamados estados eletrônicos vacantes e indicam para onde devem ir os elétrons futuros.

É usual denominar a última banda a ser preenchida por elétrons de banda de valência e a seguinte disponível de banda de condução. Da mesma forma, convencionou-se chamar a diferença de energia entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução como "gap" de energia. O gap portanto representa uma região proibida para os elétrons.

Identicamente a semicondutores (Mota, 4), os supercondutores também apresentam um gap de energia. No entanto, em semicondutores o gap é tal que a temperatura maior do que zero pode prover aos elétrons energia suficiente para fazê-los pular da banda de valência para a banda de condução e assim os semicondutores, ao contrário dos isolantes (gap grande), pode conduzir corrente elétrica (via os elétrons na banda de condução e via os buracos na banda de valência). À medida que cresce a temperatura o número de elétrons aptos para saltar o gap cresce, aumentando a condução e diminuindo a resistividade do material (comportamento oposto é encontrado nos condutores em geral.)

O gap de energia em supercondutores difere do gap em semicondutores a começar do fato que nos últimos o gap evita o fluxo de corrente elétrica e em supercondutores o fluxo de corrente elétrica independe do gap, ou melhor, o gap de fato não afeta aqueles elétrons especiais que efetivamente conduzem corrente elétrica nos supercondutores. Além desses elétrons especiais há também os elétrons normais, os quais dependem do gap.

Uma medida importante que caracteriza bem a existência do gap é a do calor específico, o qual mede a quantidade de energia necessária adicionar ao material para crescer a temperatura de uma unidade. Os supercondutores apresentam um comportamento anômalo na temperatura crítica, exatamente onde o calor específico cresce abruptamente. Este estranho comportamento pode ser bem compreendido em termos da suposição da existência do gap, ou seja, para crescer a temperatura do metal, excitando os elétrons para níveis superiores, tem-se que superar o gap. A explicação de porque o gap existe só foi possível ser clareado a partir da teoria formulada em 1957, como veremos a seguir.

IV FENÔMENOS COLETIVO-COOPERATIVOS

Qualquer teoria de um elétron por mais rigorosa que seja é incapaz de fornecer luz à compreensão da supercondutividade, o qual é certamente um dos mais importantes fenômenos que tem sua explicação na formulação de fenômenos coletivos de muitos elétrons.

Anteriormente citamos a existência de dois tipos de elétrons nos supercondutores: os especiais (supercondutores) e os normais. Os primeiros têm associados a si algo denominado ordem de longo alcance, ou seja, apresentam um comportamento organizado sobre uma grande área. Isto quer dizer que enquanto os elétrons normais são descritos por funções de onda com amplitudes e fases que são essencialmente independentes um dos outros, os elétrons supercondutores são resultados da cooperação coletiva entre todos eles, tais que eles compartilham de certo modo a mesma função de onda. Em outras palavras, a amplitude e a fase que descreve um dos elétrons especiais está correlacionado a um certo outro participante deste mesmo fenômeno coletivo-cooperativo.

Vejamos para exemplificar um fenômeno conectando o que vimos até aqui: resistência zero, diamagnetismo, mecânica quântica e ordem de longo alcance.

Novamente vamos assumir um anel supercondutor em um campo

magnético. Como visto anteriormente o supercondutor irá expulsar o campo magnético do seu interior (efeito Meissner), como resultado da corrente circulando no anel. A novidade observada é que o fluxo do campo magnético no anel supercondutor surge em unidades discretas e esta quantização do fluxo do anel evidencia estar associado à natureza da supercondutividade.

Para compreender esta conexão iniciemos por considerar a função de onda para elétrons no anel. Conhecida a amplitude e a fase da função de onda em um ponto fixo do anel e assumindo o compromisso da ordem de longo alcance no supercondutor isto implica que a amplitude e a fase em outro ponto qualquer do anel está correlacionada ao ponto original por nós considerado. Mais do que isto é preciso que a função de onda complete a volta inteira retornando ao ponto original com a mesma amplitude e a mesma fase. Em outras palavras, é necessário para tanto que uma única simples função de onda descreva o comportamento coletivo de todos os elétrons.

Ao modificar-se o campo magnético aplicado, para cumprir o seu papel de diamagnético perfeito altera-se a corrente que flui no anel. Mas não altera em valores quaisquer, mas sim em valores discretos tais que atendam aos requisitos exigidos da ordem de longo alcance tratada anteriormente. Sendo o fluxo do campo magnético o produto da área circundante pela corrente no anel, a este valor chamamos fluxóide, e portanto em supercondutores os fluxóides surgem em quantidades pequenas discretas quantizadas chamadas fluxons.

Esta quantização do fluxo permite vislumbrar algo muito interessante acerca da propriedade da condução elétrica sem resistência. Uma vez o anel experimentando a variação do campo magnético o anel gera a corrente; cessada a variação do mesmo, em geral, os anéis normais, como já vimos, têm a sua corrente decaindo por efeito Joule até zero em algum tempo limitado. No anel supercondutor é diferente, em mantendo-se o compromisso da ordem de longo alcance a corrente teria que decair em quantidades discretas, caso contrário um decaimento menor do que um fluxon geraria um número fracionário de fluxons no anel, o que por suposto não é permitido. Para decair um fluxon por sua vez é algo complicado, pois se para um elétron perder energia em quantidades quaisquer é simples, para reduzir a corrente em um anel exige-se agora que um número enorme de elétrons reduzam sincronizadamente ao mesmo tempo para atender ao requisito da ordem de longo alcance. Como os elétrons não sabem como fazer isto, a única maneira de preservar a ordem é sustentar indefinidamente a corrente. Assim nasce, em palavras ligeiras, o anel supercondutor com resistência nula.

Claramente algumas questões ainda exigem uma resposta e não temos respostas plenamente satisfatórias para todas elas, porém, a mais importante delas certamente é saber como a ordem de longo alcance surge e porque ela deve ser preservada.

A grande contribuição na direção desta pergunta fundamental foi dada por três cientistas: John Bardeen, Leon Cooper e Robert Schrieffer, os quais apresentaram em 1957 uma teoria microscópica para a supercondutividade nos metais, denominada teoria BCS em homenagem aos três e que trataremos a seguir.

V TEORIA BCS

Os fatos experimentais de resistência nula, efeito Meissner etc. levaram à suposição embasada do gap de energia supercondutor e à evidência da ordem eletrônica de longo alcance. Por trás deste conjunto de inferências está certamente a idéia de que os elétrons estão ligados de alguma forma entre si nos materiais supercondutores. Ou mais do que isto, eles têm entre si um compromisso de ação conjunto-cooperativa. A grande questão continua sendo o que os fazem agir coletivamente.

Em primeiro lugar, cabe lembrar que enquanto cargas negativas a tendência de elétrons seria repelirem-se mutuamente

via a força repulsiva Coulombiana e manter-se afastados o quanto possível entre si.

Estávamos portanto atrás de uma teoria capaz de elucidar o mecanismo pelo qual, ao invés de repelirem-se, os elétrons optem pela cooperação em compromisso coletivo.

A primeira luz, sem dúvida alguma, foi lançada por Herbert Frolich em 1950. Ele sugere que a rede deveria tomar parte na interação elétron-elétron, ou seja, os fons (átomos menos elétrons de condução) participariam através do seu processo intrínseco vibracional, ou seja, à medida que vibra a rede cristalina em seus modos normais, associam-se a essas vibrações partículas quanto-mecânicas denominadas fônons. Os fônons, portanto, desempenham na rede o mesmo papel dos fótons nas ondas de luz.

Vejamus a nossa interpretação de resistência como fruto dos fons movendo-se em torno de suas posições de equilíbrio na rede cristalina perfeita. Com o aumento da temperatura os fons aumentam o seu movimento e consequentemente a resistência do material, à medida que apresenta mais obstáculos para a passagem dos elétrons. Este fenômeno é corretamente descrito em termos de partículas, ou seja, os elétrons de fato interagem com os fônons e esta interação é responsável pela resistência.

Por outro lado, por mais paradoxal que pareça, as evidências apontam agora que esta interação elétron-fônnon, responsável diretamente pela resistência, seria também responsável pela supercondutividade, ou seja, resistência nula.

A mais forte evidência do papel da rede (fônons) foi apresentada por Frohlich observando o efeito isotópico em supercondutores. Isótopos são variações do mesmo elemento químico (mesmo número de prótons) diferindo entre si somente no número de neutrons no núcleo atômico.

Uma diferença substancial entre isótopos do mesmo elemento e que fons mais leves vibram mais rapidamente do que os mais pesados. Ora, se a supercondutividade tem a ver com as interações de rede, interações elétron-fônnon, à medida que modifica-se a frequência de vibração algo deveria ocorrer na supercondutividade dos materiais. Um dos experimentos realizados foi com o estanho (peso atômico 118), cuja temperatura crítica é 3,7 K. Por sua vez, o estanho 122 apresenta temperatura crítica um pouco menor. Por fim, essa dependência, após um conjunto de experiências, foi estabelecida como sendo constante o produto da raiz de M por T_c , onde M é a massa isotópica média do sólido. Tal relação evidencia que T_c vai a zero quando a massa M tende para infinito, ou seja, se não existirem vibrações da rede, sem interação elétron-fônnon, não há supercondutividade.

Uma outra questão fundamental permanecia não respondida: estabelecida a importância da interação elétron-fônnon, como explicar a atração entre elétrons nos supercondutores. Esta questão consumiu mais sete anos até que algo mais consolidado fosse estabelecido.

A explicação completa demandaria preliminares de mecânica quântica não contemplados no presente texto, mas é possível uma representação ilustrativa do processo de fácil compreensão.

Começemos por analisar a passagem de um elétron pelo cristal o que causa uma distorção devido à atração por ele produzida nos fons de carga positiva. Desta forma o elétron produz um desarranjo na rede. Um outro elétron, em outro ponto da rede, nas suas vizinhanças, observará uma concentração de cargas ao redor do primeiro e consequentemente sentirá uma atração. O mesmo processo análogo é observado do ponto de vista do primeiro com relação à distorção de rede provocada pelo segundo. Consequentemente este par de elétrons têm além de sua repulsão Coulombiana uma extra força atrativa resultante da interação com a rede.

Olhando este fenômeno do ponto de vista de interação entre partículas temos que a distorção de rede está associada à colisão

entre elétrons e fônons, nas quais ocorre uma troca de momento. Momento, como sabemos, inclui massa e velocidade. Na primeira interação, por exemplo, momento é transferido do elétron para o fônnon. Alguns usam a linguagem de que o elétron criou o fônnon, o qual na verdade é uma partícula associada à propriedade elástica da rede que resulta numa onda propagando-se a partir do ponto de concentração de carga positiva e espalhando-se através da rede.

O primeiro elétron interagindo com a rede colide com o fônnon e distorcendo a rede transfere momento para o fônnon e é espalhado. O segundo elétron, atraído pela distorção da rede, colide com o mesmo fônnon, recebe o momento doado pelo primeiro elétron e é também espalhado em outra trajetória.

Aqui atingimos um ponto capaz de elucidar um paradoxo citado anteriormente, ou seja, porque os melhores condutores, tais como a prata, o ouro, o cobre etc., não são efetivamente supercondutores e, por sua vez, o mercúrio, o estanho, o chumbo etc..., em princípio não sendo bons condutores, tornam-se em condições apropriadas supercondutores. O problema central é que a baixa resistência dos chamados bons condutores vem exatamente da fraca interação elétron-fônnon. Sendo a interação necessária no processo supercondutor, a carência grande de fônons naqueles materiais não viabiliza a supercondutividade. Por outro lado, aqueles materiais pobres condutores em condições normais são fortes candidatos a tornarem-se supercondutores pela riqueza de fônons.

Os fônons, como já vimos, são vibrações da rede, porém diferem entre si na forma e quando eles ocorrem. Ou seja, faz-se uma diferença entre os fônons participantes nos dois processos, o da resistência nos materiais ordinários e os participantes no processo supercondutor. Os primeiros são chamados fônons térmicos porque são estimulados pela temperatura. Os segundos provêm das distorções da rede pela passagem do elétron e são fenômenos de vida suficientemente breve para permitir a ocorrência da interação elétron-elétron.

Em equilíbrio estável o estado de um sistema físico é aquele que corresponde à sua menor energia, no caso específico, o estado supercondutor em condições apropriadas encontra-se energeticamente favorável com relação ao estado normal. Leon Cooper em 1956 apresentou um argumento que ajudava a consolidar o raciocínio acima em conexão com o papel dos fônons já conhecido.

A proposição de Cooper era a seguinte: quando adicionamos dois elétrons a um metal as suas energias serão maiores do que a energia de Fermi (o mais alto nível energético ocupado supondo temperatura nula). Se, no entanto, os dois elétrons de alguma forma apresentarem-se ligados entre si a energia do sistema pode ser rebaixada e a interação atrativa provocada pelos fônons cumpria este papel. Assim Cooper concluía que mesmo quando a energia cinética do par adicionado é grande, a energia total do sistema é diminuída pela formação do par ligado. Consequentemente o sistema próximo do nível de Fermi é instável com relação à formação dos pares ligados, ou seja, a energia do sistema é rebaixada com a formação dos pares. É interessante ressaltar que os demais elétrons próximos do nível de Fermi têm papel relevante mesmo não formando pares, desde que dois elétrons isolados na presença de uma interação atrativa fraca não formam par ligado. O fenômeno estudado é basicamente um fenômeno de muitos corpos e não passível de ser reproduzido ou compreendido na presença de algumas poucas partículas.

Como já vimos, a ligação entre pares é realmente muito pequena, da ordem de milionésimos de elétron-volt e é constantemente rompida. A supercondutividade permanece porque os pares são continuamente recombinados visando minimizar a energia do sistema.

Cooper portanto demonstrou também que para a energia baixar, ou seja, o estado ligado superar a energia cinética adicional dos elétrons, é necessário que os elétrons tenham momentos iguais e opostos. A esses pares denominamos pares de

Cooper.

No ano seguinte, 1957, John Bardeen, o qual já havia desenvolvido o transistor em 1947 (prêmio Nobel de 1956) e os conceitos básicos de operação da máquina fotocopadora, em conjunto com seu estudante Robert Schrieffer, utilizando o conceito dos pares de Cooper, apresentou uma contribuição mais acabada capaz de estabelecer uma teoria para os supercondutores metálicos, a qual foi muito bem aceita pela comunidade científica da época. A teoria BCS faz uma hipótese simplificadora em se tratando de um fenômeno de muitos corpos. Eles assumem que somente interessa analisar a interação entre pares, consequentemente a presença dos demais elétrons resume-se à função de delimitar os estados nos quais os pares de elétrons podem espalhar. Desta forma, eles foram capazes de desenvolver uma estrutura matemática apropriada e uma descrição precisa do estado supercondutor.

Vejamos agora como a teoria BCS entende a formação de pares. Um par de elétrons próximos do nível de Fermi, ligeiramente abaixo, são os candidatos mais adequados para formarem o par ligado. Para espalharem no contato com os fônons eles têm que ser promovidos para níveis acima da energia de Fermi, região com níveis vacantes, e daí então interagem entre si para baixarem a energia do sistema. Se construímos um par ligado e a energia do sistema baixou, quanto mais pares mais baixaremos a energia do sistema. Finalmente, formamos um novo estado composto de pares de Cooper. Obviamente a construção de pares tem limite, é preciso observar que o espalhamento exige mudança de estados eletrônicos ocupados. À medida que cresce o número de espalhamentos diminui o número de estados vacantes disponíveis e isto limita o número de pares, resultando porém um número final apreciável capaz de induzir o estado supercondutor.

Outra importante característica dos pares de Cooper é que eles são indistinguíveis e intercambiáveis. Em resumo, o par pode ser tratado como uma partícula simples e todas essas partículas podem ser descritas por uma função de onda quântico-mecânica simples. Além disso, para maximizar a criação de pares ligados é preciso que todos os pares tenham o mesmo momento, isto facilita o processo de espalhamento intercambiável e a reconstrução de pares e, consequentemente, o estado BCS é uma mistura coerente de funções de onda de elétrons simples.

O gap observado experimentalmente na teoria BCS corresponde à energia de ligação dos pares, ou seja, a quantidade de energia necessária ser adicionada ao supercondutor para quebrar o par e resultar elétrons individuais capazes de absorver energias em quantidades quaisquer.

Podemos dizer que o estado BCS de menor energia corresponde a um estado da matéria recheado de elétrons condensados na forma de pares de Cooper. Esta condensação no entanto não é uma condensação no espaço físico, tal como um gás condensa-se em líquido, mas sim expressa o fato da cooperação que as partículas estabelecem entre si na forma como elas se movimentam.

Várias contribuições posteriores à apresentação da teoria BCS foram apresentadas. Em particular, cabe destaque à contribuição de Nikolai Bogoliubov no começo da década de 60 propondo um tratamento mais realístico das interações e excitações do sistema.

Em 1962, Brian Josephson previu teoricamente o tunelamento do par entre dois supercondutores separados por uma barreira isolante, utilizando estudos anteriores (1960) de Ivar Giaever e com ele compartilhou o prêmio Nobel de 1974. Em 1963 a teoria foi confirmada e as primeiras junções Josephson produzidas. Josephson também previu o chamado efeito Josephson ac.: ao aplicar-se uma voltagem sobre a fina barreira surge na barreira uma corrente cuja frequência é definida pela voltagem aplicada.

VI OS NOVOS SUPERCONDUTORES DE ALTA TEMPERATURA CRÍTICA

Em 1971, quando Bernd Matthias produziu um material intermetálico capaz de atingir 23 K, tudo levava a crer que este seria o limite, ou muito próximo do limite, para a máxima temperatura crítica de um material supercondutor. Vários trabalhos teóricos, com um mínimo de auto-consistência, embasavam a hipótese de que realmente não seria possível ultrapassar esta marca.

Em 1964, uma descoberta feita por James Schooley em Washington de um composto cristalino chamado estrôncio titanídeo chamou a atenção não pela temperatura crítica (0,7 K) mas sim por tratar-se de combinação de oxigênio com outros elementos, um óxido. Definitivamente não era esperado até então que um óxido apresentasse supercondutividade, dado que os óxidos são em geral isolantes e bons isolantes, tais como a safira e o quartzo, por exemplo.

A idéia de que os possíveis óxidos supercondutores necessariamente teriam T_c muito baixos foi enterrada quando David Johnston em 1973 na Califórnia desenvolveu o titaneto de lítio ($T_c=13$ K).

Karl Mueller e Georg Bednorz a partir dos laboratórios da IBM em Zurique-Suíça vinham desde 1982 realizando estudos sistemáticos de óxidos metálicos. Eles apostaram em compostos a partir do bário-chumbo-bismuto-oxigênio, o qual apresenta T_c de 14 K. As atenções dos dois estavam voltadas para metais com estados de valência mista, ou seja, metais cujos átomos podem modificar seu comportamento químico a partir de onde eles são colocados nos compostos. Dois exemplos típicos desse comportamento eram o cobre e o níquel.

É interessante observar que a finalidade de seus projetos nesta área eram mantidos em segredo o quanto possível e os dois tinham outros projetos principais que não este. Além disso, após alguns anos de trabalho eles pareciam bastante frustrados quanto ao objetivo de produzir óxidos com temperaturas críticas mais altas do que as usuais.

Ao final de 1985 um grupo francês sintetiza o lantânio-bário-cobre-oxigênio, sem no entanto estar interessado nas suas eventuais propriedades supercondutoras. Este artigo chama a atenção de Bednorz e reacende as esperanças.

Em abril de 1986 um cauteloso artigo dos dois (Bednorz & Muller, 5) sugere a possibilidade do novo material, sem no entanto alardear demais as suas possibilidades, acostumados que estavam a ver noticiados fatos que logo após não se confirmavam.

Um grupo japonês de Tóquio, liderado por Kiochi Kitagawa, e um grupo nos Estados Unidos em Houston, liderado por Paul Chu, voltam suas atenções para aquele artigo e em novembro de 1986 obtém finalmente em laboratórios distintos a confirmação de que definitivamente o mundo tinha em mãos uma nova classe de materiais supercondutores a altas temperaturas.

A partir daí ocorreu o que convencionou-se chamar de "Woodstock da Física". Pipocaram reuniões de todas as partes do planeta e cada vez mais novos laboratórios confirmavam a nova descoberta (inclusive Brasil) e os anúncios de temperaturas cada vez mais altas começavam a ocorrer. Rompida a barreira de 23K, mediu-se 35, depois 40 e por fim em dezembro de 1986 o grupo de Chu em Houston anunciava a temperatura de 52K.

Entrando no ano de 1987 na mais frenética corrida que se tem notícia na ciência contemporânea, aplicavam-se pressões, mudavam-se as proporções, alteravam-se os elementos etc. Para substituir os elementos era preciso que fossem elementos químicos de mesmas características, como por exemplo a mesma valência, a qual define o número de elétrons em um átomo que participa da ligação química. Assim, o bário da fórmula original poderia ser substituído pelo estrôncio e cálcio. O lantânio por qualquer elemento do grupo de terras raras. Um desses terras raras é o yttrio.

Em 28 de janeiro de 1987 o grupo de Alabama, liderado por Wu

(ex-estudante de Chu) (Wu et al., 1987) noticia o que afinal todos aguardavam e/ou procuravam. Com o yttrio ($\text{YBa}(\text{2})\text{Cu}(\text{3})\text{O}(\text{7})$) a resistência do material desaparecia a 93K. Estava rompida a barreira do nitrogênio líquido (77K).

A partir daí a novela contém problemas de patente, de ética, de arbitragem de revistas científicas, desconfianças (o artigo original de Chu submetido continha um "erro" ytérbio-Yb e não o yttrio-Y), espionagens etc. O importante é que estava sintetizada a primeira amostra supercondutora com temperatura crítica acima do nitrogênio líquido.

Os novos supercondutores são compostos óxidos cuja célula unitária contém um átomo de terra rara, dois de bário, três de cobre e sete átomos de oxigênio. Esses novos materiais denominados cerâmicos são conhecidos como compostos 1-2-3.

A estrutura desses materiais é composta de camadas de átomos de cobre e oxigênio intercalados por camadas contendo os outros elementos do composto. Algumas dessas camadas de cobre-oxigênio são feitas de planos de átomos enquanto outras de cadeias de átomos de cobre e oxigênio alternadas. Não há ainda uma definição plena do papel desempenhado pelos planos e pelas cadeias no processo supercondutor. Uma excelente revisão desta estrutura eletrônica é apresentada no "Scientific American" de agosto último (Cava, 7).

É interessante ressaltar que este complicado material não apresenta, como já vimos, nenhuma razão a priori para suspeitar-se de sua vocação supercondutora, nem mesmo boa condutividade, dado que seus análogos (quartzo, safira etc.) são bons isolantes.

A explicação sobre o processo supercondutor nas cerâmicas é ainda motivo de muita controvérsia e não há um modelo único estabelecido, ao contrário da bem definida e aceita teoria BCS para metais. A participação de fônons, ainda tentada inicialmente, foi descartada dado que a interação entre pares de elétrons mediada por fônons não resistiria a temperaturas críticas tão altas e um mecanismo completamente novo deve estar agindo.

Está mais ou menos bem estabelecido o papel relevante desempenhado pelas vacâncias do oxigênio, ou seja, na estrutura estável resultante o oxigênio recebe elétrons de cobs próximos. Mesmo assim, o átomo de hidrogênio permanece com camada aberta ou, em outras palavras, continua com buracos. A condutividade elétrica parece estar associado á condução por buracos movendo-se de átomo a átomo no cristal.

Além disso, para complicar mais ainda a compreensão do fenômeno, a estrutura do material e a condutividade são anisotrópicas, ou seja, não são as mesmas em todas as direções. A corrente flui mais rapidamente ao longo das camadas de cobre-oxigênio do que ao longo da longitudinal da molécula. Consequentemente grandezas bem estabelecidas para metais, tais como correntes críticas, profundidades de penetração, comprimentos de coerência etc. são muito mais difíceis de estabelecer neste caso.

Descobrir o mecanismo capaz de explicar a supercondutividade a altas temperaturas é uma das questões atuais mais relevantes da física contemporânea. E o problema não é exatamente a inexistência de uma teoria, mas sim, paradoxalmente, a existência de muitas, sem no entanto ser estabelecido uma capaz de satisfazer às exigências todas e aos amplos debates em curso. Ao que parece, igualmente aos metais, há formação de pares de elétrons ligados e a questão que permanece é elucidar afinal o que é que mantém os pares ligados. Há igualmente efeito Meissner, quantização do fluxo, efeito Josephson, gap etc.

Entre os mecanismos propostos estão polarons, excitoes, magnons, plasmons, superexchange, ligações por valência ressonante etc.

O que é aceito em geral é que a correlação elétron-elétron é a característica dominante dos novos supercondutores de altas T_c . Entre os vários modelos há nos últimos anos uma boa aceitação do

mecanismo RVB proposto por Anderson e co-autores (Anderson et al., 8), no qual a correlação forte elétron-elétron pode levar à separação dos graus de liberdade de carga e spin, consequentemente dentro deste ponto de vista a carga é assumida carregada por bósons (partículas de spin zero ou inteiro) e o spin por férmions (partículas com spin fracionários).

Outra muito interessante teoria foi apresentada por Kamimura e outros (9) apresentando o mecanismo de spin-polarons nas camadas de Cu-O associadas com buracos itinerantes na banda d do cobre e p do oxigênio e buracos localizados na banda d do cobre. Os buracos itinerantes e localizados interagem intra-atômica via regra de Hund e além disso há uma interação de superexchange entre os buracos d do cobre, resultando numa interação atrativa entre os spin-polarons e consequentemente na formação do par spin-polaron.

Mais recentemente um aprimoramento dessa teoria foi proposto por Mota, Lima e Fazzio (10), utilizando o modelo de duas bandas de Mota-Coutinho Filho (11) desenvolvido para o magnetismo do ferro. Neste modelo uma banda é estreita, representando os elétrons d do cobre quasi-localizados e uma segunda banda é larga correspondendo aos elétrons quasi-livres. Usando o modelo duas bandas tem sido possível apresentar um modelo completo baseado nas proposições de Kamimura, sem necessidade de separar graus de liberdade de carga e spin conforme proposto por Anderson.

No entanto, repetindo, nem esta ou outra qualquer teoria tem sido plenamente aceita e um longo caminho parece ainda aberto até que o mecanismo elucidador seja plenamente aceito. Porém, a possibilidade do uso da tecnologia de supercondutores tem, independentemente, crescido dia a dia e vislumbra-se um futuro próximo onde possamos produzir materiais com temperaturas críticas da ordem da temperatura ambiente e viveremos possivelmente então em um mundo livre para explorar as potencialidades energéticas ilimitadas baseado numa tecnologia não poluidora, silenciosa e abundante.

REFERÊNCIAS

- (1)PUREUR, P. & SCHAF, J. Supercondutividade e Novos Compostos Supercondutores. Tópicos de Física Contemporânea. Anais do I Encontro Regional de Atualização em Física. Universidade Federal de Santa Maria: 33:45. 1988.
- (2)SIMON, R & SMITH, A. Superconductors- Conquering Technology's New Frontier. New York, Plenum Press, 1988.
- (3)ASHCROFT, N. & MERMIN D. N. Solid State Physics. New York, Holt, Rinehart & Winston, 1976.
- (4)MOTA, R. Semicondutores. Tópicos de Física Contemporânea. Anais do I Encontro Regional de Atualização em Física. Universidade Federal de Santa Maria, 1988.
- (5)BEDNORZ, J.G. & MULLER, K.A. Zeitschrift fur Physik B64: 189-196, 1986.
- (6)WU, M.K., ASHBURN, J.R., TORNG, C.J., HOR, P.H., MENG, R.L., GAO, L., HUANG, J., WANG, Y.Q. & CHU C.W. Physical Review Letters 58: 908-919, 1987.
- (7)CAVA, R. Scientific American: 24-32, 1990.
- (8)ANDERSON, P.W. et al. Physical Review Letters 58: 2790-2798, 1987.
- (9)KAMIMURA, H. et al. Solid State Communications 67: 363-

372, 1988.

(10)MOTA, R., LIMA, G.A.R. & FAZZIO, A. Proceedings of the International Conference on Transport Properties of Superconductors. Singapore, World Scientific. Aceito para publicação.

(11)MOTA, R. & COUTINHO-FILHO, M.D. Physical Review B 33: 7724-7734, 1986