

## TEMA 45

---

Teoria de bandes.

Caràcter Conductor, Semiconductor i Aïllant de les diferents substàncies.

Superconductivitat.

Importància dels semiconductors i superconductors en les noves tecnologies.

---

### 45.1 Caràcter conductor, semiconductor i aïllant de les diferents substàncies

#### 45.2 Teoria de bandes

45.2.1 Xarxa de Bravais. Xarxa Recíproca

45.2.2 Equació de Schrödinger pel cristall. Aproximació Adiabàtica i de València. Mètode de Harry-Fok

45.2.3 Funció d'ona en un potencial periòdic. Teorema de Bloch. Condició de contorn de Born-Von Karman

45.2.4 Funció d'ona i valors de l'energia

45.2.5 Característiques generals de les bandes

45.2.6 Un exemple: el clorur de cesi

#### 45.3 Teoria de bandes per a conductors, semiconductors i aïllants

45.3.1 Els metalls

45.3.2 Aïllants. Sòlids de xarxes no metàl·liques.

45.3.3 Semiconductors

#### 45.4 Superconductivitat

45.4.1 Efecte Meissner

45.4.2 Tipus de Superconductors

45.4.3 El model BCS

45.4.4 Evidència experimental del model BCS

#### 45.6 Importància dels superconductors en les noves tecnologies

45.6.1 Electroimans

45.6.2 Altres aplicacions

#### 45.7 Importància dels semiconductors en les noves tecnologies

## 45

*Teoria de bandes. Caràcter conductor, semiconductor i aïllant de les diferents substàncies. Superconductivitat. Importància dels semiconductors i superconductors en les noves tecnologies.*

**45.1 Caràcter conductor, semiconductor i aïllant de les diferents substàncies**

Segons les propietats electrofísiques de les substàncies, les podem classificar en Metalls, Semiconductors i Dielèctrics o Aïllants. Sabem que la resistència es pot escriure com:

$$R = \rho \frac{L}{S}$$

on L és la longitud del conductor, S és la secció i  $\rho$  és la resistivitat ( $\Omega \cdot m$ )

En els aïllants,  $\rho > 10^8 \Omega \cdot m$ . Per a l'òxid d'alumini  $\rho = 10^{12} \Omega \cdot m$  i pel vidre oscil·la entre  $\rho = 10^8 - 10^{12} \Omega \cdot m$ .

En els semiconductors la resistivitat pot variar entre  $10^{-6}$  i  $10^8 \Omega \cdot m$ . La  $\rho$  del Germani pot oscil·lar segons l'elaboració entre  $5 \cdot 10^{-6}$  i  $0,47 \Omega \cdot m$ . Un cas més espectacular és el  $S_2Cd$ , en el que  $\rho$  arriba a oscil·lar entre  $10^{-5}$  i  $10^{10} \Omega \cdot m$ . Els semiconductors purs segueixen una llei diferent quan a la dependència de la resistivitat amb la temperatura:

$$\rho = \rho_0 \exp\left[\frac{E}{kT}\right]$$

O sigui que la resistivitat minva amb la temperatura seguint una llei exponencial.

Si s'il·lumina un semiconductor (i determinats aïllants) amb la longitud d'ona adequada, la resistència disminueix dràsticament. Les energies mínimes dels fotons incidents i les longituds d'ona corresponents es donen per a quants semiconductors i aïllants a la taula següent:

Semiconductor	Energia	Longitud d'ona
Si	1,1 eV	1127,2 nm
Ge	0,75 eV	1653,3 nm
AsGa	1,45 eV	855,1 nm
GaP	2,1 eV	590,4 nm
SiO <sub>2</sub>	8 eV	155 nm
C	8,5 eV	145,8 nm

Recordem que el visible es situa entre 300-800 nm i que 310 nm són 4eV i que 800nm són 1,5eV. Fixem-nos que el quars SiO<sub>2</sub> i el diamant, que en principi són aïllants, poden arribar a conduir corrent elèctric en aquestes condicions.

Alguns exemples de semiconductors:

1. Del grup IV: el Silici i el Germani.
2. Compostos del grup III amb el grup V: AsGa, GaP, InP, InAs, AlAs.
3. Compostos del grup II amb el grup VI: ZnO
4. Compostos del grup I amb el grup VII: AgCl
5. Substàncies ternàries com per exemple: Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As, In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As.

En els metalls la resistivitat oscil·la entre 10<sup>-8</sup> i 10<sup>-6</sup> Ω.m. Per la plata, el millor conductor ρ = 1,58·10<sup>-8</sup> Ω.m. Els metalls químicament purs segueixen una llei del tipus:

$$\rho = \rho_0(1 + \alpha T) \approx \alpha \frac{T}{T_0}$$

Per a alguns metalls, com  $\alpha \approx 1/273$ .

## 45.2 Teoria de bandes

### 45.2.1 Xarxa de Bravais. Xarxa Recíproca

Suposarem que la substància a descriure és un sòlid cristal·lí. La posició dels àtoms suposarem que defineixen una o varies xarxes de Bravais, és a dir, les posicions dels àtoms es poden escriure com:

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$$

on  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  i  $\mathbf{a}_3$ , són tres vectors no coplanaris i  $n_1$ ,  $n_2$  i  $n_3$  són nombres sencers. Els vectors  $\mathbf{a}_i$  s'anomenen generadors de la xarxa.

Donada una xarxa de Bravais convé definir la xarxa recíproca  $\mathbf{K} = k_1\mathbf{b}_1 + k_2\mathbf{b}_2 + k_3\mathbf{b}_3$  on els  $k_i$  són nombres sencers i els  $\mathbf{b}_i$  es defineixen d'aquesta manera:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}$$

$$\mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}$$

$$\mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}$$

La conveniència d'aquesta xarxa radica en el fet que qualsevol dels  $\mathbf{b}_i$  defineix plans que contenen dos dels vectors generadors, és a dir, defineixen els plans cristal·lins. El mòdul dels  $\mathbf{b}_i$  és  $2\pi$ /distància entre els plans cristal·lins. Fixem-nos a més que:

$$\mathbf{K} \cdot \mathbf{R} = 2\pi(k_1n_1 + k_2n_2 + k_3n_3)$$

### 45.2.2 Equació de Schrödinger pel cristall. Aproximació Adiabàtica i de València. Mètode de Hartry-Fok

Per poder plantejar una equació suficientment simple caldrà fer un seguit d'aproximacions:

1. Com que la velocitat dels electrons serà molt superior a la velocitat a la que vibren els nuclis, suposarem que els nuclis romanen estacionaris.
2. Tots els electrons dels àtoms llevat dels de valència conformen un ió. Per tant la funció d'ona que busquem és la dels electrons de valència que es mouen en un camp de potencial creat per ions fixos.
3. Els electrons de valència també interaccionen entre si. El potencial d'interacció dos a dos s'escriurà en termes d'un camp promig creat pels demés electrons.
4. Tota l'energia potencial de cada electró de valència s'escriurà, doncs com una funció potencial que té la mateixa periodicitat que el cristall i que prové de dos contribucions, dels ions estacionaris i del potencial promig que creen els demés electrons de valència. La introducció d'aquest camp global permet considerar els electrons com a partícules no interactuen que es mouen en un cert camp de potencial.
5. Suposarem que la xarxa i el camp de potencial de la xarxa posseeixen una periodicitat pròpia d'un cristall perfecte.

Així doncs, sota totes aquestes consideracions, podem escriure l'equació d'ona de cada electró de valència de la forma següent:

$$H\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r})$$

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right\} \Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r})$$

on  $V(\mathbf{r}+\mathbf{R})=V(\mathbf{r})$  on  $\mathbf{R}$  és un vector de la xarxa de Bravais.

### 45.2.3 Funció d'ona en un potencial periòdic. Teorema de Bloch. Condició de contorn de Born-Von Karman

El teorema de Bloch ens diu que donades les condicions en què hem plantejat l'equació de Schrödinger, les equacions d'ona que en són solució es poden escriure com a producte d'una ona plana modulada per una funció amb la mateixa periodicitat de la xarxa de Bravais

$$\Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp\{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}\}u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

Imposant unes determinades condicions de contorn periòdiques a les funcions d'ona podem demostrar que  $\mathbf{k}$  ha d'ésser real i arribar a una condició que restringeixi els possibles valors de  $\mathbf{k}$ . Imaginem un cristall de  $N$  cel·les seguit d'un altre cristall i imposem que la funció d'ona es repeteixi a l'inici del següent cristall:

$$\Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + N_i\mathbf{a}_i) = \Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad i = 1, 2, 3, \dots$$

Aplicant el teorema de Bloch, i escrivint  $\mathbf{k} = x_1\mathbf{b}_1 + x_2\mathbf{b}_2 + x_3\mathbf{b}_3$  arribem a:

$$\begin{aligned}\Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + N_i\mathbf{a}_i) &= \exp\{iN_i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i\} \cdot \Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad i = 1, 2, 3, \dots \\ \Rightarrow \exp\{iN_i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i\} &= 1 \Rightarrow \exp\{2\pi i N_i x_i\} = 1 \\ \Rightarrow x_i &= \frac{m_i}{N_i}\end{aligned}$$

on els  $m_i$  són nombres sencers. Per tant els vectors d'ona permesos tenen la forma:

$$\mathbf{k} = \sum_{i=1}^3 \frac{m_i}{N_i} \mathbf{b}_i$$

Fixem-nos que el volum que correspon a cada k-estat és:

$$\Delta V_k = \frac{\mathbf{b}_1}{N_1} \cdot \left( \frac{\mathbf{b}_2}{N_2} \times \frac{\mathbf{b}_3}{N_3} \right) = \frac{1}{N} \mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3)$$

El nombre de k-estats serà doncs:

$$\frac{V}{\Delta V_k} = \frac{\mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3)}{\frac{1}{N} \mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3)} = N$$

per tant hi haurà tants estats com llocs hi ha en el cristall.

#### 45.2.4 Funció d'ona i valors de l'energia

Podem utilitzar l'anomenada aproximació dels electrons fortament enllaçats i escriure la funció d'ona d'un electró en el cristall com:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_g a_g \Psi_g \quad \Psi_g = \Psi_a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_g)$$

on  $\mathbf{r}$  és el radi vector d'un electró en un àtom,  $\mathbf{R}_g$  són vectors de la xarxa de Bravais i  $\Psi_a$  corresponen als orbitals atòmics.  $\Psi(\mathbf{r})$  haurà de verificar el teorema de Bloch, per tant els  $a_g$  s'han de poder escriure com:

$$a_g = c \cdot \exp\{i\mathbf{k}\mathbf{R}_g\}$$

L'equació de Schrödinger que ha de verificar la funció d'ona de l'electró en el cristall és:

$$\begin{aligned}H\Psi(\mathbf{r}) &= E\Psi(\mathbf{r}) \\ \sum_g a_g \{H\Psi_g - E\Psi_g\} &= 0\end{aligned}$$

Que és  $H\Psi_g$ ? Fixem-nos que al voltant d'un cert àtom  $g$ , l'hamiltonià  $H$  del cristall i l'hamiltonià  $H_a$  atòmic es diferencien en la funció potencial. De fet podem escriure:

$$V(\mathbf{r}) = U_a(\mathbf{r}) + w(\mathbf{r})$$

on  $w(\mathbf{r})$  és la contribució al potencial de la resta del cristall i l'anomenem energia de pertorbació. Podem escriure aleshores:

$$\begin{aligned} H &= H_a + w(\mathbf{r}) & H\Psi_g &= H_a\Psi_g + w(\mathbf{r})\Psi_g \\ H\Psi_g &= E_a\Psi_g + w(\mathbf{r})\Psi_g \end{aligned}$$

Per tant arribem a:

$$\sum_g a_g \{w(\mathbf{r})\Psi_g + (E_a - E)\Psi_g\} = 0$$

Multipliquem pel complex conjugat d'una de les funcions  $\Psi_g$  i integrem per a tot el volum:

$$\int_V \Psi_{g'}^* \cdot \left( \sum_g a_g \{w(\mathbf{r})\Psi_g + (E_a - E)\Psi_g\} \right) dV = 0$$

Definint aquestes noves funcions:

$$\begin{aligned} A(\mathbf{R}_g - \mathbf{R}_{g'}) &= \int_V \Psi_{g'}^* w(\mathbf{r}) \Psi_g dV \\ S(\mathbf{R}_g - \mathbf{R}_{g'}) &= \int_V \Psi_{g'}^* \Psi_g dV \end{aligned}$$

on  $S(\mathbf{R}_g - \mathbf{R}_{g'})$  representa el grau de recobriment de les funcions d'ona i on  $A(\mathbf{R}_g - \mathbf{R}_{g'})$  representa el grau de recobriment de les funcions d'ona i l'energia de pertorbació  $w(\mathbf{r})$ .

Aleshores, podem reescriure l'expressió anterior (explicitant els  $a_g$ ):

$$\sum_g A(\mathbf{R}_g - \mathbf{R}_{g'}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_g) + (E_a - E) \sum_g A(\mathbf{R}_g - \mathbf{R}_{g'}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_g) = 0$$

Si multipliquem per  $\exp(-i\mathbf{k}\mathbf{R}_{g'})$  i escrivim  $\mathbf{q} = \mathbf{R}_g - \mathbf{R}_{g'}$  arribem finalment a:

$$E = E_a + \frac{\sum_g A(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{q})}{\sum_g S(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{q})}$$

Per tant l'energia de l'electró en el cristall es compon de la seva energia en el corresponent nivell d'un àtom aïllat més un terme suplementari que és una funció periòdica del vector d'ona  $\mathbf{k}$ . Ara en lloc d'un nivell atòmic tenim una banda d'energia.

### 45.2.5 Característiques generals de les bandes

Anem a examinar l'expressió de l'energia per a una xarxa unidimensional de període  $a$ . Com que les funcions d'ona atòmica decreixen ràpidament es poden menysprear les superposicions inclús pels àtoms adjacents, per tant:

$$S(\mathbf{q}) = \begin{cases} 1 & \mathbf{q} = 0 \\ 0 & \mathbf{q} \neq 0 \end{cases} \Rightarrow \sum_g S(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{kq}) = 1$$

En el numerador, com que  $w(\mathbf{r})$  és molt gran, caldrà en primera aproximació prendre els termes  $q = a$ ,  $q = 0$ ,  $q = -a$ . Per tant:

$$\sum_g A(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{kq}) = A(0) + A(a) \exp(ika) + A(-a) \exp(-ika)$$

Si la xarxa és ideal  $A(a) = A(-a) = A$ . El terme  $A(0)$  l'escriurem com  $A(0)=C$ . Aleshores:

$$\sum_g A(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{kq}) = C + A \exp(ika) + A \exp(-ika) = C + 2A \cos(ka)$$

Per tant l'energia es pot escriure com:

$$E = E_a + C + 2A \cos(ka)$$

En el cas d'una xarxa cúbica tridimensional:

$$E = E_a + C + 2A \cos(k_x a) + 2A \cos(k_y a) + 2A \cos(k_z a)$$

A partir d'aquestes expressions podem extreure unes quantes conclusions generals sobre les propietats de les bandes d'energia

1. Al formar-se la xarxa el nivell  $E_a$  de l'àtom aïllat es desplaça la magnitud  $C$  degut a la interacció entre els àtoms.
2. El nivell atòmic de la xarxa cristal·lina descomposa en una banda dins de la qual l'energia de l'electró depèn del vector d'ona  $\mathbf{k}$ .
3. Els valors límits de l'expressió anterior

$$E_{\max} = E_a + C + 6A \quad k_i = \frac{2\pi n}{a}$$

$$E_{\min} = E_a + C - 6A \quad k_i = \frac{\pi n}{a}$$

L'amplada de la banda és  $12A$ .

4. Si en un àtom aïllat existeixen diversos nivells, cadascun d'ells descomposa en una banda. Nivells d'energia més alts implicarà una superposició major dels orbitals i per tant l'amplada de la banda serà més gran.

5. En el cas general les bandes d'energia estan separades per intervals d'energia  $E_g$ , anomenats bandes prohibides.
6. L'estat dels electrons en el cristall depèn de les components del vector d'ona  $\mathbf{k}$ . La funció  $E(\mathbf{k})$  és periòdica i parella, és a dir,  $E(\mathbf{k}) = E(-\mathbf{k})$ .
7. Quan sobre el cristall hi actuen la temperatura i la pressió s'alteren les distàncies entre els àtoms i per tant varia  $A$  i l'amplada de les bandes i els gaps.

#### 45.2.6 Un exemple: el clorur de cesi

El càlcul de les bandes és en general molt complicat, i en alguns casos només es poden calcular per algunes direccions del cristall. Un cas suficientment senzill és el clorur de cesi. El cristall de clorur de cesi es pot descriure com dues xarxes cúbiques d'ions cesi i clorur desplaçades una meitat de la diagonal del cub.

El clorur de cesi és molt polar, i per tant els orbitals ocupats estan pràcticament sobre els àtoms de clorur. Com a primera aproximació podem dir que l'àtom de cesi ha proporcionat un electró de valència per completar l'última capa de l'àtom de clor que esdevé un àtom carregat, un ió.

Prenem els orbitals 3s i 3p del clor com els estats de base necessaris per descriure els estats ocupats. Si suposem que els orbitals  $3p_x$  només interaccionen amb d'altres orbitals  $3p_x$ , els  $3p_y$  amb els  $3p_y$ , els  $3p_z$  amb els  $3p_z$  i els 3s amb els 3s, aleshores es formen 4 bandes de valència, una banda s i 3 bandes p de la mateixa energia. Les bandes p tenen més energia que les s i estan separades per un gap. Podrem escriure doncs:

$$E_{banda\ s}(\mathbf{k}) = E_s + C_s + 2A_s \cos(k_x a) + 2A_s \cos(k_y a) + 2A_s \cos(k_z a)$$

$$E_{banda\ px}(\mathbf{k}) = E_{px} + C_{px} + 2A_{px} \cos(k_x a)$$

$$E_{banda\ py}(\mathbf{k}) = E_{py} + C_{py} + 2A_{py} \cos(k_y a)$$

$$E_{banda\ pz}(\mathbf{k}) = E_{pz} + C_{pz} + 2A_{pz} \cos(k_z a)$$

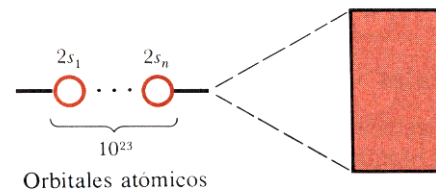
Aquestes bandes seran totes plenes. Les 4 bandes allotjaran el 7 electrons de cada clor i un electró de cada cesi. El conjunt d'orbitals s del cesi, que són buits, formaran també una banda d'energia d'orbitals s, la banda de conducció. El gap entre la banda de conducció i la de valència és molt gran, cosa que fa que el clorur de cesi sigui un aïllant.



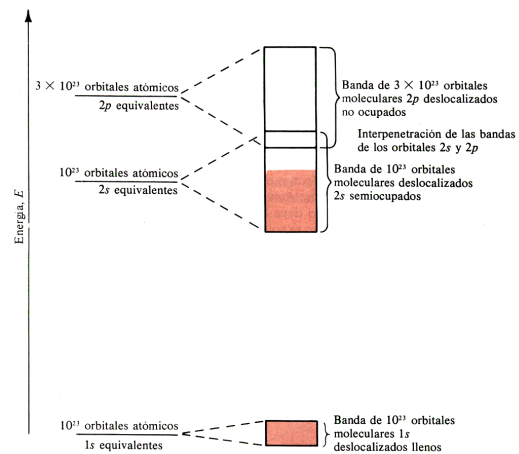
### 45.3 Teoria de bandes per a conductors, semiconductors i aïllants

#### 45.3.1 Els metalls

La teoria dels orbitals moleculars deslocalitzats subministra un model adequat de l'enllaç metàl·lic. En aquest model, **el bloc complet del metall es considera una mol·lècula gegant**, i s'obtenen orbitals moleculars deslocalitzats que abarquen el metall sencer. Tots els orbitals atòmics del cristall, d'un tipus en particular, interaccionen donant lloc a un conjunt d'orbitals deslocalitzats. Suposem que un cristall determinat hi ha uns  $10^{23}$  orbitals de valència disponibles. Aleshores es formaran  $10^{23}$  orbitals deslocalitzats amb energies molt properes. Com que el nombre d'orbitals deslocalitzats es tan gran i les energies tant properes diem que es forma una banda, tal i com ja hem vist.



Considerem com a exemple el liti. Els orbitals 1s del liti són plens i tenen una energia molt baixa. Aquests orbitals formen orbitals deslocalitzats totalment plens però contribueixen de forma insignificant a l'enllaç. El liti té un electró de valència en un orbital 2s. Si en un cristall de Liti n'hi ha  $10^{23}$ , interaccionaran formant una banda de  $10^{23}$  orbitals deslocalitzats. Com que cada àtom de liti aporta només un electró, i a cada orbital deslocalitzat n'hi caben dos, els electrons omplen només la meitat inferior dels orbitals de la banda 2s.

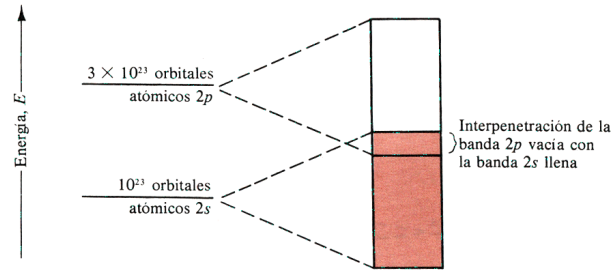


La presència d'una banda d'orbitals deslocalitzats parcialment plena explica les propietats de l'enllaç i de la conductivitat elèctrica dels metalls. Els electrons dels orbitals deslocalitzats plens es mouen per tota la xarxa cristal·lina de forma desordenada. Per tant, el seu moviment no produeix una separació neta dels electrons i dels ions positius fixes en el cristall metàl·lic.

Per a que un metall condueixi el corrent elèctric, els electrons han d'ésser excitats per a que omplin orbitals buits, de forma que el seu moviment no sigui compensat per el moviment d'un altre electró en sentit contrari. El moviment net dels electrons té lloc quan s'aplica una diferència de potencial entre dos regions d'un cristall. Els electrons són excitats i ocupen orbitals deslocalitzats buits que formen part de la mateixa banda i que tenen una energia només lleugerament superior. Per tant és d'esperar que els metalls tinguin una resistència elèctrica molt baixa.

La conducció dels electrons només queda limitada pels xocs freqüents amb els ions positius fixes. Els ions vibren desordenadament al voltant de les seves posicions en la xarxa cristal·lina. Aquestes col·lisions augmenten a mesura que els nuclis vibren amb més força i amplitud, és a dir, la resistència ha d'augmentar amb la temperatura, tal i com s'observa experimentalment.

Un altre exemple, el berili. El berili té una configuració  $1s^2 2s^2$ . Els electrons omplen completament la banda 2s. Però els orbitals 2p buits tenen una energia que només és lleugerament superior a la dels 2s. Aleshores, els orbitals 2p buits, donen lloc a una banda d'orbitals que es superposa a la banda 2s. Aquesta superposició proporciona una banda extensa amb orbitals deslocalitzats sense omplir que poden ser ocupats quan els electrons de la banda 2s són excitats. Per tant el berili és un conductor metàl·lic. Si les bandes 2p no es superposessin, el berili seria un semiconductor o un aïllant.

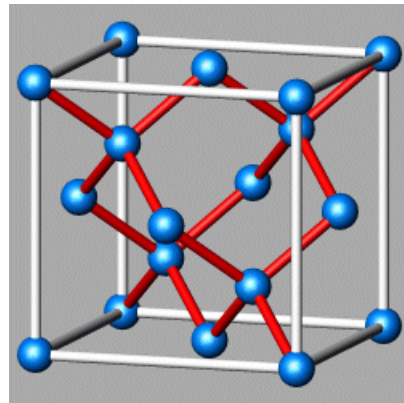


### 45.3.2 Aïllants. Sòlids de xarxes no metàl·liques.

Els materials que estan formats per xarxes no metàl·liques són aïllants, és a dir, no condueixen el corrent elèctric. Una manera de comprendre la diferència entre els aïllants no metàl·lics i els metalls consisteix en utilitzar l'aproximació dels orbitals localitzats per estudiar els aïllants.

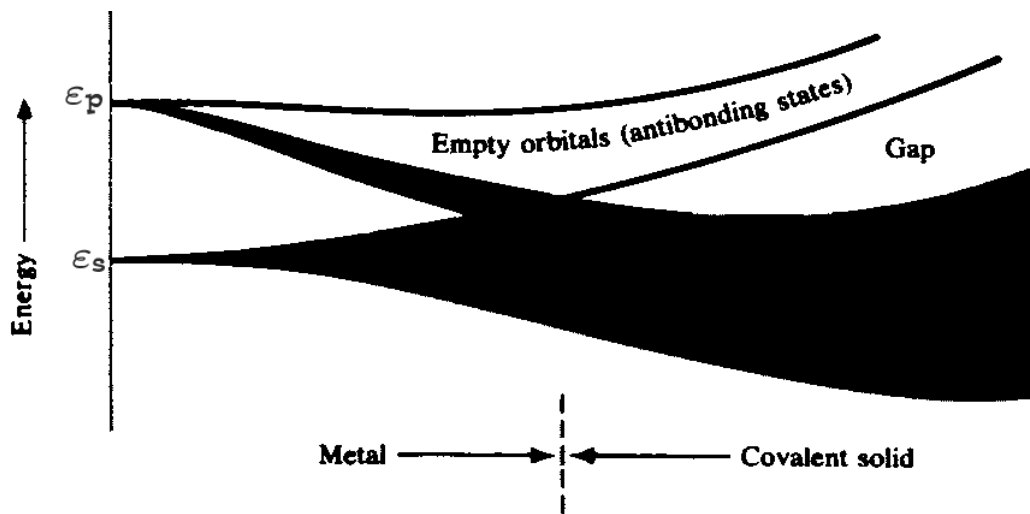
Els enllaços localitzats són més adients en les no metalls perquè els nombres de coordinació són més baixos i el nombre d'electrons de valència és més elevat, cosa que implica la formació de tres o quatre enllaços covalents de parell electrònic entre cada àtom i el veí més proper.

L'estructura cristal·lina del diamant, està formada mitjançant quatre orbitals híbrids  $sp^3$  i orientats en forma tetraèdrica en cada carboni. Per tant tots els electrons del diamant s'utilitzen en aquest enllaç i no en cada cap que en principi es pogués moure lliurement.



Si apliquem la teoria d'orbitals moleculars, resulta que els orbitals atòmics 2s i 2p del carboni interaccionen (no es pot menysprear el solapament dels orbitals s d'un àtom amb els orbitals p dels veïns) donant lloc a dues bandes d'energia, separades per una diferència molt gran d'energia (anomenada gap). La banda de més baixa energia conté tots els electrons i la banda de més alta energia queda totalment buida. L'energia de gap és suficientment gran com per què sigui molt improbable que els electrons puguin saltar d'una banda a l'altra i per tant el diamant es comporta com un bon aïllant.

Resulta interessant de veure que el gap és una funció del paràmetre de la xarxa. Si construïm una xarxa de diamant a partir d'àtoms de carboni molt allunyats:



1. Al principi tindríem una banda s totalment plena d'energia i 3 bandes p de major energia parcialment plenes.
2. Si els àtoms s'apropen més, les bandes es solapen i per tant fins ara el cristall manté una configuració de bandes típica d'un metall.
3. Si ens continuem apropant fins a formar el veritable cristall de diamant ( $a = 3,57\text{\AA}$ ) apareix un nou gap que separa progressivament les 4 bandes d'estats antienllaçants de les 4 bandes dels estats enllaçants. Les bandes d'estats enllaçants s'omplen completament deixant les demés completament buides. El cristall esdevé un aïllant.

### 45.3.3 Semiconductors

En el semiconductors, com per exemple el silici i el germani, la situació és molt semblant a la del diamant, però el paràmetre de xarxa és més gran, pel silici  $a = 5,43\text{\AA}$  i pel germani  $a = 5,66\text{\AA}$ , i això fa que l'energia del gap sigui força més petita. L'energia del gap és suficientment petita com per a que, a temperatures ordinàries, uns quants electrons tinguin l'energia necessària per saltar de la banda plena (banda de valència) a la banda buida (banda de conducció). A partir d'aquest fet podem predir quin ha d'ésser el comportament de la resistivitat amb la temperatura. La probabilitat que una partícula tingui una energia superior a  $\Delta E_g$ , l'energia del gap és proporcional a  $\exp(-\Delta E_g/kT)$ . La resistivitat serà inversament proporcional al nombre de portadors, per tant mostrarà una dependència exponencial amb la temperatura. Per l'estany,  $a = 6,49\text{\AA}$ , el gap és molt petit i pràcticament es comporta com un metall (per sobre de  $t = -60^\circ\text{C}$ ). (Com ja hem vist l'energia del gap té una certa dependència amb la temperatura, doncs les bandes es fan una mica més amples conforme la temperatura creix).

És possible millorar la conductivitat dels semiconductors introduint impureses que conformin una banda plena d'electrons que estigui lleugerament per sota de la banda de conducció, com per exemple impureses de fòsfor en un cristall de Si. També es pot millorar la conductivitat introduint una impureses que conformin una banda buida lleugerament per sobre de la banda de valència, com per exemple bor en un cristall de Si.

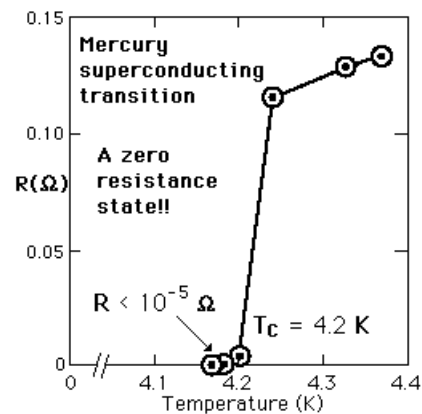
En el primer cas, hi ha un aport d'electrons a la banda de conducció molt superior a la dels electrons tèrmics provinents de la banda de valència, cosa que assegura la independència de la conductivitat amb la temperatura amb un rang ample de temperatures. Parlen en aquest cas de semiconductors de tipus N.

En el segon cas, els electrons de la banda de valència poden saltar fàcilment a la banda buida, cosa que provoca l'aparició d'un nombre elevat de forats (electrons vacants) a la banda de valència que es comporten com a càrregues positives. Parlem aleshores de semiconductors de tipus P.

Quan en un cristall de silici una part és de tipus P i l'altre és de tipus N només hi ha corrent elèctric significatiu quan es connecta la part N al negatiu i a la part P al positiu. Les unions PN permeten rectificar el corrent i se les anomena diodes.

#### 45.4 Superconductivitat

H. Kamerlingh Onnes, després d'haver aconseguit heli líquid l'any 1908, va investigar la resistivitat del mercuri a baixa temperatura l'any 1911. El mercuri es pot obtenir amb un grau molt elevat de puresa gràcies a un procés de destil·lació. Això és important doncs la resistència a baixes temperatures tendeix a estar dominada per la presència d'impureses. Va trobar que que la resistència va caure a zero a la temperatura de 4.2 K. Aquest fenomen va ser anomenat superconductivitat i la temperatura a la que succeïa se l'anomena temperatura crítica.

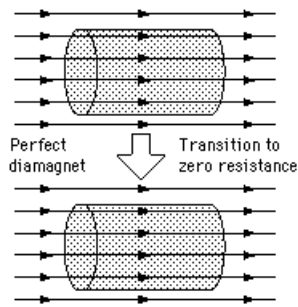


El fet que la resistència sigui zero ha estat demostrat produint corrents en anells superconductors. Aquests corrents persisteixen sense cap pèrdua mesurable durant molts anys i sense cap font exterior.

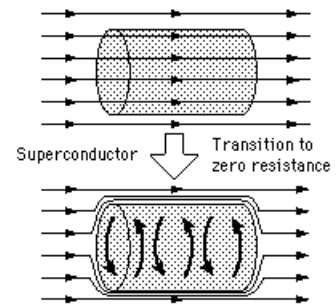
##### 45.4.1 Efecte Meissner

Quan un material fa la seva transició de l'estat normal a l'estat superconductor, desapareix qualsevol camp magnètic que hi hagués en el seu interior. Aquest fenomen s'anomena efecte Meissner i fou descobert per Walther Meissner i Robert Ochsenfeld.

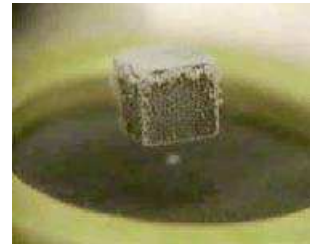
Aquest fenomen però és diferent del perfecte diamagnetisme que prediuen les equacions de Maxwell en el cas d'un material amb resistència nul·la. Una resistència zero implicaria que quan s'intenta magnetitzar un superconductor, es generarien corrents circulars que cancel·larien exactament el camp exterior (lleis de Lenz) i això s'observa experimentalment.



Però si el material ja tenia un camp magnètic al seu interior abans de ser superconductor, aquest camp s'hauria de conservar intacte (esquerra), doncs si no hi ha variació del camp magnètic aplicat no hi ha cap fem que produeixi corrents; això no s'ha observat mai en cap superconductor (dreta).



Si acostem un imant a prop d'un superconductor, serà repel·lit degut a que el corrents induïts en el superconductor produeix imatges especulars de cada pol. Si posem un imant petit sobre el superconductor, levita degut a la força de repulsió. Com que en el superconductor no té resistència elèctrica, el corrent induït segueix fluint i manté l'imant suspès indefinidament.



#### 45.4.2 Tipus de Superconductors

Es poden distingir dues categories de superconductors, els de Tipus I i els de Tipus II. Aquests dos tipus de superconductors comparteixen algunes característiques comunes. Algunes propietats però, els distingeixen clarament.

#### Composició i Temperatura Crítica

Els superconductors de Tipus I són metalls purs i les seves temperatures crítiques són baixes, per sota de 10 K (tres elements d'aquesta taula són de tipus II):

<i>Metall</i>	$t_c$
Be	0.026
Rh	0.000325
W	0.0154
Ir	0.1125
Lu	0.1
Hf	0.128
Ru	0.49
Os	0.66
Mo	0.915
Zr	0.61
Cd	0.517
U	0.20
Pt	0.0019
Ti	0.40
Zn	0.85
Ga	1.10

<i>Metall</i>	$t_c$
Gd	1.083
Al	1.175
Pa	1.4
Th	1.38
Re	1.697
Tl	1.70
In	3.40
Sn	3.722
Hg	4.153
Ta	4.47
V (II)	5.38
La	4.9
Am	0.6
Pb	7.193
Tc (II)	7.77
Nb (II)	9.46

Curiosament, els millors conductors a temperatura ambient, Ag, Cu, Au no esdevenen mai superconductors. Aquests metalls, a temperatures molt baixes tenen energies de vibració molt petites. Per tant el seu comportament està d'acord amb la teoria BCS. A continuació una taula periòdica amb tots els elements en estat pur que arriben a ser superconductors a baixa temperatura.

**KNOWN SUPERCONDUCTIVE ELEMENTS**

■ BLUE = AT AMBIENT PRESSURE  
■ GREEN = ONLY UNDER HIGH PRESSURE

1	IA																										0	
1	H																											He
2	Li	Be																	B	C	N	O	F	Ne				
3	Na	Mg																	Al	Si	P	S	Cl	Ar				
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr										
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe										
6	Cs	Ba	*La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn										
7	Fr	Ra	+Ac	Rf	Ha	106	107	108	109	110	111	112																

SUPERCONDUCTORS.ORG

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

Els superconductors de Tipus II són aleacions o barreges de diferents substàncies. Des del punt de vista mecànic són materials més resistents. Presenten temperatures crítiques més elevades. Fixem-nos que algunes d'aquestes aleacions són superconductores per sobre de 20K. Aquests són els superconductors de més alta temperatura que es coneixien abans de 1986. Després parlarem dels superconductors d'alta temperatura, fets de materials ceràmics.

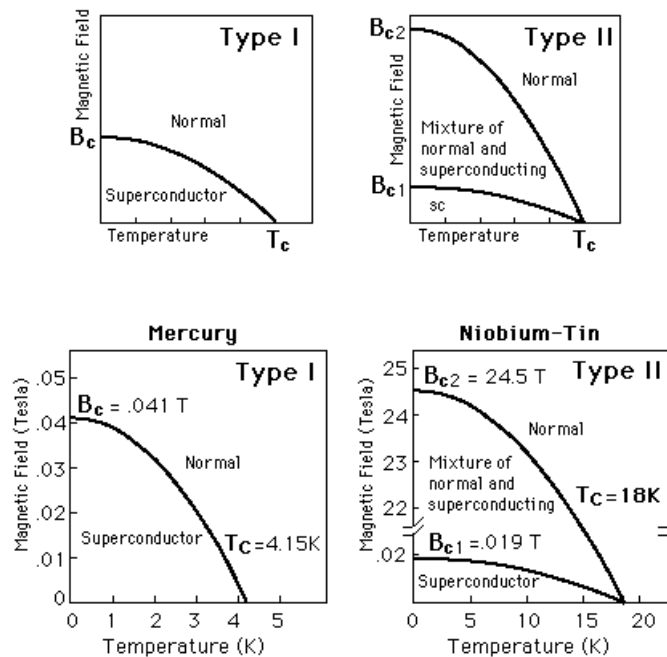
Material	Transition Temp (K)	Critical Field (T)
NbTi	10	15
PbMoS	14.4	6.0
V <sub>3</sub> Ge	14.8	2.1
NbN	15.7	1.5
V <sub>3</sub> Si	16.9	2.35
Nb <sub>3</sub> Sn	18.0	24.5
Nb <sub>3</sub> Al	18.7	32.4
Nb <sub>3</sub> (AlGe)	20.7	44
Nb <sub>3</sub> Ge	23.2	38

From Blatt, Modern Physics

## Camp Magnètic Crític

La presència d'un camp magnètic extern provoca una disminució del valor de la temperatura crítica  $T_c$ , i si el valor és suficientment gran (més gran que un cert valor crític  $B_c$ ) la superconductivitat desapareix per a qualsevol temperatura.

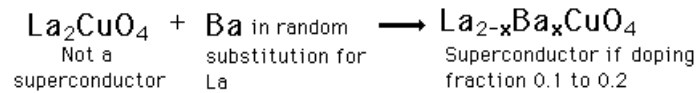
Els superconductors de Tipus I tenen un camp magnètic crític  $B_c$  que depèn de la temperatura, tal i com veiem en el gràfic. Si el camp magnètic és inferior al crític, tenen resistència zero i són sempre perfectament diamagnètics. Si el camp magnètic és més gran que el camp crític el superconductor esdevé un conductor normal, la resistència és major que zero i el camp magnètic penetra en el superconductor.



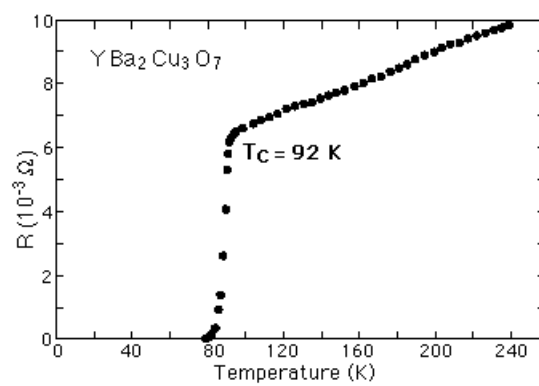
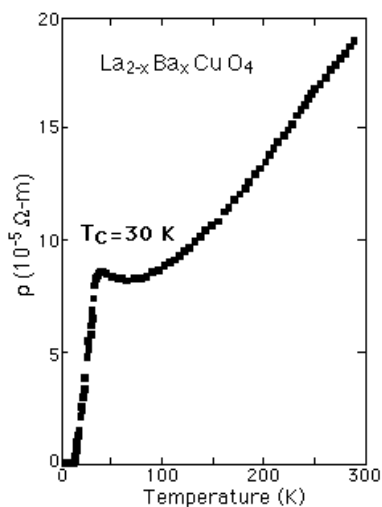
Els superconductors de Tipus II tenen dos camps magnètics crítics  $B_{c1} < B_{c2}$  que també depenen de la temperatura, tal i com veiem en el gràfic. El camp  $B_{c2}$  acostuma a ser molt més gran que el camp  $B_{c1}$ . Si el camp magnètic és inferior a  $B_{c1}$  el superconductor es comporta com un superconductor de Tipus I. Si el camp magnètic té un valor intermig entre  $B_{c1}$  i  $B_{c2}$  aleshores el superconductor encara té resistència zero però hi ha una penetració parcial del camp magnètic. Quan això passa, es produeixen nuclis no superconductors que es troben envoltats de material superconductor. Si el camp magnètic s'incrementa, el nombre de nuclis s'incrementa fins que arriba un moment en que el material esdevé no-superconductor.

## Superconductors Ceràmics

Tots els superconductors ceràmics d'alta temperatura són de Tipus II. El primer de tots fou descobert l'any 1986 quan Georg Bednorz and Alex Muller estudiaven la conductivitat d'un òxid de lantani-bari-coure:



Aquest compost té una temperatura crítica de 30K, la més alta que s'havia conseguit fins al moment.



A partir d'aquest compost van dissenyar el òxid de itri-bari-coure. Va ser el primer superconductor d'alta temperatura. La seva temperatura crítica és de 92 K, temperatura superior als 77K del nitrogen líquid.

Altres superconductors ceràmics són:

<p>Complex structures and behavior characterize the high temperature superconductors.</p>	$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$	$T_c(\text{K})$ 30
	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$	38
	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CaCuO}_4$	60
	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	92
	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	110
	$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	125

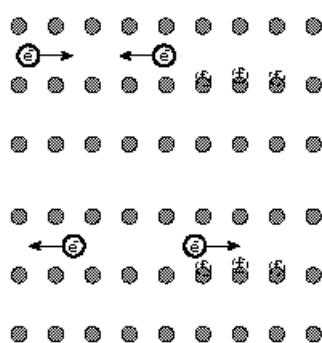
El rècord de moment el té el  $\text{Hg}_{0.8}\text{Tl}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8.33}$  amb una temperatura crítica de 138 K.



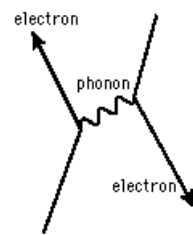
### 45.4.3 El model BCS

El primer model teòric que donà una explicació satisfactòria per als superconductors de tipus I fou desenvolupada per John Bardeen, Leon Cooper i Robert Schrieffer (1957). Aquest model només explica la superconductivitat a temperatures properes al zero absolut, i no és satisfactòria per als superconductors del Tipus II. La superconductivitat dels superconductors del Tipus II és encara un tema obert.

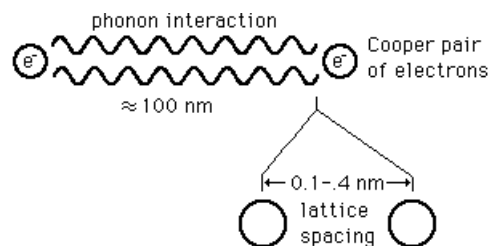
Un element conceptual clau en aquesta teoria és l'aparellament dels electrons propers al nivell de Fermi donant lloc als "parells de Cooper", que interaccionen amb la xarxa cristal·lina. L'aparellament dels electrons resulta d'una força d'atracció molt petita relacionada amb les vibracions de la xarxa; l'acoblament entre els electrons i la xarxa es fa mitjançant l'intercanvi de fonons.



Anem a veure un model de com interaccionen els parells de Cooper. Quan un electró del parell passa per la xarxa produeix forces d'atracció en els ions, produint una petita desplaçament dels ions (com una petita ona) al llarg del seu camí. L'altre electró del parell que passa en direcció contrària és atret cap al desplaçament. Això constitueix un acoblament que es pot dibuixar amb un diagrama de Feynman. Els electrons actuen com parells



acobllats mitjançant vibracions de la xarxa: aquest acoblament correspon a un intercanvi de fonons. Els parells de Cooper estan formats per dos electrons que interaccionen a distàncies relativament llargues, de l'ordre de 100 nm (1000  $\text{\AA}$ ), és a dir, de l'ordre de 1000 vegades la distància entre els ions de la xarxa.



L'atracció neta que és produïda entre els electrons com a resultat d'aquesta interacció es pot caracteritzar per una energia d'enllaç que és de l'ordre de meV. Aquesta energia d'enllaç és molt petita però és suficient per mantenir el parell a temperatures extremadament baixes.

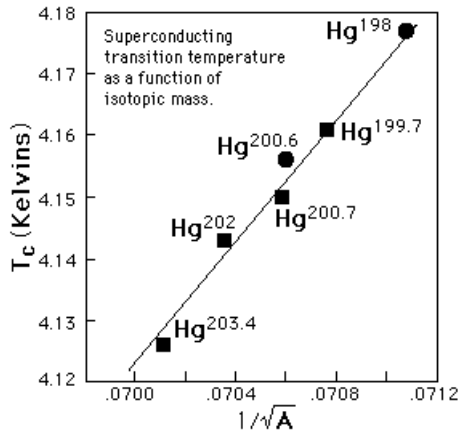
Els parells d'electrons es poden comportar d'una manera molt diferent a com ho faria cada electró per separat. Els electrons tenen spin  $\frac{1}{2}$  i per tant són fermions i obeeixen el principi d'exclusió de Pauli. Els parells de Cooper tenen spin zero, la qual cosa els converteix en bosons i això fa que es condensin tots en un mateix estat de mínima energia. Els parells de Cooper, degut a la seva interacció, tenen una energia lleugerament inferior i per tant produeixen un gap en els nivells d'energia equivalent a l'energia d'enllaç.

Quan l'energia tèrmica que és capaç de transmetre la xarxa al parell és inferior a l'energia del gap, aquesta energia no pot ser absorbida, és a dir, el mecanisme que produeix la resistència en els conductors purs queda inhibit i el conductor es converteix en un superconductor. Això és cert però per temperatures molt baixes. Si s'escalfa el

superconductor, aleshores l'energia de vibració dels ions pot arribar a ser suficientment gran com per destruir els parells i la superconductivitat desapareix.

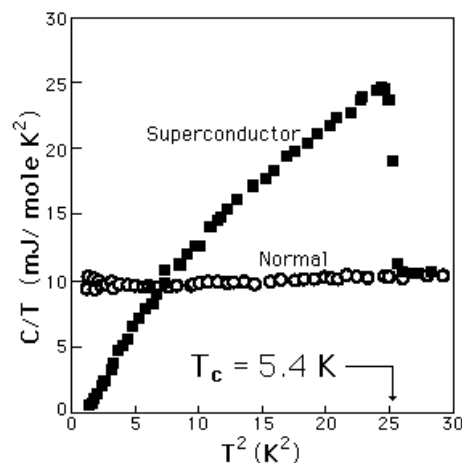
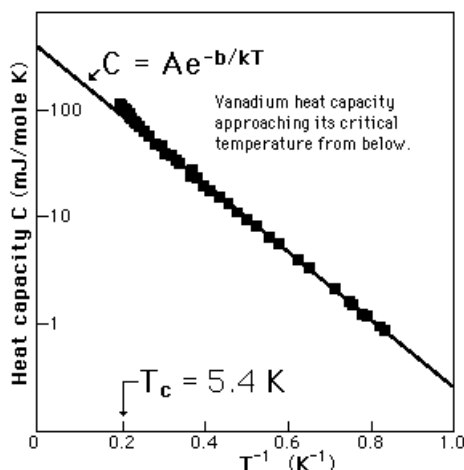
### 45.4.3 Evidència experimental del model BCS

#### Dependència de la temperatura crítica amb la massa nuclear



Si la superconductivitat del mercuri fos purament deguda als electrons no hi hauria cap dependència amb la massa nuclear del mercuri. Però tal i com veiem en el gràfic, la temperatura crítica depèn de la massa atòmica del mercuri. Aquesta fou la primera evidència de la interacció dels electrons amb la xarxa.

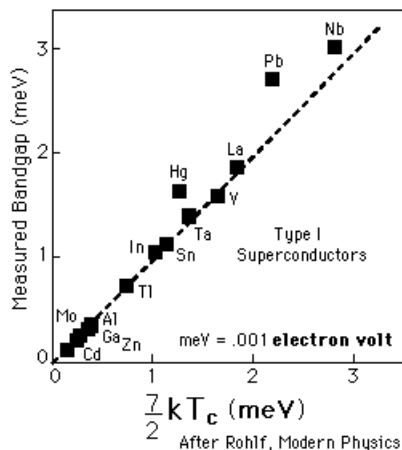
#### Dependència exponencial del calor específic amb la temperatura



Quan s'escalfa el vanadi en estat superconductor fins a la temperatura crítica, el calor específic augmenta en 100 vegades en un interval de temperatures de 4K. Aquest creixement exponencial suggereix l'existència d'un gap energètic que s'ha de superar amb energia tèrmica. Aquesta evidència d'un gap energètic és un punt clau en la teoria BCS.

Si es compara el calor específic del vanadi en l'estat superconductor amb el vanadi mantingut a l'estat normal amb un camp magnètic en resulta aquests gràfics on s'observa un comportament totalment diferent.

## Energia del gap

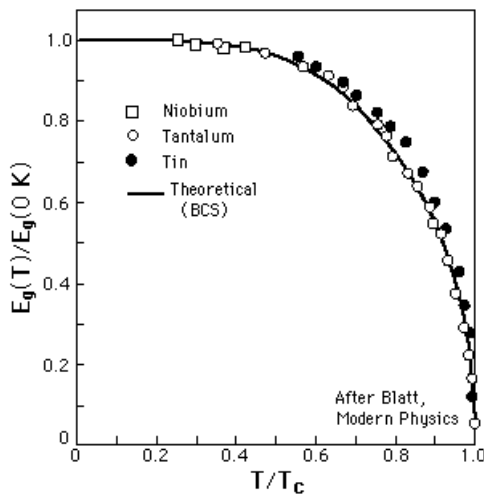


Abans hem vist que hi havia evidències experimentals indirectes d'un gap d'energia. L'energia del gap es pot calcular mitjançant la teoria BCS i resulta ser:

$$E_g = \frac{7}{2} KT$$

L'energia del gap també es pot trobar experimentalment i la concordança és bona (amb superconductors de Tipus I).

## Dependència de l'energia del gap amb la temperatura

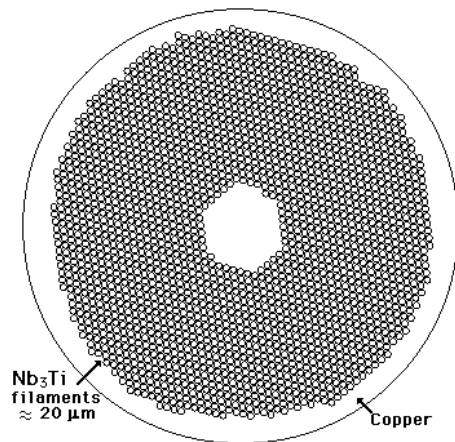


L'energia del gap en els superconductors es pot mesurar en experiments d'absorció de micrones i és possible mesurar-ne la dependència amb la temperatura. L'energia del gap esdevé zero a la temperatura crítica, cosa que implica la no formació de parells de Cooper a partir d'aquesta temperatura. La comparació de les dades experimentals amb les teòriques mostren també una bona concordança.

## 45.6 Importància dels superconductors en les noves tecnologies

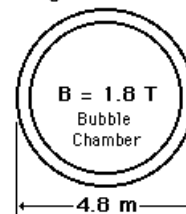
### 45.6.1 Electroimans

Els superconductors de Tipus II, com per exemple el niobi-titani NbTi ( $T_c=10\text{K}$ ,  $B_{c2}=15\text{T}$ ) o el niobi-estany Nb<sub>3</sub>Sn es poden utilitzar per fer cables per a electroimans. Tots dos materials poden suportar camps magnètics molt elevats. Normalment es fabriquen filaments de 20µm de diàmetre que es col·loquen en una matriu de coure, amb un diàmetre al voltant de 0,7mm. Els filaments es fan tant prims degut a que el corrent normés circula per la superfície del superconductor. El coure proporciona estabilitat mecànica i pot actuar com a conductor en cas que l'estat de superconducció es perdi. Aquests electroimans s'han de refrigerar amb heli líquid.



Els electroimans superconductors ocupen molt menys espai i consumeixen molta menys energia que els electroimans convencionals, sobre tot quan s'han de generar camps magnètics molt intensos. Un exemple de l'estalvi que pot suposar l'ús de superconductors és l'electroiman que s'utilitza a la cambra de bombolles del Argonne National Laboratory. Aquest electroiman té 4,8 metres de diàmetre i produeix un camp magnètic uniforme de 1,8T. Aquest electroiman consumeix 190kW degut en gran mesura al consum del sistema de refrigeració. Un electroiman convencional de les mateixes característiques consumeix 10<sup>4</sup> kW.

#### Superconducting Magnet Coils



Power use 190 kW vs 10,000 kW for a conventional magnet

Algunes aplicacions:

1. L'accelerador de protons del Fermilab utilitza 774 imans superconductors en un anell amb una circumferència de 6,2 km. També utilitza 240 electroimans més per focalitzar el feix de partícules.
2. Una altra aplicació és la creació de camps magnètics per a resonàncies magnètiques nuclears.
3. S'han construït motors amb cables superconductors. En aquest cas s'aconsegueix reduir la grandària del motor (la meitat) i el seu pes (la desena part), però no la seva eficiència, ja de de per si molt elevada. En el cas de generadors es poden aconseguir generadors amb molta més capacitat en un espai menor. Hi ha en construcció un prototipus de generador d'una potència de 100MW (General Electric).
4. S'han construït prototipus de trens de levitació magnètica, anomenats MagLev, al Japó. El Yamanashi MLX01, va agafar la velocitat rècord de 552 Km/h, el 14/4/1999.



### 45.6.2 Altres aplicacions

1. Emmagatzament d'energia elèctrica per estabilitzar línies d'alta tensió. Les línies d'alta tensió presenten fluctuacions de potència que afecten al funcionament de molts aparells electrònics, ordinadors, sistemes de control, etc. A USA es calcula una pèrdua anual de \$12 mil milions per culpa d'aquest fenomen. Els SMES (Superconducting Magnetic Energy Storage) utilitzen bobines superconductores per emmagatzemar potència amb una pèrdua molt petitament hi ha una unitat en funcionament a Wisconsin (USA). Pot alliberar 3MW per reemplaçar les pèrdues de potència de la xarxa 3MW.
2. Interruptors per corrents d'alta potència (fault limiters). Poden interrompre corrents d'alt voltage en pocs milisegons.
3. Amb superconductors es poden fabricar transistors amb velocitats de commutació molt més elevades que les actuals. Això permetrà en el futur fabricar ordinadors molt més ràpids. Actualment s'utilitzen aquests transistors per a l'obtenció de filtres electrònics amb amples de banda extraordinàriament estrets.
4. Detectores de llum ultra ràpids i ultrasensibles.
5. Magnetòmetres ultrasensibles, que utilitzen SQUID (Superconducting Quantum Interference Device).
6. Cables d'alta tensió subterranis. Permet reduir molt el diàmetre dels cables mitjançant l'ús de superconductors d'alta temperatura refrigerats amb nitrogen líquid.

### 45.7 Importància dels semiconductors en les noves tecnologies

1. La indústria electrònica i en particular els ordinadors es fabriquen en base a dispositius fets amb semiconductors. Capacitat de processament d'informació cada vegada més elevada. Sistemes de comunicació digitals molt més eficients.
2. Plaques solars. Conversió d'energia solar en energia elèctrica. Font d'energia renovable.
3. Làsers de diode. Són petits i molt eficient