

## Conduttività ionica

La conduzione elettrica avviene per migrazione a lungo raggio di elettroni oppure di ioni. Di solito predomina la conduzione da parte di uno dei due tipi di portatori di carica e parleremo quindi di conduttori elettronici e conduttori ionici. La conduttività è la capacità di condurre elettricità. Nei materiali solidi siamo interessati alla conduttività specifica, che è riferita a un pezzo di materiale di dimensioni (lunghezza e sezione) unitarie. Per qualunque materiale e qualunque tipo di portatore di carica la conduttività specifica è definita dalla relazione

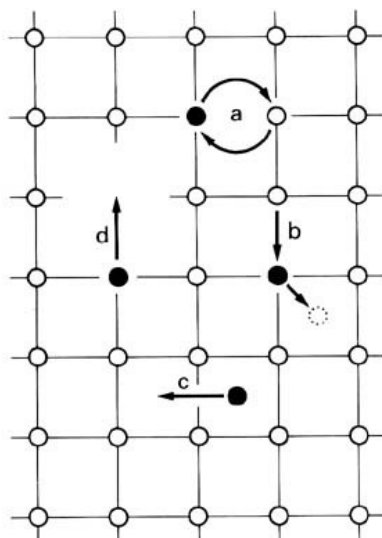
$$\sigma = \sum n_i e_i \mu_i$$

$n_i$  è il numero dei portatori di carica della specie  $i$ ,  $e_i$  la loro carica e  $\mu_i$  la loro mobilità. Per elettroni e ioni monovalenti,  $e$  è la carica dell'elettrone ( $1.6 \cdot 10^{-19}$  C). Unità di misura usate per la conduttività sono  $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ,  $\text{ohm}^{-1} \text{m}^{-1}\text{h}$ ,  $\text{S m}^{-1}$ , dove 1 siemen,  $\text{S} = 1 \text{ohm}^{-1}$ . Conduttività tipiche sono riportate in tabella

	Material	$\sigma(\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1})$
Ionic conduction	Ionic crystals	$< 10^{-18} - 10^{-4}$
	Solid electrolytes	$10^{-3} - 10^1$
	Strong (liquid) electrolytes	$10^{-3} - 10^1$
Electronic conduction	Metals	$10^1 - 10^5$
	Semiconductors	$10^{-5} - 10^2$
	Insulators	$< 10^{-12}$

La conduttività di solito dipende dalla temperatura e per tutti i materiali, tranne i metalli, aumenta all'aumentare della temperatura. Nei metalli la conduttività è più grande alle basse temperature e in alcuni metalli a temperature prossime allo zero assoluto si presenta il fenomeno della superconduttività. Nella maggior parte dei solidi ionici, gli ioni tendono a restare fissi nei loro siti reticolari e si possono muovere solo tramite i difetti cristallini di punto. Se sono presenti siti vacanti, ioni adiacenti possono muoversi in tali vacanze (lasciando vacanti i propri siti) oppure alcuni ioni in siti interstiziali possono saltare in siti interstiziali adiacenti. In questo modo si realizza il fenomeno che chiamiamo

*conduzione ionica, migrazione, hopping o diffusione*. Il ruolo che giocano i difetti è illustrato dalla Figura, che mostra alcuni dei meccanismi postulati in rapporto al movimento degli atomi e degli ioni nei solidi:



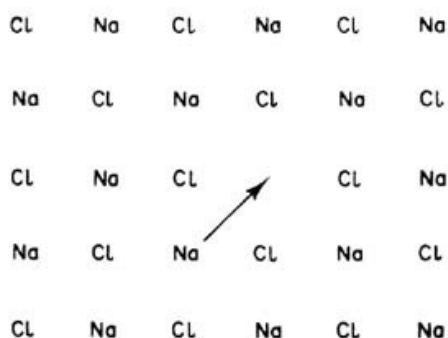
(a) scambio; (b) occupazione di sito e creazione di uno ione interstiziale; (c) meccanismo interstiziale; (d) occupazione di una vacanza

La conduttività diventa, però, apprezzabile solo a temperature elevate, dove la concentrazione di difetti diventa molto grande e gli atomi hanno molta energia termica per potere migrare. Per esempio, la conduttività di NaCl a circa  $800^\circ\text{C}$  (poco sotto il punto di fusione) è circa  $10^{-3} \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ , mentre a temperatura ambiente NaCl puro è un isolante, con una conduttività molto inferiore a  $10^{-12} \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ .

Esiste, tuttavia, un piccolo gruppo di solidi chiamati in vario modo, **elettroliti solidi, conduttori ionici veloci e conduttori superionici**, in cui un set di ioni può muoversi in modo assai veloce. Tali materiali hanno spesso strutture cristalline particolari, con canali o strati aperti che consentono un facile movimento degli ioni mobili. I valori di conduttività, e.g.  $10^{-3} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  per la migrazione degli ioni  $\text{Na}^+$  nella  $\beta$ -allumina a  $25^\circ \text{C}$ , sono comparabili con quelli osservati per gli elettroliti forti liquidi.

Vi è molto interesse attualmente per lo studio delle proprietà degli elettroliti solidi, per lo sviluppo di nuove specie e per l'ampliamento del loro range di applicazioni nei *devices* elettrochimici a stato solido.

### Alogenuri alcalini: meccanismo di conduzione delle vacanze



Nei cristalli degli alogenuri alcalini i cationi sono normalmente più mobili degli anioni. In NaCl (Figura) uno ione  $\text{Na}^+$  si può spostare in un sito cationico vacante adiacente lasciando a sua volta un sito vuoto. Lo ione  $\text{Na}^+$  che si è trasferito non si può più spostare perché (a) non vi sono altri siti vacanti nelle vicinanze verso cui muoversi, e (b) la migrazione interstiziale di ioni  $\text{Na}^+$  in NaCl non sembra poter avvenire in misura apprezzabile. La *vacanza cationica* può invece continuare a muoversi perché essa risulta sempre circondata da 12 ioni  $\text{Na}^+$ , ognuno dei quali

può *saltare* nella vacanza. E' perciò conveniente considerare le vacanze cationiche come i principali trasportatori di carica in NaCl. Vacanze anioniche (difetti di coppie ioniche di Schottky) sono pure presenti, ma sono molto meno mobili delle vacanze cationiche.

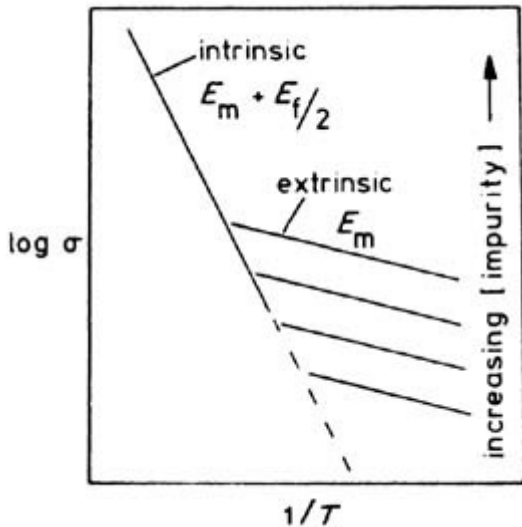
Il valore della conduttività ionica in NaCl dipende dal numero di vacanze cationiche, che a sua volta dipende dalle impurità e dalla *storia termica* del campione. Le vacanze si possono creare in due modi. Il primo è semplicemente quello di scaldare il materiale. Il numero di vacanze presenti in equilibrio termodinamico cresce esponenzialmente con la temperatura e rappresenta il numero *intrinseco* di vacanze per NaCl puro.

Il secondo metodo implica l'aggiunta di impurità aliovalenti: le vacanze vengono generate per conservare il bilancio di carica. Per esempio, l'aggiunta di piccole quantità di  $\text{MnCl}_2$  a NaCl genera una soluzione solida di formula  $\text{Na}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{V}_x\text{Cl}$ , dove, per ogni ione  $\text{Mn}^{2+}$ , si crea una vacanza cationica V. Tali vacanze sono *estrinseche* perché non sarebbero presenti in NaCl puro. A basse temperature (e.g.  $25^\circ \text{C}$ ), il numero di vacanze intrinseche generate termicamente è molto piccolo e, a meno che il cristallo non sia purissimo, è molto inferiore alla concentrazione delle vacanze estrinseche.

Al crescere della temperatura si verifica un cambiamento da comportamento estrinseco a comportamento intrinseco, quando la concentrazione delle vacanze intrinseche generate termicamente supera la concentrazione delle vacanze estrinseche controllate dalle impurezze. La dipendenza della conduttività ionica dalla temperatura ha un andamento di tipo Arrhenius

$$\sigma = A \exp(-E/RT)$$

Il fattore pre-esponenziale *A* contiene diverse costanti, inclusa la frequenza vibrazionale dello ione mobile. Riportando in grafico  $\ln \sigma$  in funzione di  $1/T$  si ottengono rette di pendenza  $-E/R$ .



Un grafico schematico per NaCl è mostrato in Figura. Nella regione estrinseca delle basse T (a destra nel diagramma) il numero di vacanze è dominato dal livello delle impurezze ed è costante per una data concentrazione di impurezze. Si osservano nel grafico delle linee parallele, ciascuna corrispondente ad un diverso ammontare di drogaggio.

In questa **regione estrinseca**, la dipendenza di  $\sigma$  da T è legata solo alla mobilità dei cationi  $\mu$ . La dipendenza di  $\mu$  da T è anch'essa del tipo Arrhenius:

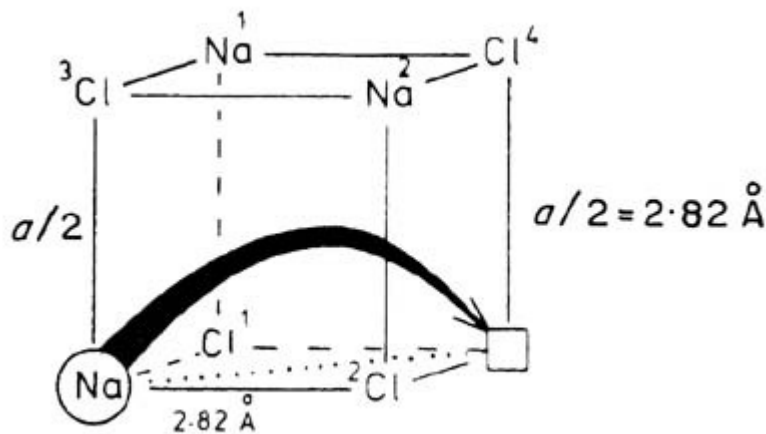
$$\mu = \mu_0 \exp(-E_m/RT)$$

dove  $E_m$  è l'energia di attivazione per la

migrazione della vacanza cationica.

### Energia di attivazione per la migrazione ionica

Per comprendere l'origine di  $E_m$ , consideriamo i possibili percorsi di uno ione  $\text{Na}^+$  nel passaggio dal suo sito di reticolo ad una vacanza adiacente. Consideriamo una parte (1/8) della cella di NaCl (Figura). Uno dei tre ioni  $\text{Na}^+$  tenderà a muoversi verso la vacanza per occuparla. Il percorso diretto lungo la diagonale di faccia (linea punteggiata) non è possibile perché gli ioni Cl1 e Cl2 sono molto vicini, se non addirittura in contatto diretto, e uno ione  $\text{Na}^+$  non è in grado di farsi strada tra loro.



Lo ione  $\text{Na}^+$  deve compiere un percorso indiretto (freccia curva) che passa nel centro del cubetto. Al centro del cubo si trova il sito tetraedrico e prima di arrivarci deve attraversare una 'finestra' triangolare formata da Cl1, Cl2 e Cl3 (una faccia del tetraedro). Il tempo di permanenza dello ione  $\text{Na}^+$  nel sito tetraedrico è breve perché risente della repulsione di altri due ioni  $\text{Na}^+$  molto vicini e rapidamente va ad occupare il

sito ottaedrico vuoto attraversando un'altra finestra triangolare Cl1, Cl2 e Cl4.

Si vede come il catione  $\text{Na}^+$  (di raggio circa 0.95 Å) debba affrontare un percorso difficile: → finestra triangolare (raggio 0.45 Å) → sito interstiziale tetraedrico (raggio 0.59 Å, con due cationi  $\text{Na}^+$  a soli 2.44 Å) → finestra triangolare (raggio 0.45 Å).

Anche se in modo semplificato, dato che in vicinanza di una vacanza la struttura reticolare locale si deforma, si può comprendere la difficoltà di migrazione dello ione  $\text{Na}^+$  e la presenza di una considerevole barriera di energia di attivazione. Nella regione estrinseca

del diagramma  $\ln \sigma - 1/T$ , la conduttività ionica dipende sia dalla concentrazione delle vacanze che dalla mobilità, ed è espressa (utilizzando le relazioni precedenti) da

$$\sigma = n e \mu_0 \exp(-E_m/RT)$$

Nella **regione intrinseca** ad alta T la concentrazione delle vacanze formate termicamente è maggiore di quella associata con le impurezze. Quindi  $n$  dipende da T anche in questo caso secondo una equazione di Arrhenius:

$$n = N \exp(-E_f/2RT)$$

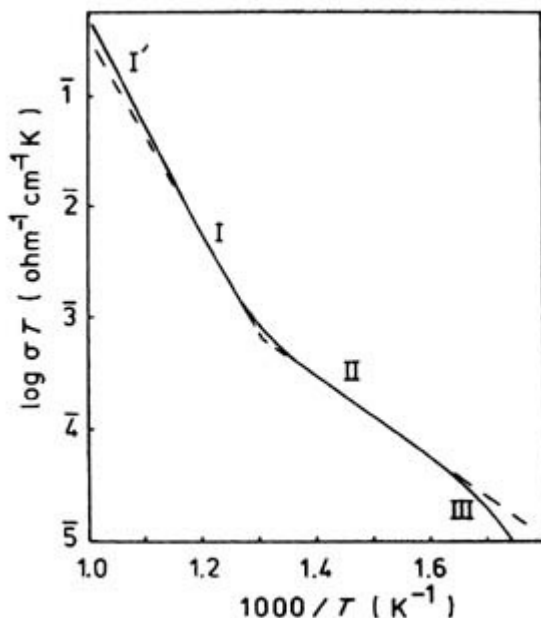
dove  $E_f/2$  è l'energia di attivazione per la formazione di una mole di vacanze cationiche, cioè metà dell'energia richiesta per formare una mole di difetti di Schottky (coppia di vacanze). Complessivamente la conduttività nella regione intrinseca è quindi:

$$\sigma = N e \mu_0 \exp(-E_m/RT) \exp(-E_f/2RT)$$

$$\text{cioè } \sigma = A \exp[-(E_m + E_f/2)/RT]$$

Le linee parallele del grafico nella regione estrinseca corrispondono a diversi livelli di impurezze, mentre la linea singola nella regione intrinseca mostra che la conduttività non è affetta dalle impurezze. Il gradiente della linea intrinseca è maggiore di quello delle linee estrinseche (se entrambi possono essere misurati si possono determinare  $E_m$  ed  $E_f$ ).

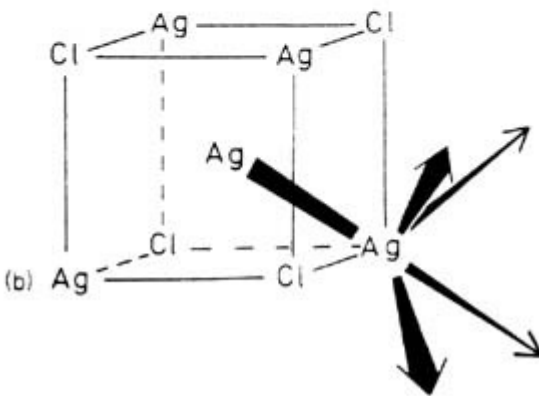
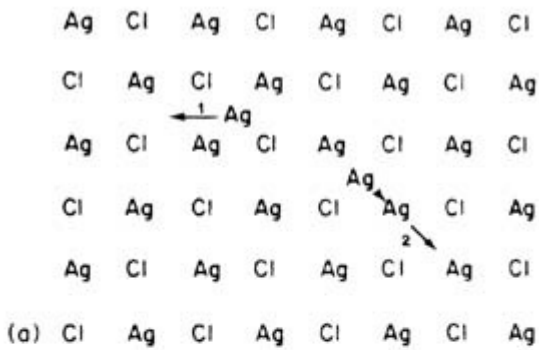
**Conduttività ionica di NaCl.** I dati sperimentali per cristalli singoli di NaCl (Figura) mostrano in linea di massima un andamento in accordo con le previsioni, ma con qualche complicazione.



Gli stadi I e II corrispondono alle regioni intrinseca ed estrinseca, rispettivamente. Le linee tratteggiate sono estrapolazioni di tali regioni e mostrano dove si hanno le discordanze. Lo stadio I' è vicino al punto di fusione (802 °C) e la deviazione può derivare dal fatto che anche le vacanze anioniche diventano più mobili e possono contribuire alla conducibilità; inoltre si manifestano interazioni attrattive a lunga distanza tra vacanze anioniche e cationiche che hanno l'effetto di ridurre l'energia di formazione delle vacanze. Sotto i 390 °C (in questo specifico cristallo di NaCl),  $\sigma$  devia verso il basso (stadio III). Questa deviazione viene attribuita alla formazione di difetti complessi (es. coppie vacanza cationica/vacanza anionica, e altri) derivanti da attrazioni a corto raggio. nello stadio III le

vacanze cationiche presenti in tali complessi devono prima acquistare energia per dissociarsi e poi possono muoversi. Ne consegue che l'energia di attivazione  $E_m(\text{III}) > E_m(\text{II})$ .

## AgCl: meccanismo di conduzione interstiziale

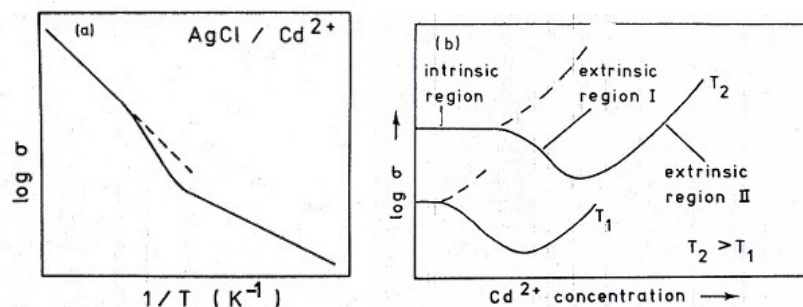


Il tipo predominante di difetti in AgCl sono difetti cationici di Frenkel, cioè ioni  $\text{Ag}^+$  interstiziali associati con vacanze ioniche  $\text{Ag}^+$ . Gli ioni  $\text{Ag}^+$  interstiziali sono più mobili delle vacanze  $\text{Ag}^+$ . Due sono i possibili meccanismi per la migrazione degli  $\text{Ag}^+$  interstiziali (Figura): (1) il meccanismo diretto interstiziale, o (2) il meccanismo indiretto (*interstitialcy*), in cui uno ione  $\text{Ag}^+$  interstiziale spinge uno dei suoi quattro vicini  $\text{Ag}^+$  da un sito normale in un adiacente sito interstiziale. E' possibile distinguere i due meccanismi disponendo di dati accurati sia sulla diffusione che sulla conduttività. Nelle misure di diffusione il cristallo viene drogato con ioni  $\text{Ag}^{2+}$  radioattivi e se ne segue la migrazione. Nelle misure di conduttività tutti gli ioni  $\text{Ag}^+$ , non solo quelli radioattivi contribuiscono alla conduzione. L'equazione di Nernst-Einstein mette in relazione il coefficiente di diffusione,  $D$ , con la conduttività  $\sigma$ :

$$D = [k_B T / f n (Ze)^2] \sigma$$

dove  $(Ze)$  è la carica sugli ioni mobili, ed  $n$  è la loro concentrazione;  $f$  è un fattore di correlazione, detto *rapporto di Haven*, il cui valore dipende dal meccanismo di migrazione ionica, ed è diverso per i due meccanismi. Si è trovato sperimentalmente che in AgCl è operativo il meccanismo (2).

L'effetto di impurità aliovalenti nella regione estrinseca in AgCl è diverso rispetto a NaCl. La presenza di impurità di  $\text{Cd}^{2+}$  fa aumentare il numero di vacanze cationiche e di conseguenza diminuisce l'  $\text{Ag}^+$  interstiziale (vacanze cationiche e difetti interstiziali sono in equilibrio). L'aggiunta di  $\text{Cd}^{2+}$  ha quindi l'effetto di diminuire la concentrazione della specie più mobile e quindi la conduttività nella regione estrinseca diminuisce (figura a destra). Aumentando la concentrazione del  $\text{Cd}^{2+}$  (figura a destra) si arriva ad un minimo della conduttività quando il numero di vacanze cationiche diventa uguale all'  $\text{Ag}^+$  interstiziale. Se la concentrazione del  $\text{Cd}^{2+}$  aumenta ancora, la migrazione delle vacanze cationiche diventa predominante e la conduttività aumenta di conseguenza (regione estrinseca II).



## Fluoruri alcalino terrosi

I difetti più importanti in questo caso sono difetti anionici di Frenkel, in cui ioni  $F^-$  occupano il sito interstiziale della struttura fluoritica rappresentato dal centro di un cubo con otto fluoruri ai vertici. Misure conduttimetriche mostrano che le vacanze anioniche sono più mobili degli ioni  $F^-$  interstiziali, in contrasto con il caso di  $AgCl$ , in cui gli  $Ag^+$  interstiziali sono più mobili delle vacanze cationiche. In alcuni materiali con struttura tipo fluorite, e.g.  $PbF_2$ , la conduttività ad alte  $T$  è molto elevata.