

Appunti dalle lezioni del corso di
MODELLISTICA ELETTROMAGNETICA DEI MATERIALI
(prof G. Lupò)

CAPITOLO II – MODELLI DI CONDUZIONE

(bozza)

Considerando gli ambiti di interesse applicativo, manterremo la distinzione “classica” dei fenomeni di conduzione nei solidi e nei liquidi, negli aeriformi e nell’alto vuoto; saranno considerati progressivamente gli aspetti relativi alle superfici di separazioni tra materiali diversi, alla presenza di materiali polifasici, alla possibilità di trasformazione di stato.

§II.1 La conduzione elettrica

La conduzione elettrica nella materia (ossia il moto medio di portatori di carica, rispetto ad un riferimento di laboratorio, esprimibile in termini di densità di corrente o di intensità di corrente) è descrivibile in termini di:

- a) tipi di portatori di carica:
- b) proprietà chimico-fisiche del “materiale” (o dei materiali) sede del fenomeno di conduzione;
- c) caratteristiche spazio-temporali della sollecitazione “macroscopica” sui portatori di carica (consideriamo in questa sede principalmente la sollecitazione di tipo “elettrica”¹).

Per quanto riguarda i portatori, è tradizionale il riferimento agli elettroni, agli ioni, alle “lacune”.

Occorre tuttavia associare a tale riferimento qualche riflessione di base. Ad esempio, per l’elettrone potremmo assumere uno dei seguenti modelli:

- 1) l’elettrone è considerabile come una sfera carica² obbedente alle leggi della meccanica classica (modello di Drude o modello a “palla di biliardo”);
- 2) l’elettrone è un oggetto quantico libero, senza interazione con il mezzo in cui si muove, salvo alla sua frontiera (modello di Sommerfeld o modello dell’elettrone libero in un pozzo di potenziale);

¹ Non trascurabili, tra gli altri, i casi di moto medio di portatori soggetti principalmente a fenomeni di trasporto meccanico (le *correnti di convezione*, legate ad esempio alle cariche statiche accumulate in dispositivi rotanti oppure ai moti vorticosi di aggregati carichi durante i temporali).

² massa a riposo $m_e=9,109 \cdot 10^{-31}$ kg; carica $e=-1,602 \cdot 10^{-19}$ C

- 3) l'elettrone è un oggetto quantico sottoposto all'azione del mezzo in cui si muove, che però ha solo un ruolo passivo (modello energetico a bande);
- 4) l'elettrone è un oggetto quantico sottoposto all'azione del mezzo in cui si muove con cui interagisce (modello di Bardeen, Cooper e Schrieffer).

È palese che non esiste una separazione netta tra i diversi modelli; di essi si dà un breve cenno nel seguito, rinviando per un'approfondita analisi dei suddetti modelli alla ampia bibliografia in merito.

Considerando per semplicità lo spazio (occupato da un mezzo qualsiasi omogeneo) tra due elettrodi piani e paralleli A e B a distanza L , sottoposti alla tensione V_{AB} . Tale spazio è interessato da un campo elettrico di intensità $E = V_{AB} / L$. Un elettrone viene quindi sottoposto all'accelerazione nella direzione del campo

$$a = \frac{e}{m} \cdot E \quad (1)$$

L'interazione con il mezzo materiale viene schematizzata con il termine "urto" (elastico o anelastico). Se consideriamo il tempo medio τ tra due urti successivi (*tempo di volo*), potremo valutare la velocità media di migrazione (*velocità di drift*) degli elettroni con una espressione del tipo³

$$v_D = \frac{1}{2} a \tau = \frac{e}{2m} \cdot \tau E = \mu E \quad (2)$$

ove μ rappresenta la **mobilità** degli elettroni.

Per ottenere la velocità effettiva dell'elettrone occorrerebbe considerare la velocità \mathbf{u} legata all'agitazione termica, di valore estremamente più elevato rispetto alla velocità di drift⁴; il libero cammino medio λ tra due urti successivi dipenderà praticamente solo dalla velocità di agitazione termica

$$\lambda \cong |\mathbf{v}_D + \mathbf{u}| \cdot \tau \cong u \cdot \tau \quad (3)$$

Considerando un fascio collimato (equivalente) di elettroni di densità N_e caratterizzato da una **velocità di drift** v_D , potremo considerare il rapporto la carica elettrica (riferita al tempo Δt di osservazione) attraversante una sezione elementare ortogonale al fascio e l'area della sezione stessa; otteniamo in tal modo la densità di corrente elettrica e la cosiddetta "legge di Ohm alla grandezze specifiche":

$$J = N_e e v_D = \frac{N_e e^2 \tau}{2m_e} E = \frac{N_e e^2 \lambda}{2m_e \cdot u} E = \sigma E \quad (4)$$

³ si considera la media tra la velocità finale (prima del nuovo "urto") e la velocità iniziale subito dopo l'urto precedente (velocità che si suppone trascurabile rispetto a quella finale)

⁴ in un conduttore di rame di un ordinario impianto elettrico industriale, la velocità di drift dell'elettrone è tipicamente di $5 \cdot 10^{-3}$ m/s per un campo di 1 V/m, mentre la velocità di agitazione termica è dell'ordine dei chilometri al secondo.

dove σ è la conducibilità del mezzo in esame:

$$\sigma = \mu_e (N_e e) \quad (5)$$

La conducibilità risulta quindi legata al prodotto di due fattori (mobilità e densità). Nel caso dei conduttori metallici prevale la densità, nel caso dei semiconduttori prevale la mobilità.

Considerando la classica espressione dell'energia cinetica per l'elettrone

$$W_e = \frac{1}{2} m_e u^2 = \frac{3}{2} k_B T \quad (6)$$

(dove T è la temperatura assoluta e $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K la costante di Boltzmann), si ricava il valore della velocità u e della conducibilità

$$u = \sqrt{\frac{3k_B T}{m_e}} \quad (7)$$

$$\sigma = \frac{N_e e^2 \lambda}{2\sqrt{3k_B m T}} \quad (8)^5$$

In generale il moto degli elettroni in un mezzo può essere valutato considerando quest'ultimo come un fluido "viscoso"

$$m \left(\frac{dv}{dt} + \zeta v \right) = e E \quad (9)$$

Nel caso di "viscosità dominante" il termine dv/dt è trascurabile e ritroviamo la (2) con il parametro di viscosità ζ pari ad $1/\tau$.

§II.1.1 Conduttori metallici

Il *modello a palla di biliardo* fu introdotto per i metalli da Drude (1902)⁶. Esso è un modello rozzo ma efficace per ritrovare alcune leggi fondamentali quali la legge di Ohm e la legge di Joule. In esso, si considerano due tipi di interazione:

- a) l'interazione elettrone-materia descritta da una "sezione d'urto" equivalente all'interazione di palle di biliardo di diversa dimensione;
- b) l'interazione elettrone- campo elettrico⁷ che determina il libero cammino medio, il tempo di volo dell'elettrone e gli scambi energetici.

⁵ Se invece della velocità di migrazione media aritmetica avessimo considerato la velocità media statistica, il fattore $\frac{1}{2}$ nella (8) sarebbe diventato $8/(3\pi)$. La (8) fornisce valori della resistività a temperatura ambiente ragionevolmente confrontabili con i dati sperimentali.

⁶ Si formulò l'ipotesi di un "gas perfetto" di elettroni (H.A. Lorentz, 1909), con distribuzione di velocità di Maxwell-Boltzmann, che non trova che pochi riscontri nel modello classico: non si ritrova né nella ripartizione di energia né nella valutazione del tempo di volo. Occorre un approccio quantistico (Fermi, 1926).

⁷ in realtà occorre considerare anche l'azione del campo magnetico \mathbf{B} sulla "corrente" elettronica di densità \mathbf{J} . Gli elettroni saranno deviati e si potrà rilevare un accumulo sulla frontiera; sui due lembi di una striscia interessata dal campo di corrente si viene a determinare un campo elettrico trasversale $\mathbf{E}_H = R_H (\mathbf{J} \times \mathbf{B})$ (effetto HALL, con R_H costante di Hall, dipendente dal materiale)

Nel *modello dell'elettrone libero in una buca di potenziale*, introdotto da Sommerfeld nel 1928, l'elettrone si muove in una regione a potenziale costante delimitata da frontiere che non permettono all'elettrone di allontanarsi (barriere di potenziale, dello spessore di qualche Å). Non è prevista l'interazione tra elettroni.

Considerando che i valori ammissibili per l'energia W dell'elettrone per un dominio cubico di lato L devono soddisfare alla relazione⁸

$$W_{amm} = (K_1^2 + K_2^2 + K_3^2) \frac{h^2}{8mL^2}$$

con K_i valori interi, si può calcolare la funzione densità di stati ammissibili $Z(W)$

$$Z(W) = \frac{4\pi(2m_n)^{3/2}}{h^3} \sqrt{W}$$

Il numero massimo di elettroni con energie comprese tra W e $W+\Delta W$ vale

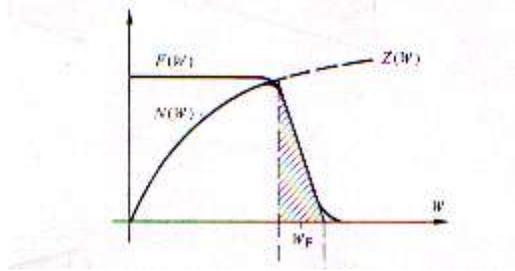


fig.1

$$\Delta n_{max} = Z(W) \Delta W$$

Il numero effettivo di elettroni in tale intervallo energetico è invece

$$\Delta n = p(W) \Delta n_{max}$$

dove la distribuzione $p(W)$ di elettroni è sintetizzata nella espressione (Fermi-Dirac,1926) (fig.2)

$$p(W) = \left(e^{\frac{W-W_F}{kT}} + 1 \right)^{-1}$$

dove W_F è il valore corrispondente alla probabilità 0,5 e dipende (anche se poco) dalla temperatura⁹, T la temperatura assoluta e $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K la *costante di Boltzman*. Per $T=0$,

⁸ il risultato scaturisce dall'esame della funzione d'onda Ψ nell'equazione di Schrödinger $\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2\Psi}{dt^2} + W\Psi = 0$ dove

$\hbar = h/2\pi$ con $h = 6,6218 \cdot 10^{-34}$ Js *costante di Plank*

⁹ $W_F = W_{F_0} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{W_{F_0}} \right)^2 \right]$ con W_{F_0} energia massima ammissibile allo zero assoluto. A temperatura T la variazione dell'energia di Fermi è dell'ordine di $4kT$, cioè molto piccola.

$p(W)=1$ (tutti gli stati energetici sono occupati) per $W < W_{F0}$ e $p(W)=0$ (stati energetici non ammessi) per $W > W_{F0}$ ¹⁰.

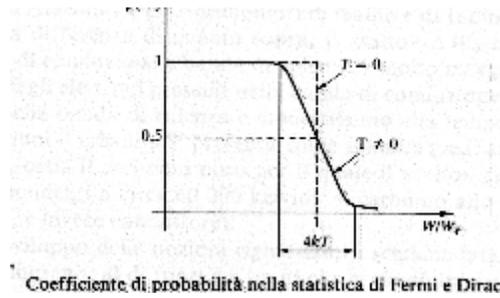


fig.2

Notevolmente complessa è d'altra parte l'analisi su base quantistica delle interazioni tra elettroni liberi e nuclei di un reticolo cristallino (es nel rame e nell'alluminio). Constatata la dipendenza della resistività dalla temperatura (vedi oltre) e considerata la scarsa incidenza sulla temperatura dello stato energetico degli elettroni, si ritiene determinante lo stato energetico (vibrazionale) dei nuclei del reticolo, cioè la loro "temperatura"; la probabilità di interazione con gli elettroni (e quindi il "tempo di volo" di un elettrone tra due successive interazioni) cresce con l'ampiezza delle vibrazioni e quindi con la temperatura del reticolo. Tale tesi può non trovare più riscontri a temperature molto basse, laddove impurità e imperfezioni del reticolo potranno giocare un ruolo importante ai fini della conduzione elettronica.

In realtà la dislocazione dei nuclei del reticolo determina una distribuzione periodica del potenziale (che non potrà quindi avere un'unica "buca"); possono essere considerate, nel rispetto del principio di esclusione di Pauli, "bande" di energia degli elettroni utili per la conduzione (bande di conduzione), in cui la densità degli stati ammissibile è diversa da zero, intervallate da bande "proibite" (bande di valenza), in cui la densità degli stati ammissibili è zero. La posizione della energia di Fermi determina la proprietà di conduzione. A temperatura diversa dallo zero assoluto, l'ampiezza $4kT$ determina la probabilità di avere elettroni disponibili per la conduzione, anche se l'energia di Fermi ricade in una banda proibita. Quando alcuni elettroni delle bande di valenze "migrano" nella banda di conduzione, possono lasciare l'atomo creando una "lacuna", cioè l'equivalente di una carica positiva pari a quella dell'elettrone. La lacuna può essere colmata da un elettrone di un atomo vicino; si ha quindi uno spostamento di lacuna e cioè un'equivalente moto di carica positiva.

§II.1.2 Resistività

¹⁰ Il valore W_{F0} (energia di Fermi) è il massimo valore dell'energia posseduta dagli elettroni allo zero assoluto; essa è di 7eV per il rame. Si può dimostrare che temperature ordinarie W_F è praticamente pari a W_{F0} ossia la distribuzione di velocità degli elettroni dipende assai poco dalla temperatura, diversamente dal comportamento di un "gas perfetto".

Le caratteristiche di conduzione di un materiale omogeneo ed isotropo sono in genere sintetizzate nella relazione costitutiva tra campo elettrico \mathbf{E} e densità di corrente \mathbf{J} :

$$\mathbf{E} = \eta \mathbf{J}$$

Il coefficiente η prende il nome di *resistività* elettrica, il suo inverso γ prende il nome di *conducibilità* elettrica.¹¹ Tali coefficienti possono essere costanti al variare delle grandezze di campo: in tale caso si parlerà di materiali conduttori *lineari*. Ovviamente possono esserci, oltre al caso di comportamento non lineare, anche il caso di caratteristiche isteretiche in cui la conduzione dipende anche dalla storia subita dallo stesso materiale. Le dimensioni di tali coefficienti sono

$$[\eta] = \frac{[E]}{[J]} = \frac{[V/m]}{[A/m^2]} = [\Omega \cdot m] \Rightarrow (\text{ohm} \cdot \text{metro}) \quad 12$$

$$[\gamma] = \frac{1}{[\eta]} = [\Omega^{-1} / m] = [S / m] \Rightarrow (\text{siemens} / \text{metro})$$

Per i materiali metallici, la resistività è valutata in base a parametri congrui con applicazioni ordinarie, come le linee di alimentazione. Va fissata, ad esempio, una temperatura di riferimento θ_0 (in genere 293 K ossia 20°C), in quanto la resistività varia con la temperatura θ del conduttore, il cui valore a regime è dipendente a sua volta sia dalla temperatura ambiente che dalla intensità di corrente che interessa il conduttore (effetto Joule). Per i conduttori metallici la resistività aumenta linearmente con la temperatura in un ampio intervallo di valori della stessa (fig.3)

$$\eta(\theta) = \eta(\theta_0) [1 + \alpha_{\theta_0} \cdot (\theta - \theta_0)]$$

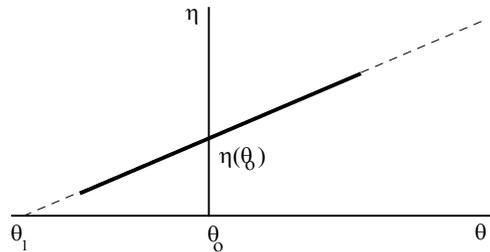


fig.3

¹¹ Spesso vengono usati i simboli ρ e σ rispettivamente per la resistività e la conducibilità. E' opportuno ricordare (ed evitare confusioni) che tali simboli vengono anche utilizzati per una distribuzione volumetrica e superficiale di carica.

¹² Si definisce *resistività superficiale* [conducibilità superficiale] la quantità $\rho_s = \rho / \delta$ [$\gamma_s = \gamma \delta$], ove δ è lo spessore del resistore di resistenza R di larghezza b e lunghezza L . Poichè $R = \frac{V}{I} = \rho \frac{L}{b \cdot \delta} = \rho_s \frac{L}{b}$, la resistività superficiale è numericamente pari alla resistenza di un resistore di lunghezza e larghezza unitaria (conoscendo quindi il materiale, da una opportuna misura di resistenza si può risalire allo spessore, come vien fatto normalmente per i rivestimenti o per le vernici conduttive). La resistività [conducibilità] superficiale si esprime in Ω [S].

Il coefficiente di temperatura α rappresenta quindi la variazione relativa di resistività per salto unitario di temperatura. Anche α dipende da θ_0 .

In tab.I vengono riportati i valori della resistività e del coefficiente di temperatura alla temperatura di 293 K per i materiali di più comune impiego. I valori sono riportati in modo da indicare anche la resistenza per metro di un conduttore rettilineo della sezione di 1 mm²:

Il valore θ_1 cui corrisponderebbe un valore nullo di resistività vale $\theta_1 = \theta_0 - \frac{1}{\alpha_{\theta_0}}$

Per il rame θ_1 assume il valore di circa 43K. A tale temperatura, in realtà, il rame presenta una resistività significativa: siamo oltre l'intervallo di linearità.

A temperature molto basse, inferiori in genere a 10 K, possono manifestarsi, per alcuni metalli in particolari condizioni di funzionamento, fenomeni di *superconduttività*, in cui la resistività scende al valore "nullo", al disotto cioè dei valori correntemente misurabili. Per alcuni materiali si manifesta anche un crollo dei valori resistività anche a temperature prossime alla liquefazione dell'azoto (77K). Tale fenomeno (*superconduttività ad alta temperatura*) è attualmente oggetto di intensi studi, in vista di interessanti applicazioni nel settore elettrotecnico. In fig.4 è riportato il comportamento della resistività per temperature molto basse¹³.

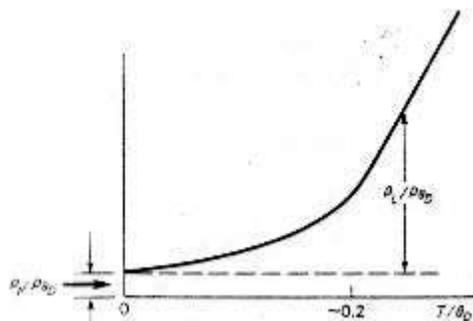


fig.4

¹³ Nel grafico si fa riferimento alla temperatura di Debye θ_D , definita come la temperatura al disotto della quale il modello cinetico classico per la valutazione del calore specifico cede il passo al modello quantistico (per il rame tale temperatura è circa 340 K).

MATERIALI	Resistività $\eta_{-\theta_0=293\text{ K}}$ [$\Omega \text{ mm}^2 / \text{m}$]= $[\mu\Omega \text{ m}]$	coefficiente di temperatura $\alpha(\theta_0)$ K ⁻¹
Conduttori metallici		
argento	0.016	3.8 10 ⁻³
rame puro	0.016291	3.9 10 ⁻³
rame industriale	0.0178	3.9 10 ⁻³
oro	0.024	3.4 10 ⁻³
piombo	0.022	3.9 10 ⁻³
alluminio	0.028	3.7 10 ⁻³
tungsteno	0.055	4.5 10 ⁻³
ferro	0.1	
Leghe per resistori		
Manganina	0.45	1.5 10 ⁻⁵
Costantana		2 10 ⁻⁵
Nichel-Cromo	1.1	1 10 ⁻⁴
Ferro-silicio per lamierini	0.3	4 10 ⁻³
Conduttori non metallici		
Carbone per lampade ad arco	70	

I valori della tabella si riferiscono a materiali ricavati con processi industriali tradizionali. Un più attento esame del comportamento dei conduttori metallici ci mostra che la presenza di impurità o addizioni di altri materiali, anche metallici, porta ad un peggioramento delle proprietà di conduzione. Ad esempio, in fig. 3 è riportata la variazione della resistività del rame per la presenza di altri materiali.

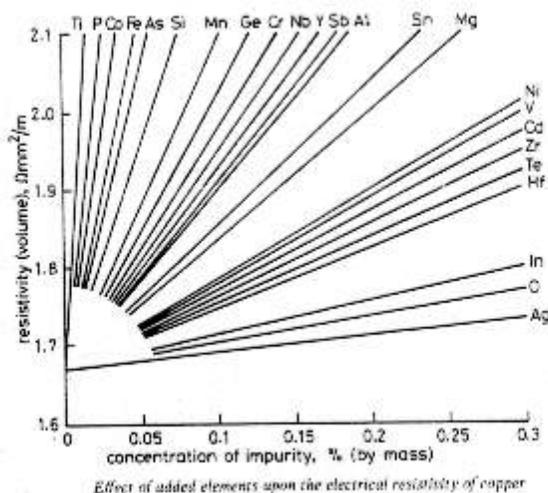


fig.3

Nel caso delle leghe, il processo di formazione condiziona il valore della resistività; inoltre tale valore può alterarsi nel tempo, come si vede nella fig.4 relativa a leghe rame-oro. Anche il coefficiente di temperatura della resistività può notevolmente variare da lega a lega, come si può dedurre dalla tabella sopra riportata e dalla fig. 5

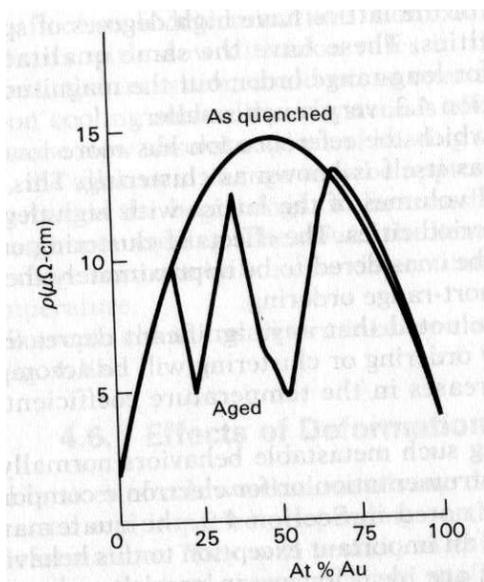


fig.4

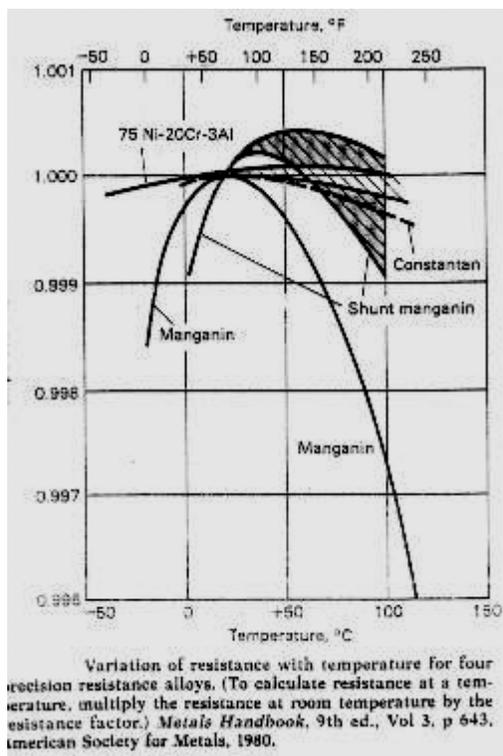


fig.5

Nella tabella successiva vengono riportati i valori di resistività per *elettroliti* (vedi anche in seguito), *terreni*¹⁴ e per materiali che non rientrano in quelli comunemente definiti “conduttori”.

Nei *semiconduttori* puri, i valori di resistività sono molto più elevati rispetto ai materiali metallici; tuttavia, significativi fenomeni di conduzione sono pilotati da opportune “giunzioni” di elementi tetravalenti drogati con elementi trivalenti o pentavalenti, per cui si favorisce la mobilità di “lacune” per difetto di elettroni o quella di elettroni in “eccesso”.

Negli *isolanti*, in cui gli elettroni sono fortemente legati ai nuclei, i fenomeni di conduzione possono essere ritenuti residuali oppure legati ad impurità e difetti. In questi casi, l’aumento di temperatura favorisce i fenomeni di conduzione. Tuttavia, anche fenomeni di conduzione molto limitati possono essere significativi¹⁵.

La conduzione negli isolanti può essere ascritta a diversi meccanismi, alcuni dei quali sono riportati nel seguito.

MATERIALI	Resistività η - $\theta_0=293$ K [Ω m]
<i>Semiconduttori</i>	
germanio	10
silicio	100
<i>Elettroliti</i>	
Acqua di mare	0.3
Terreni umidi	≈ 10
terreni sabbiosi	≈ 100
terreni rocciosi	>1000
<i>Isolanti</i>	
Acqua distillata	$\approx 10^4$
Porcellana	$\approx 10^4$
Vetro	$\approx 10^{10}$

¹⁴ I terreni (e talvolta anche le acque marine) vengono usati come masse conduttrici di riferimento. Essi “intervengono” nel funzionamento dei sistemi elettrici (*impianti di terra di funzionamento*), nella protezione degli impianti elettrici, di persone o cose in caso di guasto e fulminazione (*impianti di terra di protezione*).

¹⁵ Si pensi ad esempio alla continua lenta migrazione di cariche nell’atmosfera (decisiva per la vita sul pianeta) oppure a fenomeni di scarica di condensatori “reali”.

§.II.1.3 Conduttori non metallici: il carbonio

Il Carbonio si trova in due forme. La forma cristallina include il diamante e la grafite, la forma amorfa include il carbon-black e il coke.

La maggior parte del carbonio per applicazioni elettriche è ottenuto da una miscela di carbone in polvere o grafite e leganti (pece o resine) che vengono mescolati, estrusi e quindi cotti a 900°C rimuovendo l'aria e i residui volatili. Il prodotto può essere convertito in elettrografite in forni in assenza di ossigeno, a temperature superiori a 2200°C.

La resistività del carbonio ha un coefficiente di temperatura negativo (la grafite ha un comportamento più complesso).

Il Carbonio ha molte applicazioni nei contatti striscianti:

- a) deve consentire una connessione strisciante valida (dal punto di vista elettrico e della durata);
- b) deve consentire gli opportuni fenomeni di conduzione tra le superfici in contatto;
- c) per impedire formazione di scariche, il contatto deve presentare una significativa resistenza.¹⁶

Il carbonio è anche usato nelle lampade ad arco. Gli elettrodi di carbonio contengono diversi sali metallici (calcio, cobalto,...) per variare il colore della luce dell'arco (dall'ultravioletto all'infrarosso).

§II.2 Soluzioni elettrolitiche

Mentre nei metalli i fenomeni di conduzione non comportano modificazioni dello stato chimico, ciò avviene per le soluzioni elettrolitiche.

Nel caso di presenza in un circuito di tratti costituiti soluzioni elettrolitiche siamo di fronte a meccanismi di conduzioni differenti: prevalentemente ionica nella soluzione, elettronica negli altri tratti.

Le differenti mobilità delle specie influenzano il comportamento delle soluzioni in regime dinamico. I consistenti fenomeni di polarizzazione e le reazioni chimiche agli elettrodi influenzano anche il comportamento in regime stazionario.

La conducibilità di un elettrolita è legata alla concentrazione ed alla mobilità degli ioni positivi e negativi:

$$\sigma = n_+ e \mu_+ + n_- e \mu_-$$

¹⁶ Si ricorda che la resistenza di contatto varia notevolmente con la pressione fra le parti

La conducibilità di un elettrolita va misurata a frequenza abbastanza elevata (1000 Hz) per poter trascurare l'influenza delle reazioni chimiche agli elettrodi (un resistore elettrolitico è generalmente rappresentabile con una resistenza in serie a due capacità di valore elevato, ad es 100 μF).

All'interfaccia elettrodo-soluzione si ha quindi un trasferimento di carica, ossia una trasformazione chimico-fisica nel corso della quale le specie presenti nell'elettrolita accettano o cedono elettroni scambiati con il metallo. Per la conservazione della carica, sarà dunque da considerare il processo anodico ed il processo catodico.

Gli elettroliti si distinguono in:

- a) elettroliti forti (acidi forti e basi forti, sali in generale) (conducibilità dell'ordine di 10 S/m, sensibilmente proporzionale alla concentrazione di soluto). La deviazione dalla legge lineare è generalmente ascrivibile alle interazioni ioniche;
- b) elettroliti deboli (acidi deboli e basi deboli), con conducibilità dell'ordine di 0,01 S/m, poco variabile con la concentrazione in quanto le molecole in soluzione sono dissociato solo in una frazione α del numero totale.

Spesso viene introdotta la conducibilità equivalente Λ , riferendo la conducibilità σ alla concentrazione c . Negli elettroliti forti, per concentrazioni non basse, Λ assume il valore limite Λ_0 , corrispondenti alla mobilità limite delle specie ioniche, mentre per concentrazioni basse, il valore della conducibilità equivalente diminuisce per l'interazione (di attrazione) tra le specie di segno opposto. Per elettroliti deboli, le mobilità delle specie ioniche variano molto poco con la concentrazione, per il basso grado di dissociazione. Anzi la misura della conducibilità permette di valutare anche il grado di dissociazione $\alpha = \Lambda/\Lambda_0$ (essendo Λ_0 la conducibilità equivalente a diluizione infinita)

§II.3 La conduzione elettrica nei semiconduttori

I materiali semiconduttori (solfo di piombo, silicio, selenio, germanio,...) hanno conducibilità notevolmente più bassa dei metalli. Trattasi in genere di materiali tetravalenti con legami di valenza stabili che diventano labili all'aumentare della temperatura, rendendo disponibili elettroni alla migrazione (conduzione tipo n). La *lacuna* lasciata dall'elettrone può quindi spostarsi ed è equivalente al moto di cariche positive (conduzione tipo p). La *conducibilità intrinseca* vale

$$\sigma = n_p e \mu_p + n_n e \mu_n$$

Aggiungendo ad un semiconduttore base (es. germanio) un elemento pentavalente (es. arsenico, fosforo, antimonio), si ha un eccesso di elettroni disponibili per la conduzione (portatori maggioritari), con un aumento di diversi ordini di grandezza della conducibilità

(drogaggio e conduzione tipo n); le lacune (portatori minoritari) hanno concentrazione molto più bassa.

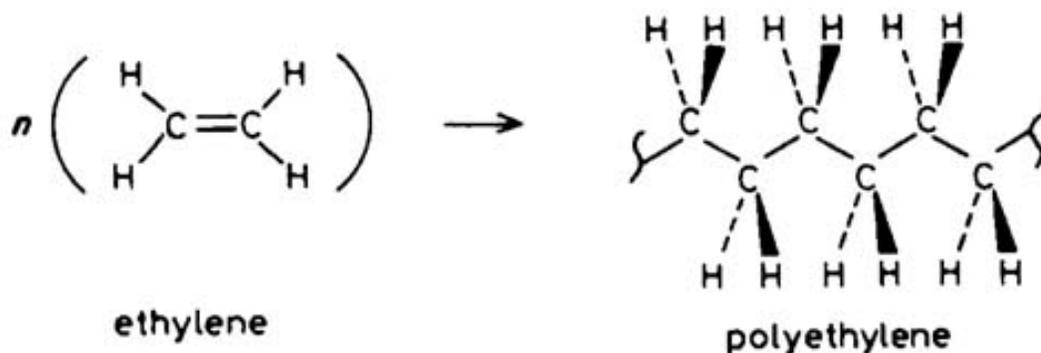
L'opposto accade in caso di drogaggio con atomi trivalenti (es. boro); in questo caso la conduzione di tipo p è prevalente (le lacune sono i portatori maggioritari).

Le giunzioni di materiali con drogaggio p ed n presentano caratteristiche di conduzione fortemente asimmetriche e possono essere usate per la realizzazione di componenti raddrizzatori con eventuale possibilità di controllo.

§II.4 Conduzione nei polimeri

I solidi organici sono normalmente isolanti perchè gli elettroni non possono muoversi liberamente nelle molecole. Fanno eccezione i sistemi coniugati con uno scheletro di doppi e singoli legami C-C alternati.

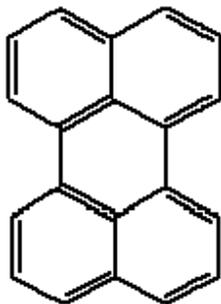
Polimeri come il polietilene, d'altra parte, sono isolanti, perchè, benchè il precursore, l'etilene, contiene un doppio legame C-C, il polimero è saturo e contiene solo legami singoli (Figura).



Esistono classi di conduttori metallici *non convenzionali* :

- a) la classe dei complessi organici ('metalli sintetici'), che possono diventare superconduttori a basse temperature.
- b) la classe dei polimeri insaturi coniugati.

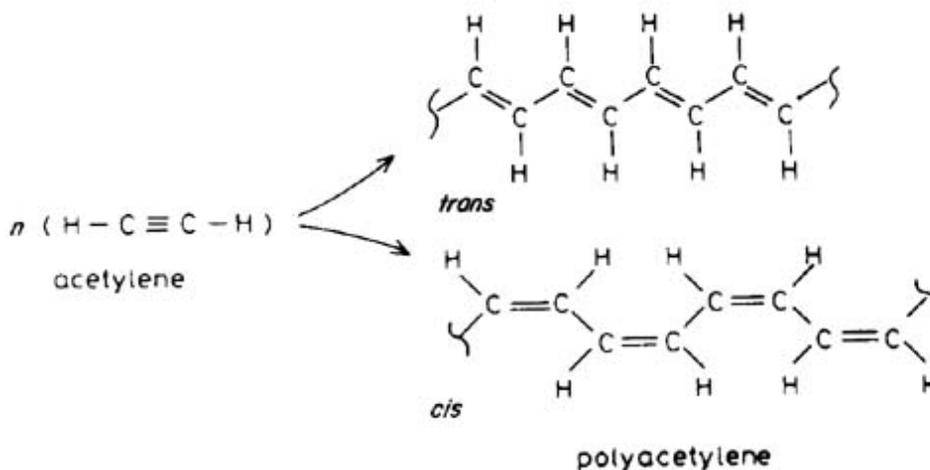
Tali materiali combinano l'alta conduttività normalmente riservata ai metalli con le proprietà meccaniche dei polimeri, come la flessibilità e la possibilità di fabbricarli in forma di film sottili. Le prime previsioni di polimeri altamente conduttivi si hanno nel 1911, ma bisogna attendere il 1954 per la sintesi *del bromuro di perilene*, con resistività pari a $10 \Omega \text{ cm}$ (il **perilene** è una struttura ciclica isolante con resistività di circa $10^{15} \Omega \text{ cm}$).



Struttura del perilene

§II.4.1 Il poliacetilene.

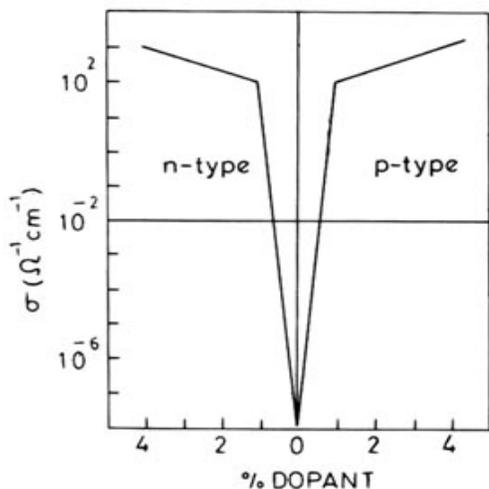
Il poliacetilene è un polimero coniugato semplice. Il precursore acetilene contiene un triplo legame C-C, e il poliacetilene presenta legami singoli e doppi alternati. Di fatto, il poliacetilene ha una modesta conduttività elettrica, $10^{-9} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (forma *cis*) fino a $10^{-5} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (forma *trans*), confrontabile con quella di semiconduttori (Si).



Il poliacetilene si presenta come fibroso, altamente cristallino, insolubile.

Il poliacetilene è instabile all'aria (si ossida facilmente) ed il processo di produzione non è altamente affidabile.

Nel 1974 Shirakawa (1974) e MacDiarmid, Heeger e collaboratori (1980) osservarono che il poliacetilene aumenta la conducibilità di 13 ordini di grandezza se



opportunamente drogato per formare conduttori e semiconduttori di tipo p o n

Con droganti come: (a) Br₂, SbF₅, WF₆ e H₂SO₄, che agiscono tutti da elettroni accettori a dare, per esempio, (CH)_n^{d+}Br^{d-}; e (b) metalli alcalini, che agiscono come elettroni donatori, si ottengono conducibilità fino a 10³ ohm⁻¹ cm⁻¹ nel *trans*-poliacetilene. Questi valori sono tipici dei metalli.

La conducibilità cresce rapidamente all'aggiunta del drogante e si verifica una transizione semiconduttore-conduttore con quantità da 1 a 5 mol%.

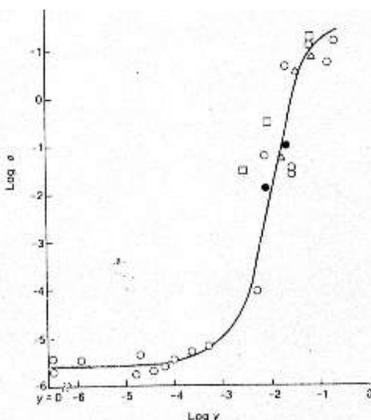


Fig. 2. Variation of conductivity with γ for *trans*-(CH)_x; Δ , Chiang *et al.* (1978c); \square , Epstein *et al.* (1981b); \circ , Warakomski *et al.* (1983); \bullet , Sichel *et al.* (1982b). [From Chien (1984).]

TABLE I
p-Type Dopants for Polyacetylene^{a,b,c}

Sample	Conductivity [(ohm cm) ⁻¹ at 298 K]	Sample	Conductivity [(ohm cm) ⁻¹ at 298 K]
<i>cis</i> -(CH) _x	1.7 × 10 ⁻⁹	<i>cis</i> -(CH(SbF ₅) _{0.06}) _x	5 × 10 ²
<i>trans</i> -(CH) _x	4.4 × 10 ⁻⁵	<i>cis</i> -(CH(SbCl ₅) _{0.06}) _x	1 × 10 ⁻¹
<i>cis</i> -(CH(HF) _{0.125}) _x ^d	4.9	<i>cis</i> -(CH(SbCl ₅) _{0.005}) _x	1 × 10 ⁴
<i>trans</i> -(CH(HF) _{0.05}) _x ^d	7 × 10 ⁻⁴	<i>cis</i> -(CH(SbCl ₅) _{0.02}) _x	2
<i>trans</i> -(CH(Cl) _{0.25}) _x ^d	1 × 10 ⁻⁴	<i>cis</i> -(CH(BF ₃) _{0.05}) _x	1 × 10 ²
<i>trans</i> -(CH(Br) _{0.25}) _x	4 × 10 ⁻¹	<i>cis</i> -(CH(HF) _{0.05}) _x	1.5 × 10 ²
<i>cis</i> -(CH(Cl) _{0.14}) _x	5 × 10 ²	<i>cis</i> -(CH(SO ₂ F ₂) _{0.1}) _x ^e	7 × 10 ²
<i>cis</i> -(CH _{1.25}) _x	5.5 × 10 ²	<i>cis</i> -(CH(ClO ₄) _{0.001}) _x	9.7 × 10 ²
<i>trans</i> -(CH _{1.25}) _x	1.6 × 10 ²	<i>cis</i> -(CH _{1.15} (AsF ₅ OH) _{0.01}) _x	~7 × 10 ²
<i>cis</i> -(CH(Br) _{0.12}) _x	4.0 × 10 ²	<i>cis</i> -(CH _{1.05} (PF ₅ OH) _{0.01}) _x ^f	~3 × 10 ²
<i>trans</i> -(CH(AsF ₅) _{0.15}) _x	4.0 × 10 ²	<i>cis</i> -(CH(HSO ₃) _{0.19} (CH ₃ NO ₂) _{0.12}) _x	4.3 × 10 ²
<i>cis</i> -(CH(AsF ₅) _{0.16}) _x ^g	1.2 × 10 ⁴	<i>cis</i> -(CH(H ₂ SO ₄) _{0.008} (H ₂ O) _{0.001}) _x	1.2 × 10 ²
<i>cis</i> -(CH _{1.1} (AsF ₅) _{0.10}) _x	~7 × 10 ²	<i>cis</i> -(CH(HClO ₄) _{0.001} (H ₂ O) _{0.001}) _x	1.2 × 10 ²
<i>cis</i> -(CH(AsF ₅) _{0.07}) _x	2.0 × 10 ²	<i>cis</i> -(CH(CF ₃ SO ₂ H) _{0.1}) _x ^h	—
<i>cis</i> -(CH(SbF ₅) _{0.05}) _x	4.0 × 10 ²	<i>cis</i> -(CH(XeOF ₄) _{0.01}) _x	5 × 10 ²

^a Taken from MacDiarmid and Heeger (1979/1980) and Chien (1984).
^b *Cis* or *trans* refers to the principal isomeric composition before doping. [After Chiang *et al.* (1978b).]
^c Composition by elemental analysis unless stated otherwise.
^d Composition by weight uptake.
^e Dopant was (SO₂F₂); no composition or analysis was given (Anderson *et al.*, 1978).
^f By electrochemical doping.
^g Resistivity as a function of γ and temperature given, but not conductivity. [Rolland *et al.* (1980).]

TABLE II
n-Type Dopants for Polyacetylene^{a,b}

Sample	Conductivity [(ohm cm) ⁻¹ at 298 K]
<i>cis</i> -(Li _{0.5} (CH)) _x	2.0 × 10 ²
<i>cis</i> -(Na _{0.25} (CH)) _x	2.5 × 10 ²
<i>cis</i> -(K _{0.16} (CH)) _x	5.0 × 10 ²
<i>trans</i> -(Na _{0.5} (CH)) _x	8.0 × 10 ²
<i>cis</i> -(CH(Bu ₄ N) _{0.06}) _x ^c	—

^a *Cis* and *trans* refers to principal isomeric condition before doping. [After Chiang *et al.* (1978b).]
^b Composition by elemental analysis unless stated otherwise.
^c By electrochemical doping.

Il poliacetilene viene preparato per polimerizzazione catalitica dell'acetilene in assenza di ossigeno. Si può usare un catalizzatore di Ziegler-Natta, costituito da una miscela di $\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ e $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$. In un metodo l'acetilene viene fatta gorgogliare attraverso una soluzione del catalizzatore e precipita poliacetilene. In un altro l'acetilene è introdotta in un tubo la cui parete interna è ricoperta da un sottile strato del catalizzatore; si forma uno strato di poliacetilene sulla superficie del catalizzatore stesso. Si desidera in genere ottenere la forma *trans*, per la sua maggiore conducibilità. Questa può essere preparata direttamente operando a 100 °C, o per riscaldamento della forma *cis*, che si modifica rapidamente nella *trans* per riscaldamento a ca. 150 °C. Si può drogare il materiale per esposizione all'agente gassoso o liquido.

Non è ancora ben chiara la struttura elettronica dei film di poliacetilene, specialmente per quanto riguarda il meccanismo di trasferimento di elettroni tra le catene. I film hanno una morfologia complessa con le catene che si ripiegano su se stesse a dare entità piatte, che si sovrappongono formando le fibre. Il modello a bande porta a ritenere che lo scheletro rimanga sostanzialmente inalterato per bassi livelli di drogaggio e che la densità elettronica continui ad essere distribuita in modo uniforme sugli atomi del solido.

Il poliacetilene conduttore ha una varietà di potenziali applicazioni. Il materiale molto drogato potrebbe essere impiegato al posto dei metalli per applicazioni elettriche. Se poco drogato potrebbe avere impiego come semiconduttore: per esempio, un diodo a giunzione p-n potrebbe essere fabbricato ponendo a contatto due film del polimero drogati in modo diverso. Oltre ad essere di facile preparazione, si potrebbero presentare con ampie aree superficiali, molto utili per applicazioni nel campo della conversione dell'energia solare. Purtroppo resta il grosso problema della reattività con l'ossigeno; si potranno forse preparare in futuro polimeri analoghi sostituiti o modificati, che siano resistenti all'attacco atmosferico.

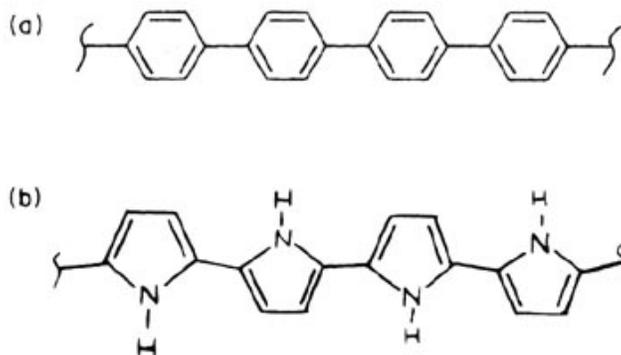
Ma questi materiali non mostrano solo conduttività elettronica. MacDiarmid *et al.* hanno mostrato come sia possibile anche una conduttività ionica e come certi poliacetileni drogati possano essere usati come elettrodi reversibili per batterie di nuovo tipo. Il materiale viene drogato per via elettrochimica.

Per esempio, un film di poliacetilene viene introdotto in una soluzione elettrolitica di LiClO_4 dissolto in propilene carbonato. Si pone nell'elettrolita anche un elettrodo di litio metallico. Caricando la cella a 1.0V, a temperatura ambiente, ioni perclorato dalla soluzione passano nell'elettrodo di poliacetilene formando $(\text{CH})_n^+(\text{ClO}_4)_n^-$, (fino al 6% circa in moli). Nel contempo, degli elettroni si liberano dall'elettrodo di poliacetilene e, attraverso il circuito esterno, vanno a ridurre ione Li^+ all'elettrodo di litio. Gli ioni perclorato entrano reversibilmente nella struttura del poliacetilene e vengono successivamente rilasciati nella soluzione durante la scarica. Il poliacetilene si comporta quindi da conduttore misto ionico-elettronico.

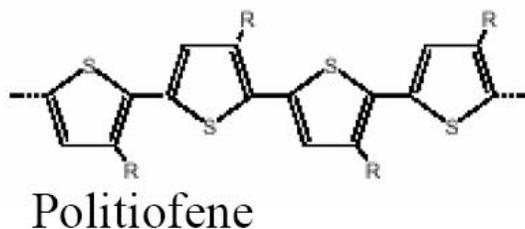
La possibilità di utilizzare polimeri come elettrodi nelle batterie a stato solido è molto attraente per la loro leggerezza (rispetto ai metalli) e per la loro flessibilità strutturale.

§II.4.2 Poliparafenilene, polipirrolo, politiofene.

Il poliparafenilene, una catena di anelli benzenici (a), può essere drogato per aumentarne la conducibilità; drogato con FeCl_3 si forma $(\text{C}_6\text{H}_4(\text{FeCl}_3)_{0.16})_x$, con conducibilità 0.3 S cm^{-1} a 25°C . Il pirrolo, $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ (b), può essere polimerizzato a dare una specie a lunga catena che alterna legami doppi e singoli, un sistema di elettroni p delocalizzati. Il polipirrolo ha bassa conducibilità ma può essere ossidato dal perclorato a dare conducibilità di tipo-p fino a 10^2 S cm^{-1} . Questa specie è stabile all'aria e può lavorare fino a 250°C .



Il politiofene (PT) è un polimero coniugato intrinsecamente conduttore che presenta elevata stabilità: allo stato neutro è stabile fino a 350°C in aria e fino a 900°C in atmosfera inerte.



Applicazioni: vernici antistatiche, batterie ricaricabili.

Polimeri superconduttivi: TCNQ (tetracyano-p-quinodimetano) – TTF (Tetratiafulvalene) - TMTSF stands for tetramethyl tetraselena fulvalene

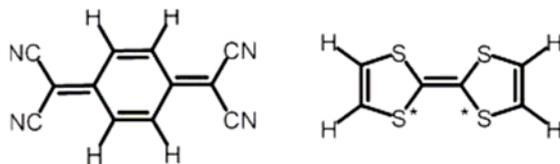
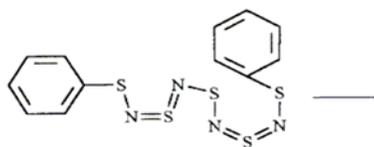


Fig. 1 Stick diagram of TCNQ and TTF.

- (SN)_x (politiazile o polisolfuro di azoto). Il Politiazile [poly(sulfur nitride)], sintetizzato nel 1910, è l'unico vero polimero superconduttivo alla temperatura dell'elio liquido 1,5 K). Questa catena "inorganica" presenta eccezionali proprietà conduttive ed è stata studiata in numerosissime strutturazioni.



- Segue una tabella indicativa di polimeri "accettori" e "donatori" le cui caratteristiche sono quindi paragonabili ai semiconduttori di tipo n o tipo p

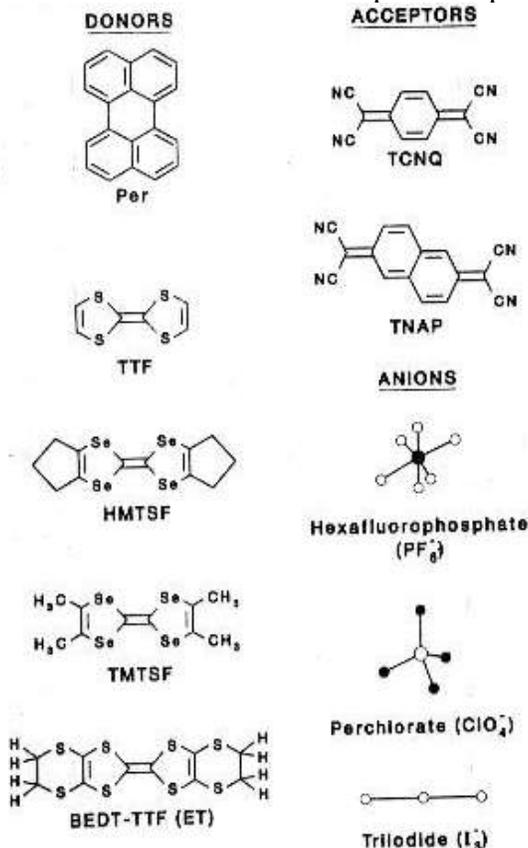


Fig. 1. Molecules that form conducting crystals described in this chapter. The left column contains the electron donors: Perylene (Per), tetrathiafulvalene (TTF), hexamethylene-TSF (HMTSF), tetramethyltetrathiafulvalene (TMTSF), and bis(ethylenedithio)-TTF (BEDT-TTF or ET). The right column contains the acceptor molecules tetracyanoquinodimethane (TCNQ) and tetracyanonaphthalene (TNAP). [From Williams and Carneiro (1985).]

§II.4.3 Caratteristiche dei polimeri conduttivi

I polimeri conduttivi¹⁷ si distinguono in:

- a. polimeri a conduzione elettronica ;
- b. polimeri a conduzione ionica.
- c. polimeri per rivestimenti

I **polimeri a conduzione elettronica** sono il poliacetilene (CH)_x ed altri polimeri carboidrati o eterociclici aromatici come il poli(p-fenile), il poli(p-fenilvinile), il polisolfuro di vinile, il polipirrolo, il politiofene.

I fenomeni di conduzione sono fortemente condizionati dai processi chimici in corso, come si può notare dalle caratteristiche elettriche del pirrolo e dalla caratteristica di conduzione del pirrolo valutata durante il processo di polimerizzazione.

La formazione di copolimeri e compositi può migliorare le caratteristiche meccaniche ed anche quelle elettriche. I polimeri possono essere anche trattati (stesi) per avvicinare catene e segmenti, con il risultato di aumentare la conducibilità di uno o più ordini di grandezza, arrivando a conducibilità dell'ordine di grandezza di quella del rame (15 MS/m). I compositi poliacetilene-polietilene (base polietilene isolante con il 40-60% di poliacetilene) possono dar luogo a materiali trasparenti ed elastici con significativa conducibilità (60 kS/m). Il comportamento dei copolimeri del polipirrolo è alquanto condizionato dal processo di coniugazione.

Un'altra categoria di polimeri conduttivi è quella degli organometalli¹⁸, in cui elementi metallici sono inseriti in catene polimeriche per applicazioni quali rivestimenti per alta temperatura, display, laser,...

Promettenti prospettive nel campo dei biosensori (es. misura di concentrazione di glucosio) e nel campo delle batterie ricaricabili e nel campo delle celle a combustibile.

Nel campo dei **polimeri a conduzione ionica**, si parte dalla storica osservazione di Faraday (1834) sulla conducibilità del fluoruro di piombo (PbF₂) che, come si è poi mostrato per molti sali, diventa conduttore ad alta temperatura. In questi casi la conduzione è di tipo ionica (elettrolita solido). Fino al 1970 la conduzione ionica interessava prodotti inorganici . In

¹⁷ "Conductive polymers and plastics" ed. J.M. Margolis – Chapman & Hall N.Y. 1989

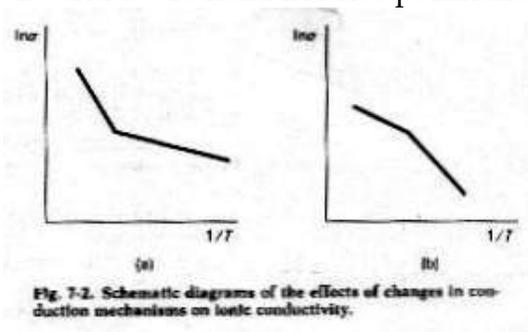
¹⁸ Alcuni composti metallorganici furono sintetizzati e parzialmente caratterizzati già nel diciannovesimo secolo. Il primo di essi fu un complesso etilene-platino(II) preparato da William C. Zeise nel 1828. Nel 1849 il chimico inglese Edward Frankland sintetizzò lo zincodietile e studiò l'applicazione dei composti zincorganici nella sintesi organica. Il primo metallocarbonile, il nicheltetracarbonile, fu sintetizzato da Ludwig Mond, Carl Langer e Friedrich Quincke nel 1890. Intanto, sempre verso fine secolo, Victor Grignard elaborò la sintesi di quelli che divennero i "reattivi di Grignard", alogenuri magnesioorganici molto reattivi utilizzati nella sintesi degli alcoli. Ciò gli valse nel 1912 il premio Nobel per la chimica

tempi più recenti ha avuto grande sviluppo l'uso di elettroliti solidi polimerici (chiamati anche *conduttori superionici*). I loro omopolimeri presentano una conducibilità molto modesta, mentre il drogaggio o la miscela con altre sostanze fa raggiungere valori di conducibilità paragonabili a quella degli ordinari elettroliti liquidi.

Il meccanismo di conduzione è regolato da diffusione a salto e dipende dalla temperatura di lavoro.

I polimeri a conduzione ionica possono dividersi in due gruppi:

- nel primo gruppo si ha conduzione significativa solo al disopra della temperatura di transizione vetrosa (complessi di polieteri con sali di metalli alcalini, polimeri a base di polifosfazene –polimeri MEEP metossietossietanolo-). In questo gruppo di polimeri il processo di conduzione è basato su una interazione cooperativa tra le specie ioniche mobili e la matrice polimerica.
- Al secondo gruppo appartengono polimeri con conducibilità significativa anche a temperatura ambiente, comunque al disotto della temperatura di transizione vetrosa (nafion – alcoli polivinilici). In questo caso il meccanismo di conduzione può essere ricondotto in termini di percolazione considerando una fase altamente conduttiva immersa in una fase debolmente conduttiva. Al disopra di una certa concentrazione si forma una rete continua di conduttore nella matrice polimerica isolante.



Nel caso dei compositi occorre valutare **meccanismi di diffusione** e **meccanismi di percolazione**: individuare la frazione volumetrica critica al disopra della quale cioè si manifestano fenomeni significativi di conduzione.

§II.4.4 Polimeri conduttivi per rivestimenti

I **prodotti polimerici conduttivi per rivestimenti** sono usati per eliminare cariche elettrostatiche (ESD) e per attenuare interferenze elettromagnetiche ed in particolare interferenze radio (EMI-RFI shielding) in apparecchiature ed impianti elettrici ed elettronici.

Per ottenere una buona copertura occorre che la superficie finita del pezzo da ricoprire sia ben legata al rivestimento e che le caratteristiche del rivestimento mantengano le loro proprietà; occorre che il coefficiente di dilatazione termico dello strato conduttivo sia lo stesso del sottostrato plastico e che le caratteristiche meccaniche si mantengano.

Si distinguono procedimenti di copertura metallica di materiale plastico per elettrodeposizione (nichel o pirofosfati di rame, cromo, con spessori dipendenti dalle condizioni di lavoro), deposizione semplice con catalizzatori, metallizzazione per evaporazione in vuoto

I rivestimenti con plastiche conduttive hanno vantaggi e svantaggi rispetto ai rivestimenti metallici. Ad esempio possono meglio aderire alla superficie da proteggere ma sono sensibili ai solventi.

In ambito internazionale è invalso l'uso di distinguere tre categorie di rivestimenti plastici per la protezione ESD: antistatici, dissipativi statici e conduttivi.

I compositi *antistatici* hanno una resistività superficiale tra 10^9 e 10^{14} Ω . Sono composti imbevuti di liquidi organici (aminoacidi).

I compositi *dissipativi statici* hanno una resistività superficiale compresa tra 10^5 e 10^9 Ω .

I compositi *conduttivi* hanno una resistività superficiale inferiore a $10^9 \Omega$. Normalmente vengono usati abbinati ad uno strato antistatico di barriera verso il componente da proteggere.

Vi sono compositi conduttivi "rinforzati" contenenti fibre di carbonio, fibre di acciaio inossidabile, fibre di alluminio, fibre di vetro metallizzate; altri compositi vedono come additivi: polvere di carbonio, scaglie di alluminio, polveri metalliche, mica metallizzata. Il loro uso comunque, in genere, riduce le proprietà meccaniche della resina base. Le resine base possono essere cristalline (Nylon, Poliesteri, PET, polietilene, polipropilene, PEEK) o amorfe (ABS, Polistirene, policarbonato, elastomeri termoplastici, poliuretano).

Ad esempio le confezioni per la protezione di chip elettronici (dissipativi statici) sono generalmente costruiti su base polietilene, addizionato con carbon-black.

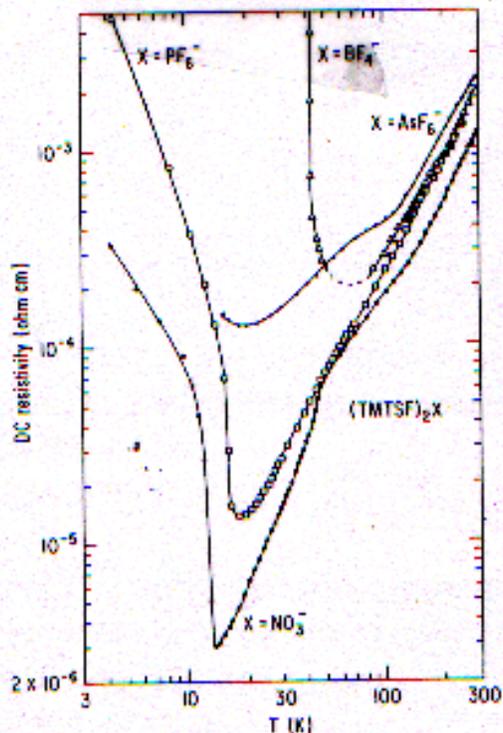
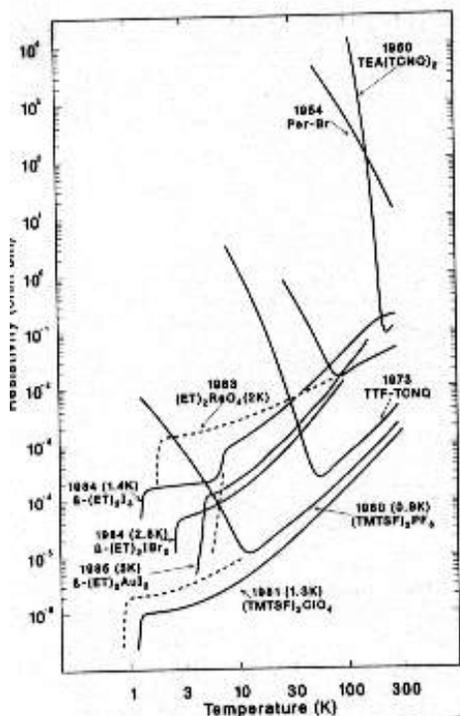


Fig. 33. The electrical resistivities of selected $(TMTSF)_2X$ salts having anions of various geometries, at ambient pressure. [Redrawn from Bechgaard *et al.* (1980) and Williams and Carneiro (1985).]



LIST OF SYMBOLS AND ABBREVIATIONS

TCNQ	7,7,8,8-Tetracyano-p-quinodimethane
TTF	Tetrahydrofulvalene
TMTSF	Tetramethyltetraselenofulvalene
TMTTF	Tetramethyltetrafulvalene
HMTSF	Hexamethyltetraselenofulvalene
HMTTF	Hexamethyltetrafulvalene
BEDT-TTF (or ET)	Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene
TNAP	11,11,12,12-Tetracyanophthalto-2,6-quinodimethane
TSeT	Tetraselenatetracene
T_{c-i}	Temperature for metal-insulator phase transition
ρ	Resistivity in ohm cm units
V_A	Anion volume (\AA^3)
V_{cp}	Calculated volume for unit cell (\AA^3)
V_c	Unit cell volume (\AA^3)
k_F	In-chain Fermi wave vector; gap in electronic spectrum occurs at wave vector $2k_F (= \pi/a)$
SDW	Spin-density wave
CDW	Charge-density wave
T_c	Transition temperature to superconducting phase
T_0	Anion-ordering temperature
P_{ac}	Pressure at onset of superconducting phase
ΔE_{pp}	ESR peak-to-peak linewidths
n	Number of unpaired electrons per TCNQ; equivalent to degree of charge transfer occurring in the donor-acceptor reaction
U_s	Coulombic repulsion energy between two electrons on same molecule in the nomenclature of Torrance (1979)
V_i	Coulombic repulsion between electrons on neighboring molecules in the nomenclature of Torrance (1979)
χ	Magnetic susceptibility

§II.4.5 MATERIALI PER ISOLAMENTI

In prima battuta distinguiamo i seguenti materiali:

- *isolanti*, con caratteristiche di conduzione non desiderata, legata in genere ad effetti termici, di campo o ad impurezze;
- *conduttori deboli o semiconduttori*, volutamente adoperati per modificare o controllare la distribuzione della sollecitazione elettrica (esempio negli isolatori passanti o sulle terminazioni di cavo).

Gli isolanti presentano bande di valenze piene, separate marcatamente ($\Delta W \gg kT$) da bande di conduzione.

I legami fondamentali sono i seguenti:

- *legame ionico*, dovuto alla forte attrazione di ioni di segno opposto (es $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ nel cloruro di sodio);
- *legame covalente*, quando gli atomi hanno gli orbitali interni completi e quattro o più elettroni sull'orbitale esterno e possono condividere questi elettroni in coppia con altri atomi

La conduzione elettrica nei cristalli ionici può derivare dal movimento degli ioni nel reticolo (*conduzione intrinseca*, che diviene importante ad alta temperatura), o anche dalla presenza di impurità (*conduzione estrinseca*, che può essere significativa anche a bassa temperatura). In un cristallo ionico "perfetto" occorrerebbero campi dell'ordine di 1-100 MV/cm per avere spostamenti degli ioni. Negli isolanti reali, movimenti ionici possono avvenire anche con campi elettrici di intensità notevolmente inferiore: la presenza di imperfezioni nel reticolo può agevolare il movimento degli ioni.

§ II.4.6 Conduzione intrinseca (negli isolanti cristallini e polimerici)

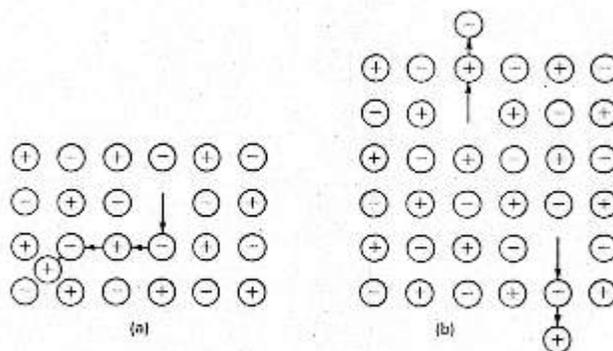


Fig. 7-1. Point defects in ionic solids. (a) Frenkel and (b) Schottky defects.

Si interpreta quindi la **conduzione ionica intrinseca** come dovuta a difetti di reticolazione. I più noti difetti sono quelli di Frenkel (fig.7.1a) e di Schottky (fig.7.1b): nel primo caso si crea una occupazione interstiziale ed una lacuna, nel secondo caso- molto più frequente- si ha una migrazione ionica verso la superficie (simmetrica). Anche in questi casi il movimento degli ioni è interpretabile come movimento di lacune (di senso opposto alla migrazione degli ioni).

Per ricavare un'espressione per la conducibilità intrinseca, consideriamo che la probabilità che uno ione o una lacuna migri è legata ad una "energia di attivazione" W_a sia del tipo

$$p^* = A \cdot \exp\left(-\frac{W_a}{kT}\right)$$

In presenza di un debole campo E la probabilità di uno scorrimento a (passo del reticolo) dello ione nella direzione del campo vale, in prima approssimazione

$$p_i^* = p^* (Eea / kT)$$

la densità di corrente, la conducibilità e la mobilità possono essere ricavate di conseguenza

$$J = np_i^* ea = nA \cdot \left(\frac{Ee^2 a^2}{kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{W_a}{kT}\right)$$

$$\sigma = \frac{J}{E} = nA \cdot \left(\frac{e^2 a^2}{kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{W_a}{kT}\right)$$

$$\mu = \frac{\sigma}{ne} = A \cdot \left(\frac{e a^2}{kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{W_a}{kT}\right)$$

Se la migrazione di cariche è dovuta differenti meccanismi (anche diversi da quelli descritti), l'espressione della conducibilità tiene conto dei diversi contributi.

$$\sigma = \sum C_i \exp\left(-\frac{W_i}{kT}\right)$$

La conducibilità può avere diversi andamenti in funzione della temperatura. Ad esempio, all'aumentare della temperatura, gli ioni d'impurità possono migrare più facilmente negli interstizi e quindi aumenta in misura più marcata la conducibilità. Viceversa può accadere che le impurità vadano a bloccare ad alta temperatura le lacune e quindi la conducibilità aumenta di meno al crescere della temperatura..

§ II.4.7 Conduzione estrinseca (negli isolanti cristallini e polimerici)

Tale tipo di conduzione può aver luogo per la presenza di *ioni di impurità* o di molecole facilmente ionizzabili. Si può valutare che il contributo di conducibilità "estrinseca" appare come

$$\sigma_d \approx n_d \left(\frac{a^2 e^2}{kT} \right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta F}{kT}\right)$$

dove n_d è il numero di vacanze indotte dalla presenza di impurità.

Alcuni tipi di cristalli presentano conducibilità molto maggiore di quella prevista, a causa della loro struttura complessa (es. strutture planari a diversa densità). Ad esempio nella β -allumina $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$ v'è un eccesso di NaO; gli ioni sodio occupano i piani meno densamente disposti, mentre gli ioni O in quelli più addensati. Questa disposizione porta ad una conducibilità molto maggiore della soluzione di NaCl. Altri cristalli che mostrano queste proprietà sono composti tipo $RbAg_4I_5$ e $LiTiS_2$, utilizzati negli accumulatori (gli ioni Litio presentano una notevole mobilità). In molti di questi casi si manifestano evidentemente marcate anisotropie (la conducibilità non può essere rappresentata da uno scalare).

Per esaltare la conduzione estrinseca sono da ricordare:

- a) l'impiego di sistemi multifase (vengono inclusi polveri conduttivi, grani, fibre,..);
- b) l'uso di droganti come per i semiconduttori (ad esempio il poliacetilene drogato con ioni clorato e iodo).

§II.5 CONDUZIONE IONICA E DIFFUSIONE

In presenza di gradienti di concentrazione di specie cariche, avremo una migrazione di cariche espressa dalla 1° legge di Fick

$$\vec{J} = -D \nabla n = -D_o \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \nabla n$$

dove D_o è il coefficiente di diffusione.

In presenza di campo elettrico, all'equilibrio avremo, nel caso unidimensionale,

$$\mu n E + D \frac{dn}{dx} = 0$$

Considerando la probabilità di produrre per via termica ioni disponibili, data da

$$n = A \exp\left(-\frac{eEx}{kT}\right)$$

avremo

$$\mu A \exp\left(-\frac{eEx}{kT}\right) E - D \frac{AeE}{kT} \exp\left(-\frac{eEx}{kT}\right) = 0$$

$$\mu = \frac{De}{kT}$$

dall'ultima relazione ricaviamo, moltiplicando per ne , la relazione tra conducibilità e coefficiente di diffusione

$$\frac{\sigma}{D} = \frac{ne^2}{kT}$$

§II.5.1 CARATTERISTICA TEMPO-CORRENTE

Nella maggior parte dei materiali dielettrici l'intensità di corrente, per sollecitazione stazionaria, diminuisce nel tempo fino ad un valore residuale. La prima parte del grafico si riferisce alla formazione di carica spaziale nel dielettrico, che a sua volta esalta la conduzione intrinseca; in tale tratto

$$J = \sigma E - D \frac{\partial n_p}{\partial x}$$

dove n_p è la densità di portatori in diffusione; tale processo può durare anche un tempo considerevole; in un intervallo successivo, anch'esso consistente, tali portatori vengono progressivamente "assorbiti" agli elettrodi. Le correnti in gioco sono dell'ordine del pA.

§II.6 APPENDICE 1: *Materiali conduttori per applicazioni elettriche*

Scelta dei materiali per linee di alimentazione

Requisiti elettrici: bassa resistività η , basso coefficiente di temperatura α , possibilità di isolamento del conduttore.

Requisiti meccanici: elevata resistenza alla trazione, comportamento "elastico", resistenza alla torsione ed al piegamento, durezza (per i contatti), resilienza.

Requisiti termici: conducibilità termica elevata, coefficiente di dilatazione termica bassa; alta temperatura di fusione, saldabilità

Requisiti tecnologici: malleabilità, duttilità

Requisiti chimici: assenza di reazioni con altri metalli, non corrodibilità

I materiali più comunemente impiegati per linee aeree sono **il rame** e **l'alluminio** (e sue leghe). Il rapporto di impiego rame/alluminio si va attualmente abbassando. La produzione dell'alluminio si aggira intorno a $3 \cdot 10^6$ t/anno.

IL RAME

Il reticolo del *rame* è cubico a facce centrate.

Le prestazioni meccaniche sono piuttosto modeste rispetto a quelle dell'acciaio; il limite di snervamento si attesta intorno ai valori di $\sigma = 22 \div 24 \text{ kg/mm}^2$; il carico di rottura non supera comunque i 38 kg/mm^2 . Tali valori decrescono con la temperatura.

Le caratteristiche chimiche sono abbastanza buone: si forma uno strato superficiale di ossido autoprotettivo o di carbonato $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ autoprotettivo.

Caratteristiche tecnologiche del rame.

Le caratteristiche meccaniche dipendono dal tipo di lavorazione subito dal materiale.

crystallo	cubico a facce centrate	
densità	8890	kg/m^3
punto di fusione	1083	$^\circ\text{C}$
conducibilità termica	0.0934	Cal/cm s K
conducibilità elettrica	58	MS/m
coeff di temperatura della resistività	0.00428	K^{-1}
resistenza a trazione	6	kg/mm^2
max allungamento %	45	%
modulo di elasticità	12750	kg/mm^2

Il rame

- non si presta ad essere formato per fusione, in quanto ad alta viscosità;
- è altamente duttile e quindi si presta ad essere lavorato per stampaggio sia a freddo che a caldo; per lavorazioni a freddo si possono avere variazioni della sezione del 90%.
- la saldatura con piombo e stagno è ottima; non è saldabile con l'alluminio.

Il rame ad alta purezza può essere ottenuto in presenza di ossigeno (rame elettrolitico 99.9% - rame raffinato 99.5%) o in assenza di ossigeno (elettrolitico 99.92%, raffinato 99.75%).

Le norme CEI riportano i valori della resistività del rame a seconda del grado di purezza

Grado di purezza (grado% :IACS) (int.anneal. copper sample)	Resistività η - $\theta_0=293$ K [Ω mm² /m]=$[\mu\Omega$ m]	Conducibilità γ - $\theta_0=293$ K [MS/m]
103.5 (valore limite teorico)	0.0166	60.0
100 (rame tecnico, ricotto, campione internazionale)	0.017241	58.0
98	0.01759	56.8
97 (rame crudo)	0.01787	56.0
“tipo 50”	0.0195	51.3
“tipo 60”	0.0210	47.6

Per le condutture ordinarie si adopera il rame crudo; il rame ricotto si impiega solo per accessori (es. giunzioni).

LEGHE DI RAME

Il rame viene anche formato con i seguenti elementi (si riduce sempre la conducibilità γ ai valori appresso indicati in percentuale rispetto alla conducibilità del rame campione)

Zinco (Zn)	(ottoni)
Stagno (Sn)	(bronzo fosforoso)
Zn + Sn	
Al/P/Mn/Be	(bronzi speciali)
Ni/Zn	
Sn/Mg/Zn/Cd/Te/Zr	

A seconda del contenuto dei suddetti elementi distinguiamo:

- rame *basso legato* (elementi presenti in misura inferiore all'1%):

a) rame all'argento: può lavorare a temperature elevate; impieghi: lamelle per collettori.

b) rame al cadmio-stagno: elevata resistenza all'usura ad arco; impieghi: lamelle per collettori.

- rame *a titolo elevato* (elementi presenti nella misura tra l'1% e il 5%):

a) Cu+Si(3%)+Mn(0.7-1.5%) : elevata resistenza meccanica, elevata resistenza alla corrosione, elevata resistività.

b) Cu+Be(1.6-2.1%) : elevato carico di rottura (140 kg/mm^2); $\gamma=24\%$;

c) Cu+Ni(1-4.5%)+Si : elevato carico di rottura (65 kg/mm^2)

- leghe di rame (elementi presenti in misura superiore al 5%):

- Ottone [Cu+Zn(10-35%)] : $\sigma= 37\div 67 \text{ kg/mm}^2$; $\gamma=44-27\%$;

- Bronzi fosforosi [Cu+Sn(2-10%)] $\sigma= 39\div 90 \text{ kg/mm}^2$; $\gamma=48-11\%$; una certa quantità viene aggiunta per eliminare l'ossigeno presente.

- Cupronichel (Cu+Ni+Zn)+Mn(10-25%)

- Cu+Mn(12%)+Ni(4%) per resistori di precisione.

Caratteristiche tecnologiche

crystallo	cubico a facce centrate	
densità	2700	kg/m ³
punto di fusione	660	°C
conducibilità termica	0.5	Cal/cm s K
conducibilità elettrica	36	MS/m
coeff di temperatura della resistività	0.0041	K ⁻¹
resistenza a trazione	2-4	kg/mm ²
max allungamento %	30-35	%
modulo di elasticità	7250	kg/mm ²

L'alluminio

- non si presta ad essere formato per fusione a causa della facilità ad assorbire ossigeno;

- si presta ad essere lavorato in diversi modi sia a freddo che a caldo; si può ridurre a fili sottili o a fogli fino a 0.004 mm di spessore (armature per condensatori)

La temperatura di riformazione è circa 500°C, quella di ricristallizzazione circa 300°C.

- La saldatura è notevolmente difficile a causa della presenza dell'ossido superficiale che fonde a temperature elevate.

LEGHE DI ALLUMINIO

L'alluminio viene anche formato con i seguenti elementi (si riduce sempre la conducibilità γ ai valori appresso indicati in percentuale rispetta alla conducibilità del rame campione)

Aldrey	Al+(Si,Mg)	$\gamma=87\%$;	$\sigma=30-35 \text{ kg/ mm}^2$
Anticorodal (anticorrosiva)	Al+Si(1%)+Mg(0.6%)+Mn (0.3%)		

Svantaggi dell'alluminio:

- 1) solidità meccanica più bassa
- 2) collegamenti più difficili
- 3) più alta propensione alla corrosione
- 4) a parità di resistenza, diametro maggiore

In tab è riportato il confronto tra le caratteristiche di conduttori di **pari resistenza** e diversa natura

	Rame	Alluminio	Aldrey	Zinco	Ferro
Sezione	100	160	180	340	800
diametro	100	127	135	184	284
peso	100	50	55	265	700

IL PIOMBO

Grado di purezza	Piombo	puro	99.985%
		da fonderia	99.9 %
		da rifusione	99.85%

Caratteristiche tecnologiche

cristallo	cubico a facce centrate	
densità	11330	kg/m^3
punto di fusione	327	$^{\circ}\text{C}$
conducibilità termica	0.084	Cal/cm s K

conducibilità elettrica	48	MS/m
coeff di temperatura della resistività	0.0042	K ⁻¹
resistenza a trazione	1÷2	kg/mm ²
max allungamento %	30	%
modulo di elasticità	1750	kg/mm ²

Impieghi: placche accumulatori
mantello per cavi (per le proprietà di resistenza alla corrosione)

IL MERCURIO

Grado di purezza Mercurio puro (distillato sotto vuoto)
amalgama

Metallo nobile (resistente alla corrosione)
Elevata tensione superficiale

Caratteristiche tecnologiche

densità	13550	kg/m ³
punto di fusione	-38.9	°C
punto di ebollizione	357	°C
conducibilità termica	0.025	Cal/cm s K
conducibilità elettrica	10	MS/m
coeff di temperatura della resistività	0.009	K ⁻¹

Impieghi: contatti

MATERIALI PER RESISTORI

Possiamo distinguere due casi:

- a) *mescola di più cristalli di atomi diversi;*
- b) *cristalli formati con atomi diversi (leghe).*

Nel caso a), detta η_1 la resistività del metallo base e η_2 la resistività del metallo “intruso” di concentrazione c_z , la resistività “equivalente” può essere scritta come:

$$\eta_{eq} = \eta_1(1 - c_z) + \eta_2 c_z = \eta_1 + (\eta_2 - \eta_1)c_z$$

Come si nota, la resistività è proporzionale alla concentrazione di impurità.

Nel caso b), si hanno notevoli variazioni dei valori di resistività. Nel caso di leghe a due componenti, i più alti valori di resistività si hanno per proporzioni quasi uguali delle due componenti. Tuttavia occorre tener conto dei legami intermetallici che modificano la struttura del reticolo.

Per le leghe risulta verificata la seguente **regola di MATTHIESEN**:

$$\eta_{metallo} \alpha_{metallo} = \eta_{lega} \alpha_{lega}$$

ossia risulta costante, al variare della concentrazione, il prodotto della resistività per il coefficiente di temperatura, per cui le leghe presentano resistività assai meno sensibile alla temperatura rispetto al metallo puro.

Conduttori non metallici: il carbonio

Il Carbonio si trova in due forme. La forma cristallina include il diamante e la grafite, la forma amorfa include il carbon-black e il coke.

La maggior parte del carbonio per applicazioni elettriche è ottenuto da una miscela di carbone in polvere o grafite e leganti (pece o resine) che vengono mescolati, estrusi e quindi cotti a 900°C rimuovendo l'aria e i residui volatili. Il prodotto può essere convertito in elettrografite in forni in assenza di ossigeno, a temperature superiori a 2200°C.

La resistività del carbonio ha un coefficiente di temperatura negativo (la grafite ha un comportamento più complesso).

Il Carbonio ha molte applicazioni nei contatti striscianti:

- d) deve consentire una connessione strisciante valida (dal punto di vista elettrico e della durata);
- e) deve consentire gli opportuni fenomeni di conduzione tra le superfici in contatto;
- f) per impedire formazione di scariche, il contatto deve presentare una significativa resistenza.¹⁹

Il carbonio è anche usato nelle lampade ad arco. Gli elettrodi di carbonio contengono diversi sali metallici (calcio, cobalto,...) per variare il colore della luce dell'arco (dall'ultravioletto all'infrarosso).

¹⁹ Si ricorda che la resistenza di contatto varia notevolmente con la pressione fra le parti

§II.7 ALTRI CONDUTTORI SOLIDI E LIQUIDI

MATERIALI	Resistività η - $\theta_0=293$ K [Ω m]
<i>Elettroliti</i>	
Acqua di mare	0.3
Terreni umidi	≈ 10
terreni sabbiosi	≈ 100
terreni rocciosi	> 1000
<i>Semiconduttori</i>	
germanio	10
silicio	100
<i>Isolanti</i>	
Acqua distillata	$\approx 10^4$
Porcellana	$\approx 10^4$
Vetro	$\approx 10^{10}$

Elettroliti e terreni

Nel caso di presenza in un circuito di tratti costituiti soluzioni elettrolitiche siamo di fronte a meccanismi di conduzioni differenti: prevalentemente **ionica nella soluzione, elettronica negli altri tratti**.

Le differenti mobilità delle specie influenzano il comportamento delle soluzioni in regime dinamico. I consistenti fenomeni di polarizzazione e le reazioni chimiche agli elettrodi influenzano anche il comportamento in regime stazionario.

La conducibilità di un elettrolita è legata alla concentrazione ed alla mobilità degli ioni positivi e negativi:

$$\sigma = n_+ e \mu_+ + n_- e \mu_-$$

La conducibilità di un elettrolita va misurata a frequenza abbastanza elevata (1000 Hz) per poter trascurare l'influenza delle reazioni chimiche agli elettrodi (un resistore elettrolitico è generalmente rappresentabile con una resistenza in serie a due capacità di valore elevato, ad es 100 μ F).

All'interfaccia elettrodo-soluzione si ha quindi un trasferimento di carica, ossia una trasformazione chimico-fisica nel corso della quale le specie presenti nell'elettrolita accettano o cedono elettroni scambiati con il metallo. Per la conservazione della carica, sarà dunque da considerare il processo anodico ed il processo catodico.

Gli elettroliti si distinguono in:

- c) **elettroliti forti** (acidi forti e basi forti, sali in generale) (conducibilità dell'ordine di 10 S/m, sensibilmente proporzionale alla concentrazione di soluto). La deviazione dalla legge lineare è generalmente ascrivibile alle interazioni ioniche;
- d) **elettroliti deboli** (acidi deboli e basi deboli), con conducibilità dell'ordine di 0,01 S/m, poco variabile con la concentrazione in quanto le molecole in soluzione sono dissociate solo in una frazione α del numero totale.

Spesso viene introdotta la **conducibilità equivalente** Λ , riferendo la conducibilità σ alla concentrazione c . Negli elettroliti forti, per concentrazioni non basse, Λ assume il valore limite Λ_0 , corrispondenti alla mobilità limite delle specie ioniche, mentre per concentrazioni basse, il valore della conducibilità equivalente diminuisce per l'interazione (di attrazione) tra le specie di segno opposto. Per elettroliti deboli, le mobilità delle specie ioniche variano molto poco con la concentrazione, per il basso grado di dissociazione. Anzi la misura della conducibilità permette di valutare anche il grado di dissociazione $\alpha = \Lambda / \Lambda_0$ (essendo Λ_0 la conducibilità equivalente a diluizione infinita)

Semiconduttori

Nei *semiconduttori* puri, i valori di resistività sono molto più elevati rispetto ai materiali metallici; tuttavia, significativi fenomeni di conduzione sono pilotati da opportune "giunzioni" di elementi tetravalenti drogati con elementi trivalenti o pentavalenti, per cui si favorisce la mobilità di "lacune" per difetto di elettroni o quella di elettroni in "eccesso".

Isolanti

Negli *isolanti*, in cui gli elettroni sono fortemente legati ai nuclei, i fenomeni di conduzione possono essere ritenuti residuali oppure legati ad impurità e difetti. In questi casi, l'aumento di temperatura favorisce i fenomeni di conduzione. Tuttavia, anche fenomeni di conduzione molto limitati possono essere significativi²⁰.

La conduzione negli isolanti può essere ascritta a diversi meccanismi, alcuni dei quali saranno descritti nel seguito.

²⁰ Si pensi ad esempio alla continua lenta migrazione di cariche nell'atmosfera (decisiva per la vita sul pianeta) oppure a fenomeni di scarica di condensatori "reali".