

Politecnico di Milano  
Scuola di Ingegneria dei Sistemi  
Dipartimento di Ingegneria Fisica



Termoelettricità dei conduttori organici:  
progettazione di un sistema per la misura del  
coefficiente di Seebeck dei materiali organici e analisi  
delle loro proprietà di trasporto

Tesi di Laurea Magistrale di  
Davide Beretta  
Matricola: 766140

Relatore: Prof. Guglielmo Lanzani  
Correlatori: Dott.ssa Paola Bruno  
Dott. Mario Caironi

Anno accademico 2011-2012

# Indice

<b>I</b>	<b>Approccio teorico allo studio della termoelettricità</b>	<b>15</b>
<b>1</b>	<b>Introduzione</b>	<b>16</b>
1.1	Breve storia della termoelettricità . . . . .	16
1.2	Stato dell'arte della ricerca sui materiali termoelettrici organici . . . . .	17
1.3	Bibliografia . . . . .	20
<b>2</b>	<b>Trattazione fisica degli effetti termoelettrici</b>	<b>22</b>
2.1	Effetto Joule . . . . .	22
2.2	Effetto Seebeck . . . . .	24
2.3	Effetto Peltier . . . . .	26
2.4	Effetto Thomson . . . . .	28
<b>3</b>	<b>Trattazione termodinamica dei fenomeni termoelettrici</b>	<b>30</b>
3.1	Il motore termoelettrico . . . . .	31
3.2	Cenni di termodinamica di non equilibrio . . . . .	32
3.3	Trattazione termodinamica dei fenomeni termoelettrici . . . . .	34
3.4	Effetto Seebeck . . . . .	37
3.5	Effetto Peltier . . . . .	39
3.6	Effetto Thomson . . . . .	42
3.7	Le relazioni di Kelvin . . . . .	45
3.8	Efficienza di conversione e figura di merito . . . . .	45
3.9	Bibliografia . . . . .	49
<b>4</b>	<b>I fenomeni termoelettrici nei polimeri organici</b>	<b>50</b>
4.1	Effetti termoelettrici nei cristalli . . . . .	51
4.2	Polimeri coniugati non drogati . . . . .	53
4.3	Polimeri coniugati drogati . . . . .	55
4.4	Il coefficiente di Seebeck dei polimeri conduttivi . . . . .	58
4.4.1	Polimeri fortemente drogati . . . . .	59
4.4.2	Polimeri poco drogati . . . . .	60
4.4.3	Effetto del drogaggio . . . . .	60

4.5	Bibliografia . . . . .	61
<b>5</b>	<b>Conducibilità elettrica nei solidi organici</b>	<b>63</b>
5.1	I meccanismi di conduzione elettrica nei solidi . . . . .	64
5.2	La master equation . . . . .	68
5.3	Il modello di Mott . . . . .	70
5.4	Il modello di Marcus . . . . .	75
5.4.1	Superfici adiabatiche e non-adiabatiche . . . . .	75
5.4.2	Modello classico . . . . .	77
5.4.3	La regione invertita . . . . .	83
5.4.4	Modello quantistico . . . . .	84
5.5	Bibliografia . . . . .	89
<b>II</b>	<b>Misure sperimentali</b>	<b>90</b>
<b>6</b>	<b>Misura di conducibilità elettrica: set-up sperimentale</b>	<b>91</b>
6.1	Significato fisico della conducibilità elettrica . . . . .	91
6.2	La misura a quattro punte . . . . .	94
6.3	Metodo di Van Der Pauw . . . . .	95
6.4	Accorgimenti pratici . . . . .	100
6.5	Set-up sperimentale . . . . .	102
6.6	Bibliografia . . . . .	103
<b>7</b>	<b>Misura del coefficiente di Seebeck: progettazione e realizzazione dello strumento</b>	<b>104</b>
7.1	Progetto . . . . .	104
7.2	Fisica dello strumento . . . . .	107
7.3	Ottimizzazione della risposta del sistema: scelta dei materiali . . . . .	113
7.4	Test di conformità a norma . . . . .	115
<b>8</b>	<b>Misure sperimentali delle proprietà termoelettriche del PEDOT:PSS</b>	<b>119</b>
8.1	Il PEDOT:PSS . . . . .	119
8.2	Tecnica di preparazione dei campioni . . . . .	120
8.3	Conducibilità elettrica del PEDOT:PSS . . . . .	121
8.4	Coefficiente di Seebeck del PEDOT:PSS . . . . .	128
8.5	Figura di merito del PEDOT:PSS . . . . .	130
8.6	Bibliografia . . . . .	131

<b>III</b>	<b>Appendici</b>	<b>135</b>
9	Appendice A: l'equazione del trasporto di Boltzmann	136
10	Appendice B: l'equazione per la densità di corrente	139
11	Appendice C: l'equazione per la densità di energia termica	145
12	Appendice D: il formalismo di Kubo-Greenwood	147
13	Appendice E: la localizzazione di Anderson	149

# Elenco delle figure

1.1	Risultati sperimentali di conducibilità elettrica $\sigma$ , coefficiente Seebeck $S$ , e stima della figura di merito $\sigma S^2$ , per nanotubi e film sottili di PEDOT:PSS a confronto con i valori in letteratura di PEDOT:PSS e di altri materiali organici polimerici conduttivi <sup>[3]</sup> . . . . .	19
2.1	Effetto Joule. La freccia tratteggiata nera spessa indica il percorso lungo il quale avviene il trasferimento di energia: dall'elettrone che urta con lo ione e dallo ione che vibra alla molecola esterna al solido prossima alla superficie. I cerchi tratteggiati indicano ipotetiche regioni in cui avvengono i fenomeni di scattering inelastico. . . . .	23
2.2	Effetto di un gradiente di temperatura su un campione metallico isolato. Solo gli elettroni nell'intorno del livello di Fermi partecipano alla corrente di diffusione. . . . .	24
2.3	Corrente di diffusione in un campione isolato soggetto ad un gradiente termico. In rosso la statistica di Fermi Dirac relativa agli elettroni, in blu quella (complementare) relativa alle buche. . . . .	25
2.4	Con riferimento al verso relativo dei gradienti di tensione e temperatura, campioni drogati n presentano un coefficiente Seebeck negativo; campioni drogati p hanno invece un coefficiente Seebeck positivo. . . . .	25
2.5	Effetto Peltier ad una giunzione tra due semiconduttori diversi (per semplicità non si è rappresentata la curvatura delle bande). $J$ è la densità di corrente. . . . .	27
2.6	Effetto Thomson in semiconduttori n-type. Schema a bande di un solido a cui è applicata una f.e.m. esterna ed un gradiente di temperatura. In rosso i portatori maggioritari e le relative distribuzioni di Fermi-Dirac. A sinistra è mostrato il processo di diffusione, a destra la curvatura delle bande che segue alla formazione dei campi elettrici locali. I cerchi con segni positivo e negativo sono riferiti all'accumulo di carica localizzata e libera rispettivamente formatesi per diffusione. . . . .	29
3.1	Motore termoelettrico <sup>[6]</sup> . . . . .	31

3.2	Barra cilindrica di una singola fase omogenea X a cui è applicato un gradiente di temperatura. Il mezzo è elettricamente isolato. Il gradiente di temperatura da origine ad un gradiente di potenziale elettrochimico. . . . .	37
3.3	Schema termodinamico di una termocoppia. I portatori sono elettroni <sup>[1]</sup> . . . . .	38
3.4	Flusso di energia e corrente elettrica attraverso una giunzione non isoterma tra due fasi chimicamente differenti <sup>[1]</sup> . . . . .	40
3.5	La barra cilindrica è costituita da una singola fase chimica. In assenza di corrente elettrica è caratterizzata da una certa distribuzione di temperatura. Ad un certo istante si inietta una corrente nel mezzo. Ci si chiede in condizioni stazionarie quale sia la variazione di energia termica che deve attraversare le sezioni A e B per mantenere la stessa distribuzione di temperatura <sup>[1]</sup> . . . . .	43
3.6	Generatore termoelettrico. 1 è il termoelemento p, 2 il termoelemento n, 3 la giunzione metallica, e $R_L$ la resistenza di carico <sup>[5]</sup> . . . . .	46
4.1	Schema dell'effetto Seebeck. Quando le giunzioni tra due conduttori (in figura sono metalli) si trovano a temperature differenti, tra di esse si sviluppa una tensione <sup>[1]</sup> . . . . .	51
4.2	Schema dell'effetto Peltier. Quando viene fatta circolare una corrente in un anello chiuso costituito dalla giunzione di più conduttori (in figura sono metalli), alle giunzioni si libera/assorbe energia termica <sup>[1]</sup> . . . . .	52
4.3	Schema degli orbitali e dei legami per due atomi di carbonio con ibridizzazione $sp^2$ <sup>[2]</sup> . . . . .	53
4.4	Relazioni di dispersione per la banda di valenza e di conduzione $\pi$ del trans-poliacetilene. Lo schema dei legami mostrato è la combinazione degli orbitali atomici $2p_z$ nel piano di coniugazione <sup>[14]</sup> . . . . .	54
4.5	A sinistra sono mostrate le strutture chimiche di una catena di polytiophene rispettivamente neutra, con un polarone e con un bipolarone. A destra è mostrato l'accoppiamento tra polaroni lungo la stessa catena e tra catene adiacenti <sup>[14]</sup> . . . . .	57
4.6	In alto è mostrata la struttura elettronica di catene polimeriche a vari gradi di ossidazione. Da sinistra a destra: una catena neutra, una catena con un polarone, una catena con un bipolarone, una catena ad alta densità di polaroni (inter- e intra-catena), una catena ad alta densità di bipolaroni. In basso lo spettro ottico di queste specie <sup>[14]</sup> . . . . .	57
4.7	Dipendenza del coefficiente di Seebeck dalla temperatura per diversi tipi di meccanismi di conduzione nei polimeri conduttivi. Si faccia riferimento al testo per la contestualizzazione delle curve <sup>[14]</sup> . . . . .	59

4.8	A sinistra la distribuzione degli stati sotto le ipotesi del modello di Heikes. A destra la DOS Gaussiana tipica dei polimeri conduttivi drogati <sup>[14]</sup> . . . . .	61
5.1	In alto uno stato di Bloch con indice di ordinamento $kL \approx a$ , dove $a$ è il passo atomico; in basso uno stato localizzato con tipico involuppo esponenziale decrescente <sup>[5]</sup> . . . . .	65
5.2	a) Rappresentazione schematica di catene polimeriche. b) Schema di come lunghe catene polimeriche si rompono in piccole unità coniugate <sup>[3]</sup> . . . . .	67
5.3	Descrizione schematica che mostra come gli stati elettronici sono distribuiti a) nello spazio e b) in energia. c) Mappa bidimensionale di una superficie isoenergetica. La linea rossa descrive un ipotetico percorso che un portatore di carica potrebbe seguire nell'attraversare il campione <sup>[3]</sup> . . . . .	68
5.4	Conducibilità elettrica dei polimeri coniugati a confronto con quella dei principali materiali inorganici. . . . .	68
5.5	Rappresentazione dei tre principali meccanismi di conduzione in un solido disordinato: 1) per stati delocalizzati, 2) per hopping, 3) per variable range hopping <sup>[4]</sup> . . . . .	72
5.6	meccanismo di conduzione per hopping. Sono mostrati due hopping: da A a B e da B a C. Le linee orizzontali rappresentano livelli energetici discreti. . . . .	72
5.7	Splitting energetico delle superfici dovuto ad effetti quantistici. . . . .	76
5.8	Schema del processo di trasferimento elettronico adiabatico e non-adiabatico. . . . .	77
5.9	Schema del trasferimento elettronico secondo il modello di Marcus. Lo stato intermedio è attivato termicamente ed è oggetto della reazione. . . . .	78
5.10	Parabole dell'energia libera del sistema prodotti e del sistema reagenti per un trasferimento dove i prodotti sono uguali ai reagenti. Una transizione verticale da "0" non può avvenire spontaneamente <sup>[10]</sup> . . . . .	79
5.11	parabole dell'energia libera del sistema prodotti e del sistema reagenti per un generico trasferimento. "b" quantifica la differenza energetica tra le strutture reagenti e prodotti all'equilibrio termodinamico <sup>[10]</sup> . . . . .	80
5.12	La figura mostra la fisica della regione invertita. A partità di differenza nella coordinata globale tra reagenti (in blu) e prodotti (in rosso), all'aumentare del parametro $b$ la barriera di potenziale $\Delta G^*$ prima diminuisce, poi diventa pari a zero, poi aumenta di nuovo. Poichè la probabilità che avvenga una transizione elettronica va come $e^{-\frac{\Delta G^*}{k_B T}}$ , la regola dell'ampiezza del band gap non è una buona regola per descrivere le reazioni di trasferimento. . . . .	83

5.13	Grafico della probabilità di trasferimento in funzione della temperatura per un dato composto organico. I dati sperimentali sono rappresentati da punti. Le curve in linea tratteggiata e continua sono il risultato di due diversi modelli matematici. Si osservi che la probabilità non raggiunge mai il valore zero, ma satura ad un valore compreso tra $10^2$ e $10^3 s^{-1}$ per temperature inferiori ai 100 K <sup>[9]</sup> . . . . .	84
5.14	Rappresentazione grafica del grado di accoppiamento delle funzioni d'onda nucleari dei sistemi che partecipano alla reazione di ossido riduzione <sup>[9]</sup> . . . . .	87
6.1	Schema elettrico semplificato per la misura di conducibilità a due punte. . . . .	94
6.2	Schema elettrico semplificato per la misura di conducibilità con il metodo Kelvin con quattro punte allineate. . . . .	95
6.3	Schema elettrico semplificato per la misura di conducibilità elettrica in configurazione Van Der Pauw. . . . .	95
6.4	Grafico in scala logaritmica della funzione $f$ usata per calcolare la resistività del campione. In pratica $f$ si riduce ad un fattore correttivo per geometrie non simmetriche <sup>[1]</sup> . . . . .	96
6.5	Rappresentazione grafica di un campione a forma di semipiano infinito con quattro contatti (P, Q, R, S) lungo il bordo. . . . .	97
6.6	Rappresentazione grafica ove il campione coincide con il semipiano complesso superiore e i contatti P, Q, R e S sono rappresentati da poli sull'asse reale. . . . .	99
6.7	Schematizzazione della configurazione ideale; in rosso i contatti metallici, in nero il campione. . . . .	102
6.8	Schema elettrico semplificato della misura di Van Der Pauw. $R_{verticale}$ è calcolata mediando le resistenze misurate nelle configurazioni 1 e 2; $R_{orizzontale}$ è invece la media delle resistenze misurate nelle configurazioni 3 e 4. . . . .	102
7.1	Camera a vuoto dello strumento per la misura del coefficiente Seebeck. . . . .	105
7.2	Schema del portacampioni e del sistema di flussaggio di azoto liquido. . . . .	106
7.3	Schema del sistema per la misura del coefficiente Seebeck. Ai fini di semplificare la rappresentazione si sono omessi i relé a stato solido (SSR), inglobandoli nei blocchi P6100+. Gli SSR mettono in comunicazione la rete con i riscaldatori e sono pilotati dai PID. . . . .	108
7.4	In alto a sinistra una foto dell'elettronica realizzata per il controllo del processo. In alto a destra una foto della camera a vuoto, denominata Apollo per via del suo design. In basso una foto del set-up. . . . .	109
7.5	Schema elettronico dello strumento . . . . .	111
7.6	Coefficiente Seebeck della termocoppia di tipo T ricavato dagli sviluppi polinomiali. Il Delta T è riferito ad un giunto freddo imposto a 0°C. . . . .	111



7.7	coefficiente di Seebeck del rame teorico. . . . .	113
7.8	Schermata del software realizzato con Labview per l'acquisizione dei valori di tensione sviluppati dalle termocoppie. . . . .	114
7.9	Curve sperimentali del coefficiente di Seebeck e della resistività di un campione di Nichel, misurate rispettivamente da Beylin et al. (triangolo), Burkov et al. (cerchio), Bottner et al. (stella). . . . .	116
7.10	Misura del coefficiente di Seebeck di un campione di Nichel puro al 99,9%, dello spessore di 1 mm, e di area 12 mm x 12mm, su cui è stato indotto un gradiente di temperatura $4 <  \Delta T  < 10$ K. . . . .	116
7.11	Curva di assestamento della tensione sviluppata da una delle due termocoppie a diretto contatto con il campione a circa 480 K. A transitorio esaurito (oscillazioni a bassa frequenza) persistono grandi fluttuazioni termiche (oscillazioni ad alta frequenza). . . . .	117
7.12	Confronto tra il coefficiente di Seebeck di un campione di Nichel misurato nell'ambito di questo progetto di tesi (nero), e quello misurato da Beylin et al. (rosso). I dati in rosso cadono all'interno della barre di errore dei dati misurati in questa sede, confermando la conformità a norma dello strumento. . . . .	118
8.1	A sinistra è mostrata una vista dall'alto schematica di un film sottile di PEDOT:PSS. Le barre rappresentano i polimeri di PEDOT e sono evidentemente circondate da PSS. A destra sono mostrate le strutture chimiche dei due polimeri. . . . .	120
8.2	Conducibilità elettrica di un film di 65 nm di PEDOT:PSS in funzione della temperatura. I dati sono stati presi in seguito a stabilizzazione del valore della conducibilità elettrica alle rispettive temperature. La freccia indica una diminuzione indefinita della conducibilità per temperature superiori a 473 K. . . . .	122
8.3	Spettri raman di un film di circa 80 nm di PEDOT:PSS in funzione del trattamento termico (eccitazione a 633 nm). Gli spettri sono stati presi in seguito a raffreddamento a temperatura ambiente del campione. . . . .	123
8.4	A alto a sinistra gli spettri Raman confocale a 532 nm; a alto a destra gli spettri Raman confocale a 785 nm; in basso l'assegnazione dei picchi. . . . .	125
8.5	A sinistra la conducibilità elettrica di film (spessore circa 50 nm) di PEDOT:PSS prima (quadrati) e dopo (triangoli) il trattamento termico in azoto (simboli pieni) e in aria (simboli vuoti). A destra la conducibilità elettrica in funzione del tempo di film di PEDOT:PSS in seguito a trattamento termico a 200°C . Il pallino nero pieno indica l'istante in cui il campione raggiunge temperatura ambiente <sup>[2]</sup> . . . . .	126

8.6	Conducibilità elettrica di film di PEDOT:PSS con diverse percentuali di grafene. . . . .	127
8.7	Grafico di Arrhenius per la conducibilità elettrica di un film di PEDOT:PSS di spessore circa 65 nm nell'intervallo di temperatura 90 K – 235 K. La conducibilità elettrica è per hopping per $T \gtrsim 150$ K, è per variable range hopping per $T \lesssim 150$ K. . . . .	128
8.8	Coefficiente di Seebeck del PEDOT:PSS in funzione della temperatura media. I dati sono fisicamente significativi solo per $T < 350$ K. . . . .	129
8.9	Coefficiente di Seebeck del PEDOT:PSS in funzione della temperatura nell'intervallo di validità fisica. . . . .	130
8.10	Figura di merito adimensionale del PEDOT:PSS. Si osservi che l'efficienza termoelettrica del PEDOT:PSS precipita indefinitamente per temperature superiori a 500 K come conseguenza del degrado del materiale. . . . .	131
13.1	potenziale di un solido disordinato costruito aggiungendo un potenziale casuale alle buche di potenziale sostitutive degli atomi della struttura <sup>[2]</sup> . . .	149

# Ringraziamenti

Un sentito e profondo ringraziamento va alla Dott.ssa Paola Bruno per la fiducia e il supporto datomi durante lo svolgimento dell'intero progetto di tesi, e per le nozioni e la passione che è stata capace di trasmettermi. Sentiti ringraziamenti vanno anche al Dott. Mario Caironi per il supporto nella progettazione della parte elettronica, e al Professor Guglielmo Lanzani per avermi accolto nell'Istituto Italiano di Tecnologia (IIT). Ringrazio inoltre l'Ing. Nicola Martino per la progettazione del software Labview, e il Dott. Francesco Fumagalli e il Sig. Enrico Patti per l'aiuto nella realizzazione pratica della parte elettronica dello strumento oggetto di tesi.

Il ringraziamento più grande va sicuramente alla mia famiglia, la quale ha supportato economicamente ed emotivamente i miei studi, e mi ha cresciuto fino ad essere l'uomo che oggi sono. In particolare a mio padre, maestro di vita, senza il cui sostegno avrei probabilmente rinunciato a ciò di cui oggi so di non poter fare a meno, prendendo una strada più facile ma sicuramente intellettualmente meno appagante.

# Abstract

Energy harvesting is one of the most important challenges in the current century. Among other technologies, thermoelectric (TE) energy conversion, which uses heat to generate electricity, has very strong potential. At present an efficiency of 20% appears to be a holy grail in the international TE community. The strength of a TE material is given by its dimensionless figure of merit  $ZT = \frac{\sigma S^2}{\kappa} T$ , where  $S$ ,  $\sigma$ ,  $T$  and  $\kappa$  are the Seebeck coefficient, electrical conductivity, absolute temperature and thermal conductivity, respectively. The use of inorganic materials for TE applications is clearly dominant over the use of organic materials for these applications. Nevertheless, organic semiconductors often combine high Seebeck coefficients with low thermal conductivity, which makes them potentially very interesting for low cost heat-to-electricity conversion.

The goal of this diploma work was the building up of the experimental set-up needed to characterize the TE properties of organic materials and the thermoelectrically characterization of the PEDOT:PSS.

The first chapters deal with the theory behind the TE effects. A complete discussion based on two different approach is given: a statistical approach and a thermodynamic approach, the last based on the magnetohydrodynamic model applied to a single charged fluid. The next chapters are a general presentation of the TE properties and conductivity mechanism of organic conductors. Latter chapters are about the experiments and analysis of the results of the measurement of the Seebeck coefficient and the electrical conductivity as a function of annealing treatment of PEDOT:PSS. I also widely describe experimental apparatus and measurement method of the home-made system to measure TE properties. A multiwavelength Raman analysis is performed in order to correlate the transport properties observed to the structural ones. Moreover, the effect of post-deposition thermal treatment and the growth mechanisms of films are discussed.

During this thesis work I have directly performed the production of films by spin coating technique and the successive annealing treatments, the whole project and development of the home-made system for TE measurements and the measurement of electrical resistivity and Seebeck coefficient as a function of temperature. Raman measurements were performed by co-workers and I have analyzed the acquired spectra.

# Sommario

La conversione di energia per mezzo di dispositivi termoelettrici riveste un ruolo centrale in questo secolo. Allo stato attuale un'efficienza del 20% è il Santo Graal della comunità termoelettrica (TE) internazionale. L'efficienza di un materiale TE è determinata dalla figura di merito  $ZT = \frac{\sigma S^2}{\kappa} T$ , dove S è il coefficiente di Seebeck,  $\sigma$  la conducibilità elettrica,  $\kappa$  la conducibilità termica, e T la temperatura assoluta. Oggi i dispositivi TE sono realizzati con materiali inorganici. Tuttavia, molti semiconduttori organici presentano un coefficiente di Seebeck alto combinato a bassa conducibilità termica. Ciò fa di essi promettenti materiali a basso costo per la conversione di energia termica in elettricità.

Lo scopo di questo progetto di tesi è lo sviluppo di un set-up sperimentale per la misura delle proprietà termoelettriche dei materiali organici e la caratterizzazione TE del PEDOT:PSS.

Nei primi capitoli si presenta una completa trattazione teorica degli effetti TE, sia dal punto di vista statistico che da quello termodinamico mediante l'applicazione del modello magnetoidrodinamico a singolo fluido. Nei capitoli successivi si discutono in generale le proprietà TE e i meccanismi di conduzione elettrica dei semiconduttori organici. Infine, negli ultimi capitoli, si analizzano i risultati sperimentali delle misure del coefficiente di Seebeck e della conducibilità elettrica in funzione del trattamento termico del PEDOT:PSS. Inoltre, si descrive ampiamente l'apparato sperimentale realizzato per la misura del coefficiente di Seebeck e la tecnica di misura adottata. Si ricorre alla spettroscopia Raman a diverse lunghezze d'onda per correlare le proprietà di trasporto osservate con le proprietà strutturali dei materiali. Infine si discute gli effetti del trattamento termico post-deposizione e i meccanismi di deposizione dei film.

In questo progetto di tesi ho personalmente realizzato i film di materiale mediante spin coating, ho eseguito i diversi trattamenti termici, ho progettato e sviluppato il sistema per la misura del coefficiente di Seebeck in funzione della temperatura, e ho misurato il coefficiente di Seebeck e la conducibilità elettrica in funzione della temperatura del PEDOT:PSS. Le misure Raman sono state eseguite da collaboratori e io mi sono limitato all'analisi degli spettri acquisiti.

# Simbologia e nomenclatura

conduttore: si intende qualsiasi materiale in grado di condurre corrente. Onde evitare ambiguità, si specifica che un metallo è un conduttore, ma i termini “metallo” e “conduttore” non sono sinonimi;

$a$ : scalare;

$\mathbf{a}$ : vettore;

$\underline{a}$ : tensore di ordine 2;

$S_{AB} \left[ \frac{\mu V}{K} \right]$ : coefficiente Seebeck relativo della coppia di conduttori A e B;

$S_A \left[ \frac{\mu V}{K} \right]$ : coefficiente Seebeck assoluto del conduttore A;

$\pi_{AB} [V]$ : coefficiente Peltier relativo della coppia di conduttori A e B;

$\pi_A [V]$ : coefficiente Peltier assoluto del conduttore A;

$\tau_A \left[ \frac{J \cdot m}{K \cdot A} \right]$ : coefficiente Thomson del conduttore A;

$\sigma \left[ \frac{S}{m} \right]$ : conducibilità elettrica;

$\kappa \left[ \frac{W}{K \cdot m} \right]$ : conducibilità termica;

$\tau_c [s]$ : tempo di rilassamento medio, ovvero il tempo medio che intercorre tra due fenomeni di urto successivi;

$\bar{\mu}^{X(T)} [V]$ : potenziale elettrochimico della fase  $X$  alla temperatura  $T$ ;

$\mu^{X(T)} [V]$ : potenziale chimico della fase  $X$  alla temperatura  $T$ ;

$\phi [V]$ : potenziale elettrostatico;

$q [C]$ : portatore di carica elettrica definito con segno;

# Parte I

## Approccio teorico allo studio della termoelettricità

# Capitolo 1

## Introduzione

### 1.1 Breve storia della termoelettricità

La termoelettricità<sup>[7]</sup> è quella branca della fisica che riunisce e studia l'insieme dei fenomeni di conversione del calore in elettricità e viceversa che si verificano in tutti i materiali, relazionando il flusso di calore che vi transita alla corrente elettrica che li percorre. Se è vero che un po' tutti i materiali mostrano qualche proprietà termoelettrica, nella maggior parte dei casi si tratta di fenomeni trascurabili del tutto irrilevanti ai fini pratici. Sono invece pochi e ben determinati i cosiddetti *materiali termoelettrici*, quelli cioè che presentano effetti termoelettrici rilevanti e che per questo possono essere utilizzati concretamente per realizzare dispositivi che ne sfruttino i principi.

La data di nascita della termoelettricità viene oggi collocata al 10 febbraio 1794, quando Alessandro Volta rilevò il collegamento esistente fra calore ed elettricità osservando come, riscaldando le estremità di un arco metallico, si ottenesse una tensione elettrica destinata a scomparire con il loro raffreddamento. Alessandro Volta aveva già scoperto quello che poi è stato chiamato effetto Seebeck. L'Accademia Internazionale di Termoelettricità presieduta da Lukyan Anatychuk ha riconosciuto ufficialmente tale paternità il 14 luglio 2005 a Como, in occasione del convegno "La termoelettricità: da Alessandro Volta alle nanotecnologie", consegnando al sindaco della città lariana una targa celebrativa della scoperta (ora murata nel Tempio Voltiano di Como).

Nel corso del 1800 la termoelettricità ha assunto contorni sempre più definiti grazie alla scoperta dei suoi principali effetti, dovuti agli studi di Thomas Johann Seebeck, Jean Charles Athanase Peltier e William Thomson (Lord Kelvin). Nel 1821 il fisico estone T.J. Seebeck notò che in un circuito costituito da conduttori metallici o semiconduttori diversi (rame e bismuto) collegati fra loro, una differenza di temperatura generava una deviazione di un ago magnetico in prossimità del circuito. Seebeck interpretò le proprie osservazioni collegandole erroneamente al campo magnetico terrestre. Fu il fisico danese Hans Christian Ørsted a rendersi conto due anni dopo che il fenomeno aveva invece ori-



gine elettrica, decretando ufficialmente la scoperta di quello a noi oggi noto come effetto Seebeck. Nel 1834 J. C. A. Peltier osservò che una corrente elettrica che scorre in un conduttore costituito da due metalli diversi genera una differenza di temperatura che non può essere ricondotta all'effetto Joule, scoprendo di fatto l'effetto Peltier (l'inverso dell'effetto Seebeck). Nel 1838 il fisico russo Heinrich Lenz dimostrò che quel calore era assorbito o liberato alla giunzione tra i due conduttori a seconda del verso di percorrenza della corrente. Nel 1851 infine, il fisico inglese William Thomson (Lord Kelvin) dimostrò che gli effetti Seebeck e Peltier sono strettamente correlati tra loro: un materiale sottoposto a un gradiente termico e percorso da una corrente elettrica scambia calore con l'ambiente esterno e, reciprocamente, un materiale sottoposto a un gradiente termico e percorso da un flusso di calore genera una corrente elettrica. La differenza fondamentale tra gli effetti Seebeck e Peltier considerati separatamente e l'effetto Thomson è che quest'ultimo si manifesta in un singolo materiale (effetto termoelettrico "omogeneo") e quindi non necessita di giunzioni per essere rilevato.

Più di recente, in particolare nel ventennio 1950-1970, sono stati scoperti numerosi materiali con proprietà termoelettriche piuttosto interessanti. È il caso ad esempio del tellururo di bismuto ( $Bi_2Te_3$ ), impiegato nelle celle di Peltier in commercio (piastrine refrigeranti), o delle leghe di silicio e germanio ( $SiGe$ ) utilizzate per l'alimentazione delle sonde spaziali nei generatori termoelettrici a radioisotopi. Tuttavia il loro scarso rendimento energetico e gli alti costi dei sistemi di conversione termoelettrica ne hanno limitato l'impiego a ristrette nicchie di mercato, anche se i nuovi progressi tecnologici unitamente alla crescita dei costi dell'energia e a una maggiore sensibilità per le esigenze ambientali, stanno sollecitando importanti ricerche scientifiche in questo campo.

## 1.2 Stato dell'arte della ricerca sui materiali termoelettrici organici

Di fronte alla continua crescita del costo del petrolio e all'inevitabile esaurimento delle scorte di energia non rinnovabile previsto in un futuro non troppo remoto, negli ultimi anni la ricerca si è focalizzata sulle fonti di energia rinnovabile e sul miglioramento dell'efficienza dei processi coinvolti nei dispositivi dedicati alla conversione di energia. La termoelettricità è un fenomeno fisico che opportunamente ingegnerizzato consente di recuperare parte dell'energia dissipata sotto forma di calore convertendola in corrente elettrica. I primi dispositivi che sfruttavano tali proprietà erano realizzati interamente con materiale inorganico metallico. Successivamente sono stati introdotti dispositivi basati su giunzioni p-n. Questi, oggi, raggiungono un'efficienza del 5-10% e costituiscono la totalità del mercato. Si tratta di dispositivi costosi a causa dell'elevato costo dei materiali di partenza, della bassa scala di produzione e delle tecniche coinvolte nel processo realizzati-

vo. L'efficienza termoelettrica di un materiale si misura attraverso la sua figura di merito adimensionale  $ZT = (\sigma S^2 T)/\kappa$ , dove  $\sigma$  è la conducibilità elettrica,  $S$  è il coefficiente Seebeck (la caduta di tensione ai capi del campione per effetto del gradiente di temperatura applicato ai suoi estremi),  $T$  la temperatura, e  $\kappa$  la conducibilità termica. Dunque un termoelettrico ad alta efficienza dovrebbe condurre corrente come un metallo ed isolare termicamente come un vetro. Alcuni materiali inorganici sono caratterizzati da un'alta conducibilità elettrica, ma da un'altrettanto alta conducibilità termica. In generale conducibilità termica ed elettrica dipendono entrambe dall'ordinamento cristallino, quindi l'aumento di una delle due implica un aumento anche della seconda. Negli ultimi anni si è riuscito a disaccoppiare le due proprietà nanostrutturando e/o confinando quanticamente i materiali, permettendo così di raggiungere efficienze poco inferiori al 20% ( $ZT > 2$ )<sup>[1]</sup>. Per contro le architetture così realizzate hanno innalzando i costi di produzione, creando uno sbarramento all'immissione sul mercato di larga scala. A ciò si aggiunge il fatto che i migliori termoelettrici sono a base di (semi)metalli (quali ad esempio Bismuto e Tellurio), che appartengono alla categoria dei metalli pesanti e quindi costituiscono un serio problema ecologico .

L'interesse nello sviluppo di dispositivi economici, fatti di materiali facilmente reperibili e/o realizzabili, leggeri e tali da poter essere impiegati per le più svariate applicazioni, ha spinto la ricerca verso dispositivi basati su materiale organico. Alcuni materiali organici polimerici possiedono ottime proprietà termoelettriche. Si tratta di materiali disordinati, ove non esiste una struttura cristallina. Ciò fa sì che il principale fenomeno responsabile del trasporto di energia termica nei cristalli, ovvero il pacchetto di fononi, rimanga localizzato sulle singole molecole, riducendo drasticamente la conducibilità termica. E' altrettanto vero che la conducibilità elettrica è decisamente inferiore rispetto ai concorrenti cristallini e che, seppur sia possibile aumentare la conducibilità elettrica dopando il materiale, il doping causa una diminuzione della distanza tra il livello di Fermi e il livello del trasporto e quindi una diminuzione del coefficiente di Seebeck, strettamente legato a questa proprietà. Nonostante ciò allo stato attuale si dispone di risultati<sup>[3]</sup> che fanno del campo un'interessante area di ricerca: è stato dimostrato che i polimeri organici conduttivi sono caratterizzati da una conducibilità termica pari a  $0,05 - 0,6 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}(@300\text{K})$ , ovvero oltre un ordine di grandezza inferiore rispetto ai materiali termoelettrici cristallini inorganici quali  $\text{Bi}_2\text{TE}_3$  e  $\text{PbSe}$  ma a differenza di questi mostrano dei coefficienti di Seebeck piuttosto elevati. Tra i polimeri più studiati si individua il poliacetilene (PA), che in condizioni di forte drogaggio, raggiunge coefficienti di Seebeck nell'intervallo  $8 - 22 \mu\text{V/K}$ , e la sua conducibilità elettrica raggiunge anche i  $92 - 100 \text{ S/cm}$ . Un coefficiente di Seebeck straordinariamente più alto ( $S = 1077 \mu\text{V/K}$ ) è stato raggiunto da Park et al.<sup>[4]</sup> per PA drogato  $\text{MoCl}_5$ , ovviamente a discapito della conducibilità che scende a  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ . Il PEDOT:PSS (Poly(3,4-etilenediossitiotofene)(polistirene sulfonato)) si è rivelato un interessante materiale termoelettrico: si presenta in soluzione acquosa e la sua struttura in

sample	$\sigma$ S/cm		S $\mu\text{V/K}$		$S^2 \cdot \sigma$ $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$		$\mu$ $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	reference
	310 K	300 K	310 K	300 K	310 K	300 K	310 K	
PEDOT Nanowires								
Height x Width								
48 nm x 582 nm	40.5	39.6	-38	-33	$5.8 \times 10^{-6}$	$4.3 \times 10^{-6}$	9.4	this work
80 nm x 440 nm	12.0	11.7	-85	-80	$8.7 \times 10^{-6}$	$8.4 \times 10^{-6}$	11.4	"
90 nm x 205 nm	7.9	7.6	-122	-69	$1.2 \times 10^{-5}$	$3.6 \times 10^{-6}$	12.5	"
60 nm x 340 nm	6.9	6.6	-42	-38	$1.2 \times 10^{-6}$	$9.6 \times 10^{-7}$	2.0	"
66 nm x 568 nm			-70	-76				"
40 nm x 245 nm			-80	-78				"
40 nm x 251 nm			-35	-40				"
40 nm x 258 nm			-91	-73				"
60 nm x 157 nm			-104	-75				"
75 nm x 172 nm			-44	-39				"
mean values	16.8	16.4	-74	-62	$9.2 \times 10^{-6}$	$6.3 \times 10^{-6}$	$9 \pm 5$	"
PEDOT Films								
Height x Width								
30 nm x 1.5 mm	18.3	17.9	-34	-33	$2.1 \times 10^{-6}$	$2.0 \times 10^{-6}$	2.4	this work
150 nm x 180 $\mu\text{m}$	13.2	13.0	-57	-47	$4.4 \times 10^{-6}$	$2.9 \times 10^{-6}$	4.2	"
45 nm x 1.5 mm	9.7	9.3	-55	-57	$2.9 \times 10^{-6}$	$3.0 \times 10^{-6}$	3.8	"
170 nm x 312 $\mu\text{m}$	3.2	3.1	-44	-39	$6.3 \times 10^{-7}$	$4.7 \times 10^{-7}$	0.54	"
mean values	11.1	10.9	-48	-44	$2.6 \times 10^{-6}$	$2.1 \times 10^{-6}$	$3 \pm 2$	"
Literature Values (all data 300 K)								
PA iodine doped thickness, $t = 300 \text{ nm}$	$3 \times 10^4$ to $5 \times 10^4$		15-20		$1.2 \times 10^{-3}$ to $1.5 \times 10^{-3}$			7
PA metal- Cl <sub>5</sub> doped	$0.15-1.1 \times 10^4$		11-1077		$1.2 \times 10^{-7}$ to $1.5 \times 10^{-3}$			8
PA FeCl <sub>3</sub> or I doped $t = 9 - 35 \mu\text{m}$	$92-1 \times 10^4$		9-22		$6.2 \times 10^{-7}$ to $8.3 \times 10^{-5}$			6
polyaniline in PETG or PMMA	0.13-30		3-9		$6.4 \times 10^{-11}$ to $2.2 \times 10^{-7}$			11
polypyrrole films $t = 40 - 100 \mu\text{m}$	26		7		$1.7 \times 10^{-7}$			10
doped poly(alkylthiophene) $t = 1.75 - 3 \mu\text{m}$	0.00002-0.0013		200-700		$1.0 \times 10^{-10}$ to $8.8 \times 10^{-9}$			14
polythiophene films $t = \text{sub } 20 \mu\text{m}$	0.00005-3		20-10 000		$5.0 \times 10^{-8}$ to $1.0 \times 10^{-5}$			12
polycarbazole and derivatives	0.00027-0.29		4.9-127		$5.0 \times 10^{-10}$ to $1.5 \times 10^{-7}$			13
PEDOT/PSS DMSO-treated	0.06-220		12-888		$1.6 \times 10^{-9}$ to $4.8 \times 10^{-6}$		0.49-2.11	17
PEDOT/PSS pellets DMSO-treated	9-54		12-15		$2.0 \times 10^{-7}$ to $8.3 \times 10^{-7}$			16
PEDOT/PSS films $t = 10 - 30 \mu\text{m}$	0.80-80		9-12		$1.2 \times 10^{-8}$ to $8.0 \times 10^{-7}$			15
PEDOT/PSS:carbon nanotube composite films; $t = 0.07 - 13 \text{ mm}$	0.20-0.40		10000-40000		$1.0 \times 10^{-6}$ to $2.5 \times 10^{-5}$			18

**Fig. 1.1.** Risultati sperimentali di conducibilità elettrica  $\sigma$ , coefficiente Seebeck  $S$ , e stima della figura di merito  $\sigma S^2$ , per nanotubi e film sottili di PEDOT:PSS a confronto con i valori in letteratura di PEDOT:PSS e di altri materiali organici polimerici conduttivi<sup>[3]</sup>.

film sottile è caratterizzata da  $S = 12 - 16 \mu\text{V/K}$  e  $\sigma \leq 60 \text{ S/cm}(@300\text{K})$ . Anche in questo caso Seebeck e conducibilità si comportano in maniera inversa all'aumentare del drogaggio: Chang et al.<sup>[5]</sup> hanno depositato strutture di PEDOT:PSS raggiungendo valori di Seebeck fino a  $S = 888 \mu\text{V/K}$  a svantaggio di una conducibilità che scende nettamente fino a  $\sigma = 0,06 \text{ S/cm}$ . Interessante il tentativo di disaccoppiamento di questi parametri ottenuto da Kim et al.<sup>[6]</sup> attraverso una strategia che vede il PEDOT:PSS in combinazione con i nanotubi di carbonio. Film sottili con una miscela in rapporto 1:1 in peso rivelano una conducibilità fino a  $400 \text{ S/cm}$  pur mantenendo Seebeck elevati ( $41 \mu\text{V/K}(@300\text{K})$ ).

Buona parte della ricerca odierna è concentrata sullo studio del PEDOT immerso in diverse matrici organiche. Si osserva infatti che elemento determinante delle proprietà termoelettriche dei materiali organici è proprio la matrice in cui è immerso, nonché il solvente (generalmente acqua). Nel presente testo si dimostra proprio come il processo di annealing favorisce l'evaporazione del solvente e aumenta la conducibilità elettrica del materiale. Recentemente il lavoro di Crispin et al.<sup>[2]</sup> ha ottenuto un valore di  $ZT = 0,25$  per il PEDOT:Tos (Poly(etilediossitiotofene-tosilato)). Seppur nettamente inferiore a quello tipico dei materiali inorganici, trattandosi di una ricerca ancora agli albori, è da considerarsi un ottimo inizio. Se a ciò si aggiungono i bassi costi realizzativi, la disponibilità/facile realizzabilità dei materiali organici polimerici e la loro eco compatibilità, non si può che convenire che si tratti di una promettente area di ricerca.

### 1.3 Bibliografia

- [1]. G. J. Snyder, M. Christensen, E. Nishibori, T. Caillat, B. Brummerstedt Iversen, Disordered zinc in  $Zn_4Sb_3$  with phonon-glass and electron-crystal thermoelectric properties, *Nature Materials*, Vol. 3, pag. 458, 2004;
- [2]. O. Bubnova, Z. Ullah Khan, A. Malti, S. Braun, M. Fahlman, M. Berggren, X. Crispin, Optimization of the thermoelectric figure of merit in the conducting polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene), *Nature Materials*, Vol. 10, pag. 429, 2011;
- [3]. David K. Taggart, Yongan Yang, Sheng-Chin Kung, Theresa M. McIntire, and Reginald M. Penner, Enhanced Thermoelectric Metrics in Ultra-long Electrodeposited PEDOT Nanowires, American Chemical Society, *Nano Letters*;
- [4]. Y. Park, Synth. Met, Structure and morphology: relation to thermopower properties of conductive polymers, Vol. 45, pag. 173, 1991;
- [5]. Chang K.-C, Jeng M.-S, Yang C.-C, Chou Y.-W, Wu S.-K, Thomas M. A, Peng Y.-C. J, Enhanced Thermoelectric Metrics in Ultra-long Electrodeposited PEDOT Nanowires, *Electron. Mater.*, Vol. 38, pag. 1182, 2009;

- [6]. Kim D, Kim Y, Choi K, Grunlan J. C, Yu C, ACS Nano, Improved Thermoelectric Behavior of Nanotube-Filled Polymer Composites with Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Poly(styrenesulfonate), ACS Nano, Vol. 4, pag. 513 , 2010;
- [7]. <http://it.wikipedia.org/wiki/Termoelettricit%C3%A0>

## Capitolo 2

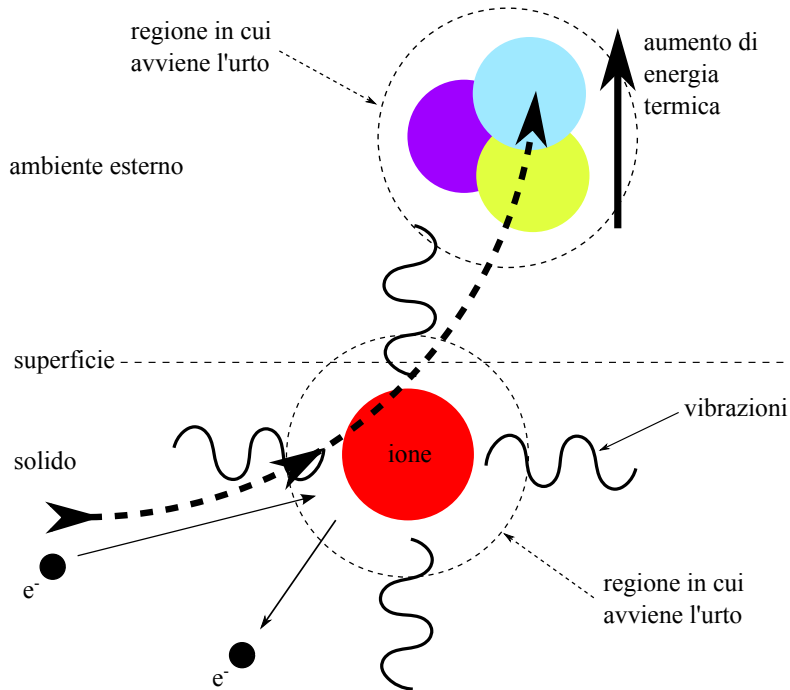
# Trattazione fisica degli effetti termoelettrici

Prima di avventurarsi in trattazioni matematiche molto complesse, è bene comprendere quali siano le cause fisiche che danno origine ai fenomeni termoelettrici. Se si vuole ingegnerizzare la termoelettricità è indispensabile capire a fondo i meccanismi fisici che ne determinano le proprietà. Nel presente capitolo si cercherà di fornire un quadro generale con l'intento di spiegare i principi della termoelettricità a livello subatomico, piuttosto che affrontarne direttamente gli aspetti sperimentali e quantitativi. L'obiettivo è consolidare aspetti fisici che in letteratura vengono descritti solo con un approccio puramente matematico e/o fenomenologico.

### 2.1 Effetto Joule

L'esperienza comune rivela che un conduttore percorso da corrente si scalda liberando calore nell'ambiente circostante. Questo fenomeno è sfruttato in molti elettrodomestici quali asciugacapelli, forni elettrici ecc. In altri casi, il riscaldamento dei conduttori è un effetto che “disturba” il corretto funzionamento dei circuiti (si pensi alla microelettronica). Dal punto di vista subatomico, la corrente è determinata dal moto degli elettroni appartenenti alle shell più esterne degli atomi, per i quali è sufficiente una piccola forza esterna per essere “liberati” dall'atomo di appartenenza vincendo l'attrazione coulombiana. Gli elettroni così estratti diventano portatori delocalizzati di carica elettrica. Quanto questi siano delocalizzati dipende poi dal tipo di conduttore in oggetto. Il riscaldamento del conduttore è dovuto al trasferimento di energia che interessa gli elettroni e gli ioni quando i primi urtano con i secondi. Per urto qui si intende ovviamente un fenomeno di scattering inelastico, ovvero un processo per cui oltre ad osservare (forte) deflessione della traiettoria dei portatori (poco massivi rispetto alle cariche localizzate), si misura aumento/riduzione dell'energia del portatore. La perdita di energia è più probabile del processo opposto,

e l'energia persa ad esso associata viene immagazzinata in energia (termica) degli ioni. In meccanica quantistica si dice che l'urto provoca l'attivazione di fononi (nei cristalli), di vibrazioni (nei solidi molecolari). L'accoppiamento di questi con l'ambiente esterno è responsabile della diffusione del calore: gli ioni alla superficie, vibrando, urtano con le molecole di aria trasferendo loro parte dell'energia che possiedono. Il risultato è dunque un aumento dell'energia termica delle molecole dell'ambiente esterno. L'esperienza mo-



**Fig. 2.1.** Effetto Joule. La freccia tratteggiata nera spessa indica il percorso lungo il quale avviene il trasferimento di energia: dall'elettrone che urta con lo ione e dallo ione che vibra alla molecola esterna al solido prossima alla superficie. I cerchi tratteggiati indicano ipotetiche regioni in cui avvengono i fenomeni di scattering inelastico.

stra che la potenza  $P$  dissipata per effetto Joule da un conduttore percorso da corrente è proporzionale alla tensione applicata  $V$  e alla corrente  $I$  che lo percorre secondo la

$$P = VI \quad (2.1)$$

che per un resistore caratterizzato da resistenza  $R$ , ricorrendo alla legge di Ohm, si riduce alla

$$P = RI^2 = \frac{V^2}{R} \quad (2.2)$$

Dunque il calore  $\delta Q$  ceduto all'ambiente in un tempo  $\delta t$  risulta

$$\delta Q = RI^2 \delta t = \frac{V^2}{R} \delta t \quad (2.3)$$

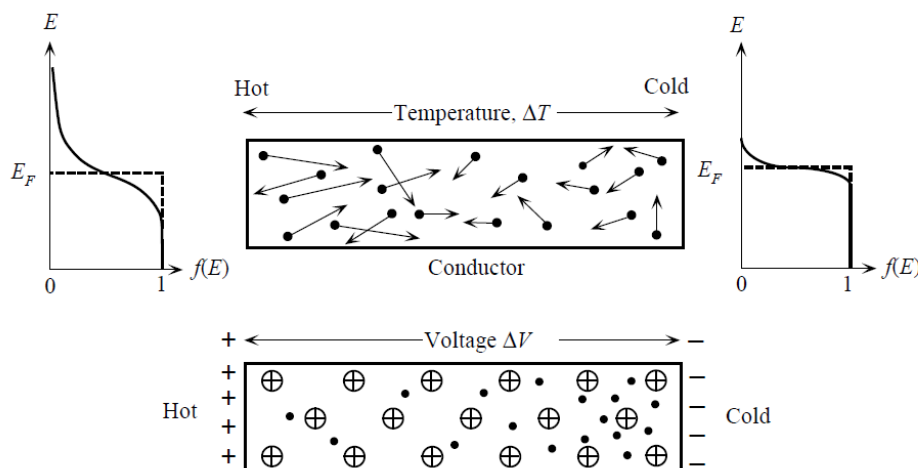
## 2.2 Effetto Seebeck

Il numero di portatori di carica liberi in un metallo all'equilibrio termodinamico cresce con la temperatura secondo la statistica di Fermi Dirac. Pertanto un campione soggetto ad un gradiente di temperatura sviluppa inevitabilmente un gradiente di concentrazione di portatori e quindi, in ultima analisi, una corrente di diffusione. Se il campione è isolato questa corrente da luogo ad un accumulo di carica opposta alle due estremità e quindi ad un campo elettrico crescente che si oppone alla diffusione di ulteriori cariche. Il sistema raggiunge l'equilibrio quando il campo elettrico induce una corrente di drift di pari intensità ed opposta a quella di diffusione. Poiché ad un campo elettrico è associato un potenziale elettrostatico secondo la

$$\mathbf{E} = -\nabla V \quad (2.4)$$

ad equilibrio raggiunto si osserva una tensione ai capi del campione che è funzione del gradiente di temperatura indotto. Sperimentalmente si esprime il coefficiente di Seebeck nel modo seguente

$$S = \frac{\mathbf{E}}{\nabla T} = -\frac{\nabla V}{\nabla T} = -\frac{dV}{dT} \quad (2.5)$$



**Fig. 2.2.** Effetto di un gradiente di temperatura su un campione metallico isolato. Solo gli elettroni nell'intorno del livello di Fermi partecipano alla corrente di diffusione.

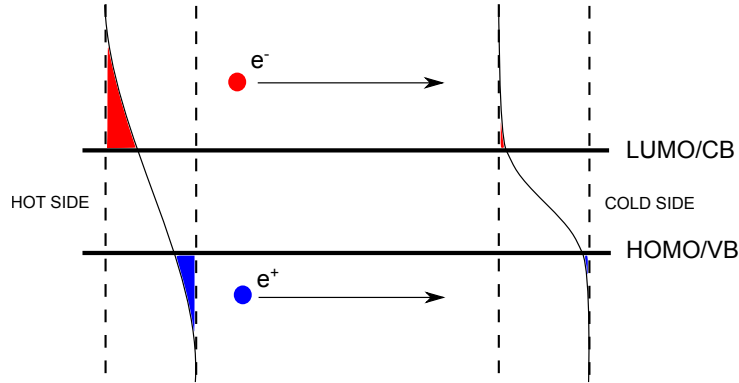
Il fenomeno si presenta in forma analoga nei semiconduttori organici e inorganici. L'unica differenza risiede nella definizione dei quasi livelli di Fermi in banda di conduzione e di valenza e dei corrispondenti (quasi) equilibri termodinamici intrabanda. La corrente di diffusione è la somma della corrente di buche ed elettroni. Poiché le correnti di diffusione di buche ed elettroni sono parallele in modulo, i campi da esse generati tendono a cancellarsi.



Ad equilibrio raggiunto dall'elettrostatica vale la seguente

$$\mathbf{E}_{el} + \mathbf{E}_{buche} = \mathbf{E} = -\nabla V \quad (2.6)$$

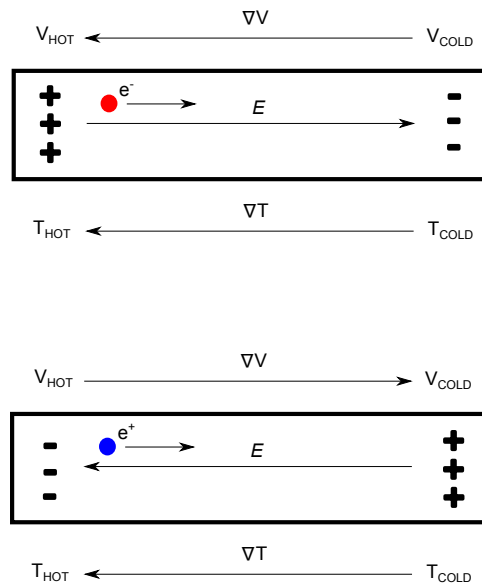
E' evidente che un materiale caratterizzato da un alto coefficiente di Seebeck deve pos-



**Fig. 2.3.** Corrente di diffusione in un campione isolato soggetto ad un gradiente termico. In rosso la statistica di Fermi Dirac relativa agli elettroni, in blu quella (complementare) relativa alle buche.

sedere una densità di portatori maggioritari di tipo n o p, altrimenti i campi generati finirebbero per annullarsi l'un l'altro (si veda Fig. 2.4).

Risulta dunque possibile generalizzare la trattazione per un qualsiasi conduttore caratterizzato da portatori positivi e/o negativi, affermando che il segno del coefficiente Seebeck dipende strettamente dal tipo di portatori maggioritari: è positivo per portatori maggioritari p, è negativo per portatori maggioritari di tipo n. E' evidente che per poter



**Fig. 2.4.** Con riferimento al verso relativo dei gradienti di tensione e temperatura, campioni drogati n presentano un coefficiente Seebeck negativo; campioni drogati p hanno invece un coefficiente Seebeck positivo.

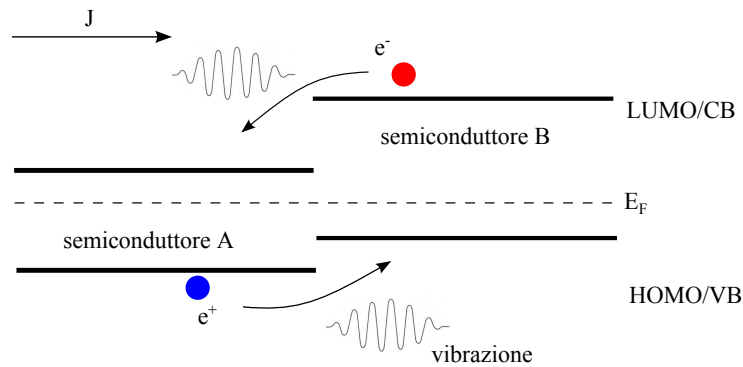
sfruttare l'effetto Seebeck generando una tensione di pratico utilizzo si deve necessariamente ricorrere a due conduttori saldati insieme. Un unico conduttore sarebbe soggetto ad un gradiente termico locale, ma la differenza di temperatura tra i suoi estremi sarebbe nulla; quindi si svilupperebbero delle f.e.m. solo localmente, e queste si sommerebbero a dare una f.e.m. termoelettrica globalmente nulla.

## 2.3 Effetto Peltier

Quando una corrente attraversa un circuito chiuso costituito da due conduttori diversi si osserva un fenomeno singolare che consiste nell'emissione di calore ad una giunzione e l'assorbimento di calore all'altra. Invertendo il verso di percorrenza della corrente si inverte anche il comportamento alle due giunzioni. E' un fenomeno indipendente dall'effetto Joule, il quale avviene sempre nello stesso modo e prescinde dal verso di circolazione della corrente.

L'origine fisica dell'effetto Peltier è da ricercarsi nella discontinuità di conducibilità termica alla giunzione tra i due conduttori. Si ricordi che gli elettroni (buche) sono responsabili del trasporto di una, seppur piccola, quantità di energia termica. Con riferimento a semiconduttori e a quanto mostrato in Fig. 2.5, ove la corrente scorre dal semiconduttore di tipo n a quello di tipo p, la discontinuità dei livelli energetici fa sì che gli elettroni caldi, nell'attraversamento della giunzione, rilassino (termalizzino) a energie inferiori trasformando l'energia cinetica in eccesso in energia termica (attivazione di fononi) che viene rilasciata all'ambiente; lo stesso dicasi per le buche che termalizzano su livelli ad energia più alta. Se si inverte il senso di circolazione della corrente cambia anche il fenomeno termico alla giunzione: dall'emissione di calore si passa all'assorbimento. Questo è un processo antintuitivo e non si riesce a spiegare all'infuori del regime quantistico. E' possibile solo darne una giustificazione basata su pure considerazioni termodinamiche, limitandosi a commentare che trattandosi di un processo quantistico vige la regola della reversibilità: la meccanica quantistica, così come quella classica e quella relativistica, è una scienza che descrive solo processi reversibili. Ciò consente di concludere che non è necessario interrogarsi sull'origine del fenomeno di assorbimento; esso è possibile (per la reversibilità del processo) essendo l'opposto di quello di emissione di calore e indispensabile per la termodinamica, quindi avviene. Qui la termodinamica fa da condizioni al contorno per la conservazione di quantità quali l'energia. Nel dettaglio, imponendo che la densità di corrente sia costante lungo tutto il circuito, la conservazione dell'energia termica richiede il rilascio/assorbimento di calore alle giunzioni poiché i conduttori sono caratterizzati da conducibilità termiche differenti. Quando la corrente fluisce dal semiconduttore di tipo n a quello di tipo p, il rilassamento termico dei portatori causa l'attivazione di vibrazioni e dunque energia termica che viene ceduta all'ambiente; quando la corrente fluisce in senso opposto, affinché i portatori riescano a risalire la barriera dovuta alla curvatura delle

bande (cosa che devono fare perché la densità di corrente è costante essendo imposta da una tensione esterna), è necessario che sottraggano energia termica alle vibrazioni e la convertano in energia cinetica. Poiché il mezzo è a contatto termico con l'ambiente, il sistema termalizza con l'ambiente circostante: se l'ambiente esterno è esteso il sistema è a bagno termico e non si avvertono fluttuazioni di temperatura; se l'ambiente esterno è confinato (es. un piccolo recipiente isolato termicamente), si può sfruttare il principio per sottrarre calore e dunque abbassarne la temperatura.



**Fig. 2.5.** Effetto Peltier ad una giunzione tra due semiconduttori diversi (per semplicità non si è rappresentata la curvatura delle bande).  $J$  è la densità di corrente.

Il fenomeno nei metalli è analogo a patto di considerare che la corrente è determinata dai soli portatori prossimi al livello di Fermi. Quando due metalli vengono saldati, a patto di supporre che la giunzione sia perfettamente ohmica, i livelli di Fermi si allineano, ovvero i livelli energetici diventano comuni ai due materiali. Il livello di vuoto risulta invece piegato. Poiché l'energia di riferimento è il livello di vuoto, ed essendo il livello di vuoto diverso nei due metalli, all'atto pratico gli elettroni al livello di Fermi possiedono una energia diversa nei due metalli (ciò deriva dal superamento del campo elettrico definito intrinsecamente nella curvatura del livello di vuoto). Quindi la barriera di potenziale sperimentata nei metalli è determinata dal gradino che interessa il livello di vuoto. Essendo questo gradino molto piccolo, i metalli mostrano un effetto Peltier molto piccolo.

Il coefficiente di Peltier, analogamente al coefficiente di Seebeck, è determinabile sperimentalmente solo per una coppia di conduttori. È definito a partire dal calore scambiato alle giunzioni nel modo seguente

$$P = \frac{dQ}{dt} = \pi_{AB}I = (\pi_B - \pi_A)I = (\pi_B - \pi_A)\frac{dq}{dt} \quad (2.7)$$

dove  $P$  è la potenza scambiata con l'ambiente,  $I$  la corrente che scorre alla giunzione e  $\pi_{AB}$  il coefficiente di Peltier della coppia. Dunque il coefficiente di Peltier, che si esprime in Volt, rappresenta la quantità di calore trasportata da una singola carica (elettrone o buca). Se si inverte il verso di circolazione della corrente il segno del coefficiente di

Peltier della coppia considerata cambia. Per convenzione si assume positivo il coefficiente quando esso è accompagnato da assorbimento di calore. Tipici valori del coefficiente di Peltier per le coppie metalliche sono  $\pi_{Cu-Fe} = 4 \cdot 10^{-4}V$ ,  $\pi_{Bi-Sb} = 1,8 \cdot 10^{-2}V$ . In alcuni semiconduttori drogati si osserva  $\pi \gg 10^{-2}V$ .

## 2.4 Effetto Thomson

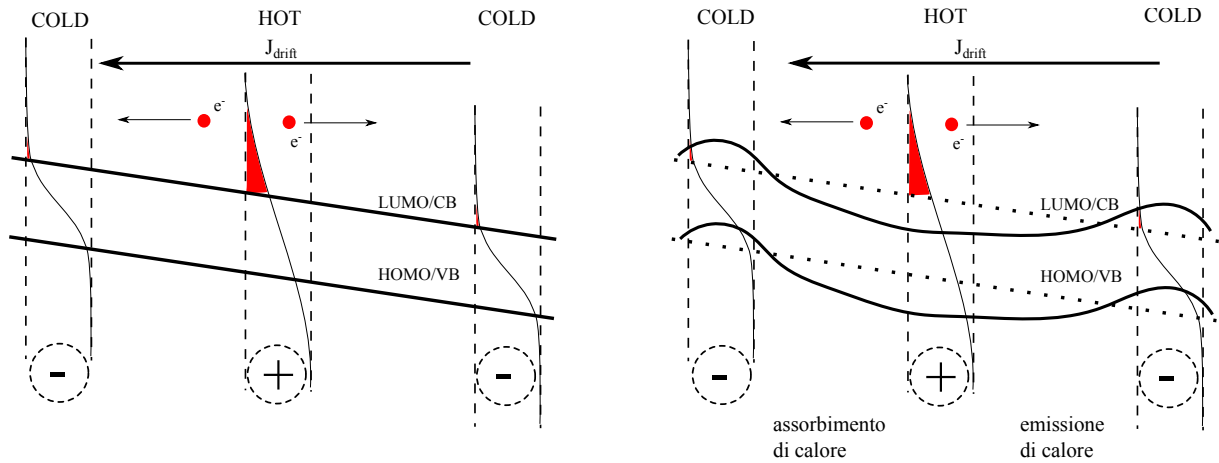
L'effetto Thomson è l'unico effetto termoelettrico osservabile in un conduttore omogeneo percorso da corrente: quando ad esso è applicato un gradiente termico si misura uno scambio di calore, supplementare a quello Joule, funzione del prodotto della corrente e del gradiente di temperatura secondo la

$$P = \frac{dQ}{dt} = RI^2 - \tau I \nabla T \quad (2.8)$$

dove  $P$  è la potenza scambiata,  $Q$  il calore che il conduttore cede all'ambiente esterno,  $R$  la resistenza del materiale,  $I$  la corrente e  $\tau(T, \text{materiale})$  è il coefficiente di Thomson. Si osservi che l'effetto Thomson può essere interpretato come un contributo (aggiuntivo) alla resistenza Joule del materiale. Si esprime in  $\frac{J \cdot m}{K \cdot A}$ . Il segno del coefficiente di Thomson è strettamente legato al segno dei portatori e alla tipologia di conduttore e assume valori positivi o negativi a seconda che ci si trovi di fronte a un semiconduttore di tipo p o n rispettivamente. Esistono inoltre metalli come il rame per i quali è positivo, altri invece, tra cui Fe, Bi, Pt, Co... , per cui è negativo. Sperimentalmente, in materiali caratterizzati da un coefficiente positivo si osserva assorbimento di calore quando la corrente scorre nella stessa direzione del gradiente di temperatura, emissione di calore quando invece la corrente scorre nella direzione opposta a quella del gradiente. I materiali con coefficiente negativo si comportano esattamente nel modo opposto.

L'origine fisica del fenomeno è molto complessa e la letteratura è carente di studi a livello subatomico. La maggior parte degli autori che trattano l'argomento preferiscono ricavare le espressioni che lo descrivono da un punto di vista termodinamico. Diversamente, in sede a questa tesi, si cerca di affrontare la descrizione dell'effetto Thomson facendo uso di nozioni di fisica statistica.

Il numero di portatori liberi è funzione della temperatura secondo la distribuzione di Fermi-Dirac. Dato un semiconduttore omogeneo oggetto di un gradiente di temperatura, la regione calda sarà caratterizzata da un maggior numero di portatori di carica, ovvero i portatori andranno ad occupare livelli energetici più alti. A ciò segue un gradiente locale di concentrazione che induce una corrente di diffusione verso le regioni fredde del conduttore (si noti che nei semiconduttori il gradiente che induce la diffusione è relativo ai soli portatori "attivi", ovvero, con riferimento agli elettroni, quelli già iniettati in banda di conduzione). Ipotizzando di poter considerare le correnti di drift e diffusione indipendenti,



**Fig. 2.6.** Effetto Thomson in semiconduttori n-type. Schema a bande di un solido a cui è applicata una f.e.m. esterna ed un gradiente di temperatura. In rosso i portatori maggioritari e le relative distribuzioni di Fermi-Dirac. A sinistra è mostrato il processo di diffusione, a destra la curvatura delle bande che segue alla formazione dei campi elettrici locali. I cerchi con segni positivo e negativo sono riferiti all'accumulo di carica localizzata e libera rispettivamente formatesi per diffusione.

queste si sommano vettorialmente.

$$\mathbf{J}_{drift} + \mathbf{J}_{diff} = \mathbf{J} \quad (2.9)$$

Si distingue ora tra materiali i cui portatori maggioritari sono negativi e quelli in cui invece sono positivi.

**n-type:** i portatori nella regione calda diffondono termicamente verso le regioni fredde lasciando una regione di carica localizzata positiva in corrispondenza della regione calda e determinando un eccesso di carica negativa libera nelle regioni fredde. Queste inducono un campo elettrico aggiuntivo alla f.e.m. esterna che si oppone al moto dei portatori di drift quando scorrono dalla regione calda a quella fredda, mentre ne favorisce il moto quando scorrono dalla regione fredda a quella calda. Poiché ad un campo elettrico è associato il gradiente di una funzione potenziale, a causa dei campi dovuti alla diffusione le bande risultano modificate e rivelano l'aspetto mostrato in Fig. 3.5. Le stesse considerazioni fatte per l'effetto Peltier si applicano al caso e consentono di giustificare il fenomeno.

**p-type:** il processo è concettualmente analogo al precedente, con la differenza che in questo caso i campi che si generano per effetto della diffusione sono opposti in segno, pertanto il comportamento finale risulterà esattamente invertito

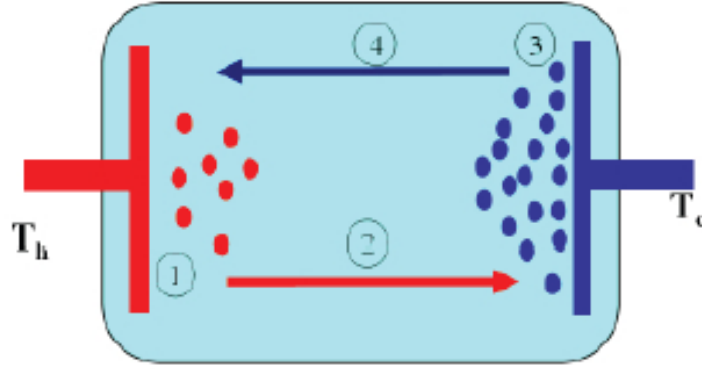
E' evidente dunque che l'effetto Thomson lega in qualche modo gli effetti Seebeck e Peltier, che quindi in un circuito chiuso percorso da corrente non risultano più essere fenomeni indipendenti. Questa complicata relazione verrà dimostrata nel prossimo capitolo.

## Capitolo 3

# Trattazione termodinamica dei fenomeni termoelettrici

I fenomeni termoelettrici derivano da condizioni di non equilibrio termodinamico e sono il frutto dell'interferenza tra i flussi di calore e quelli di corrente. Determinare le proprietà termoelettriche di un sistema costituito da un insieme di diverse fasi chimiche e caratterizzato da una determinata distribuzione di temperatura richiede la conoscenza del potenziale elettrochimico del sistema in tutti i suoi punti e nel suo intorno<sup>[1]</sup>. La soluzione si ottiene identificando delle precise relazioni lineari tra “quantità trasportate estensive” ed “enti trasportatori intensivi”, in cui, proprio per l'ipotesi di linearità, si escludono effetti che potrebbero derivare da una trattazione estesa ad ordini successivi. Occorre sottolineare fin da subito che, come è solito verificarsi in trattazioni termodinamiche, non è possibile condurre un'analisi quantitativa dei parametri di interesse, pertanto la discussione presentata in questa sede sarà una trattazione rigorosa di tipo qualitativo.

In questo capitolo si affronta lo studio delle proprietà termoelettriche della materia con un approccio termodinamico. Nel primo paragrafo si contestualizza il problema evidenziando l'analogia esistente tra un generatore termoelettrico ed un motore convenzionale, illustrando quindi i limiti di efficienza tipici di un generatore termoelettrico. La trattazione continua poi con una introduzione alla termodinamica dei processi irreversibili e con la determinazione dell'equazione di bilancio per l'entropia in forma locale. Segue poi un'analisi dettagliata del termine di sorgente dell'equazione di continuità e la costruzione delle equazioni fenomenologiche per lo studio della termoelettricità. Particolare attenzione è dedicata ai coefficienti delle equazioni fenomenologiche e alle relazioni di reciprocità di Onsager. Infine, partendo dalle equazioni fenomenologiche, si elabora una dimostrazione rigorosa dei principali effetti termoelettrici in assenza di campi magnetici e per mezzi isotropi, che porta ad esprimere i coefficienti di Seebeck, Peltier e Thomson in funzione dell'entropia trasportata per particella (grandezza che ricopre il ruolo di prima donna in tutta la termodinamica del non equilibrio). Dall'analisi delle espressioni per i coefficienti si ricavano quindi le relazioni di Kelvin che determinano i legami tra i coefficienti. Il



**Fig. 3.1.** Motore termoelettrico<sup>[6]</sup>.

capitolo si conclude con la determinazione dell'efficienza di conversione di un generico generatore termoelettrico e con la deduzione della figura di merito termoelettrica  $ZT$ , utile per definire le potenzialità termoelettriche di un dato materiale.

### 3.1 Il motore termoelettrico

Per un primo approccio alla termodinamica della termoelettricità è utile evidenziare la corrispondenza esistente tra un materiale termoelettrico e un motore classico<sup>[6]</sup>. In entrambi i sistemi l'entropia è trasportata da un fluido. Nel caso del sistema termoelettrico il fluido è un gas di elettroni di carica  $-e$ , detto gas di Fermi per la natura fermionica delle particelle. In prima approssimazione si può trattare il gas di Fermi come un gas perfetto. La correlazione tra il motore e il materiale termoelettrico è ottenuta correlando la pressione che mette in moto il gas molecolare con il potenziale elettrochimico caratteristico del gas di Fermi. Ovvero costruendo le seguenti analogie tra i parametri caratteristici dei due sistemi

$$\begin{array}{lll} \text{gas molecolare} & P & T \\ \text{gas di Fermi} & \mu_e(T, \mathbf{x}) & T \end{array}$$

dove  $\bar{\mu}_e = \mu_e - e\phi$  è il potenziale elettrochimico,  $\mu_e$  il potenziale chimico e  $\phi$  il potenziale elettrostatico,  $P$  la pressione, e  $T$  la temperatura. In Fig. 3.1 è mostrato uno schema concettuale di un generico motore termoelettrico. Si induce un gradiente di temperatura nella cella mantenendo un lato a temperatura  $T_c$  e l'altro a  $T_h > T_c$ . Dalla teoria cinetica dei gas è noto che si ottengono velocità medie maggiori e densità di particelle minori in corrispondenza del lato caldo, rispetto al lato freddo. Poiché la cella è elettricamente isolata, non si osserva passaggio netto di corrente elettrica. Al contrario si sperimenta un flusso di calore dal lato caldo a quello freddo. L'esistenza di un flusso di calore non nullo implica che il sistema si trova in uno stato di non equilibrio termodinamico. In sintesi, la temperatura induce un gradiente di concentrazione di particelle cariche, cui segue un

gradiente di potenziale elettrico (detto potenziale elettrochimico). Ecco allora spiegato l'accoppiamento tra il potenziale elettrochimico e il gradiente di temperatura. Si osservi inoltre che poiché il flusso di carica netto è nullo, i flussi da caldo a freddo e da freddo a caldo devono bilanciarsi perfettamente. Da ciò segue necessariamente l'accoppiamento tra flussi di calore e di corrente elettrica. Per quanto questo esempio sia molto semplice contiene tutti gli ingredienti della termoelettricità.

Nel caso ideale di ciclo reversibile e in assenza di produzione di entropia, il sistema si comporta come un ciclo di Carnot dove, con riferimento alla Fig. 3.1, i tratti 1 e 3 sono i rami isotermi, e i tratti 2 e 4 sono i rami adiabatici. Poiché il processo è irreversibile, esso è caratterizzato da produzione di entropia. Si può stimare la principale sorgente di entropia con i trasferimenti di calore non isotermi e con i trasferimenti non adiabatici di particelle dal lato caldo a quello freddo e viceversa. Nei tratti adiabatici l'entropia è creata per effetto delle collisioni tra particelle e per effetto delle interazioni tra particelle e fononi. Ovvero l'entropia è trasportata proprio dal gas di Fermi. Da qui l'entropia trasportata per particella ricopre un ruolo fondamentale in tutta la teoria della termoelettricità, e più in generale in tutta la termodinamica di non equilibrio.

## 3.2 Cenni di termodinamica di non equilibrio

La termodinamica di non equilibrio studia i sistemi termodinamici in funzione del tempo, le trasformazioni irreversibili e i sistemi aperti. In un sistema isolato o adiabatico, il secondo principio della termodinamica asserisce che l'entropia non può mai diminuire. In un sistema aperto, in cui quantità come calore, energia e massa possono fluire verso e dall'esterno, conviene separare l'entropia in due contributi: l'entropia caratteristica del sistema, che può solo aumentare in accordo con il secondo principio della termodinamica, e l'entropia dell'ambiente, che invece può anche diminuire. In un sistema aperto è quindi utile scrivere un'equazione in forma locale per il bilancio dell'entropia.<sup>[2]</sup> Tale equazione si fonda sulle ipotesi di *quasi equilibrio termodinamico* e di *equilibrio locale*, e presuppone la validità del secondo principio della termodinamica per piccole quantità di materia. L'ipotesi di equilibrio locale prevede di poter stabilire delle regioni di spazio sufficientemente piccole all'interno delle quali si possa supporre valida la termodinamica di equilibrio, ovvero all'interno delle quali le variabili termodinamiche usate per descrivere il sistema possano considerarsi costanti. Tali regioni di spazio devono essere ovviamente sufficientemente grandi affinché il rapporto  $\frac{\text{libero cammino medio particelle}}{\text{dimensione caratteristica della regione spaziale}} \ll 1$ . In questo lavoro di tesi si è scelto di non dimostrare la validità di questa condizione nel caso della termoelettricità.

L'equazione di continuità per l'entropia si ricava a partire dall'equazione di Gibbs per



l'energia<sup>[3]</sup>

$$Tds = du + pdv - \sum_{k=1}^n \mu_k dc_k \quad (3.1)$$

dove  $T$  è la temperatura,  $du$  è l'energia interna del sistema per unità di massa,  $p$  la pressione,  $v = \rho^{-1}$  il volume specifico,  $\mu_k$  il potenziale chimico della specie k-esima, e  $c_k = \frac{\rho_k}{\rho}$  la concentrazione della specie k-esima. Da ciò segue che l'entropia specifica dipende dalle variabili estensive  $u, v, c_k$ . Sotto ipotesi di equilibrio locale si può assumere che la (3.1) rimanga valida lungo la traiettoria del centro di massa. Allora

$$\frac{ds}{dt} = \frac{1}{T} \frac{du}{dt} + \frac{p}{T} \frac{dv}{dt} - \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \mu_k \frac{dc_k}{dt} \quad (3.2)$$

dove  $d/dt$  è la derivata convettiva (intesa come derivata totale rispetto al tempo di una grandezza fisica nell'ambito di una descrizione fluidodinamica). Dunque, note le equazioni di continuità per la massa e per l'energia interna specifiche, si può riscrivere l'equazione sull'evoluzione dell'entropia. Si può dimostrare che le equazioni di continuità per le grandezze specifiche possono essere formulate nel modo seguente

$$\rho \frac{dc_k}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_k + \sum_{j=1}^r \nu_{kj} Y_j \quad (3.3)$$

$$\frac{du}{dt} = \frac{dq}{dt} - p \frac{dv}{dt} - v \underline{\Pi} : \nabla \mathbf{v} + v \sum_k \mathbf{J}_k \cdot \mathbf{F}_k \quad (3.4)$$

dove la prima è l'equazione di continuità per la massa e la seconda per la densità di energia interna, ottenuta sottraendo all'equazione di continuità per l'energia totale quella di continuità per l'energia del moto ordinato,  $\mathbf{J}_k$  è il flusso di massa della specie k-esima,  $\nu_{kj} Y_j$  è il tasso di creazione/distruzione per unità di massa della specie k-esima per effetto delle reazioni chimiche che avvengono nel mezzo,  $dq$  è l'energia termica per unità di massa fornita/sottratta al sistema,  $\underline{\Pi}$  è il tensore delle pressioni, e  $\mathbf{F}_k$  è la forza per unità di massa esercitata sulla specie k-esima. Sostituendo le equazioni di continuità nella (3.2) e rielaborando il risultato si arriva alla seguente relazione per la continuità dell'entropia

$$\begin{aligned} \rho \frac{ds}{dt} &= -\nabla \cdot \left( \frac{\mathbf{J}_q - \sum_k \mu_k \mathbf{J}_k}{T} \right) - \frac{1}{T^2} \mathbf{J}_q \cdot \nabla T \\ &\quad - \frac{1}{T} \sum_k \mathbf{J}_k \cdot \left( T \nabla \frac{\mu_k}{T} - \mathbf{F}_k \right) - \frac{1}{T} \underline{\Pi} : \nabla \mathbf{v} - \frac{1}{T} \sum_{j=1}^r Y_j A_j \end{aligned} \quad (3.5)$$

L'equazione di continuità si presenta nella forma seguente

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_s + \xi \quad (3.6)$$

dove  $d/dt$  è la derivata convettiva,  $\rho = \sum_k \rho_k$  è la densità totale del volumetto, intesa come sommatoria estesa alle densità di tutte le  $k$  specie presenti nel sistema,  $s$  è l'entropia per unità di massa espressa in  $\frac{J}{K \cdot kg}$ ,  $\mathbf{J}_s = \mathbf{J}_{s,tot} - \rho s \mathbf{v}$  è il flusso di entropia al netto del termine convettivo ( $\mathbf{v} = \frac{1}{\rho} \sum_k \rho_k \mathbf{v}_k$  è la velocità del centro di massa) ed è espresso in  $\frac{J}{K \cdot s \cdot m^2}$ , e  $\xi$  è la sorgente di entropia, ossia la quantità di entropia prodotta nell'unità di volume associato all'unità di massa. Dal confronto tra la (3.5) e la (3.6) si determina il flusso di entropia per unità di tempo e il termine di sorgente di entropia

$$\mathbf{J}_s = \frac{1}{T} \left( \mathbf{J}_q - \sum_k \mu_k \mathbf{J}_k \right) \quad (3.7)$$

$$\begin{aligned} \xi = & -\frac{1}{T^2} \mathbf{J}_q \cdot \nabla T - \frac{1}{T} \sum_k \mathbf{J}_k \cdot \left( T \nabla \frac{\mu_k}{T} - \mathbf{F}_k \right) \\ & - \frac{1}{T} \underline{\Pi} : \nabla \mathbf{v} - \frac{1}{T} \sum_{j=1}^r Y_j A_j \end{aligned} \quad (3.8)$$

La distinzione tra il flusso e la sorgente di entropia è basata sull'osservazione che il termine di sorgente, oltre ad annullarsi all'equilibrio termodinamico, ovvero quando tutti i gradienti sono nulli, deve essere invariante per trasformazioni galileane, in quanto l'irreversibilità non può essere funzione del sistema di riferimento scelto. Si osservi che in un sistema aperto il flusso di entropia dipende dal flusso di energia termica  $\mathbf{J}_q$  e dal flusso di materia tramite la  $\sum_k \mu_k \mathbf{J}_k$ ; mentre la produzione di entropia è data da quattro contributi, dipendenti rispettivamente dalla conduzione di energia termica, dalla diffusione, dal flusso dovuto alla viscosità del mezzo, e dalle reazioni chimiche. Si osservi inoltre che il termine di sorgente si presenta nella forma di somma di prodotti  $\sum_i \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{X}_i \geq 0$  dove  $\mathbf{J}_i$  sono i flussi di quantità estensive e  $\mathbf{X}_i$  i gradienti di quantità intensive (temperatura, potenziale chimico, forze conservative, campo di velocità), a meno della forza esterna e del termine di creazione dovuto alle reazioni. Le  $\mathbf{X}_i$  sono dette forze termodinamiche del sistema.

### 3.3 Trattazione termodinamica dei fenomeni termoelettrici

Per una vasta classe di fenomeni e condizioni termodinamiche i flussi irreversibili sono descritti da relazioni fenomenologiche lineari. Tra di esse occorre menzionare nell'ambito di questa sede la legge di Fourier, la legge di Fick e la legge di Ohm. L'esperienza dimostra che questi fenomeni non sono indipendenti, bensì correlati: ad esempio la diffusione termica, ovvero il flusso di energia termica, dipende linearmente sia dal gradiente di concentrazione che dal gradiente di temperatura; lo stesso dicasi per la densità di corrente elettrica. Questo porta ad esprimere i flussi "termodinamici"  $\mathbf{J}$  come somma di prodotti

$\mathbf{J}_i = \sum_k L_{ik} X_k$ , dove i pedici indicano le componenti cartesiane di una rappresentazione tensoriale,  $L_{ik}$  sono detti coefficienti fenomenologici, e  $X_k$  forze termodinamiche, e dove le forze termodinamiche  $X_k$  sono proprio quelle che compaiono nel termine di sorgente di entropia. Lars Onsager, ricorrendo alla meccanica statistica e al principio di reversibilità temporale, ha dimostrato<sup>[3]</sup> che i coefficienti fenomenologici non sono indipendenti. Anzi, gli elementi non diagonali della matrice dei coefficienti sono tali per cui  $L_{ij} = L_{ji}$ . Sostituendo le equazioni fenomenologiche per i flussi termodinamici nella (3.8) si ricava un'equazione quadratica nelle forze termodinamiche. Poiché l'entropia del sistema può solo aumentare, affinché  $\xi \geq 0$  i coefficienti fenomenologici diagonali devono essere definiti positivi, o al limite non negativi. In questo modo si ottengono le relazioni di reciprocità con cui Lars Onsager ha ricevuto il premio Nobel per la chimica nel 1968, e che oggi alcuni autori ritengono essere la quarta legge della termodinamica. L'estensione del principio di Onsager alla termoelettricità trova applicazione nel determinare una relazione di reciprocità tra i coefficienti di Seebeck e di Peltier, da cui discendono il coefficiente di Thomson e le relazioni di Kelvin. Si osservi che è possibile ricavare teoricamente l'effetto Thomson anche senza ricorrere alle relazioni di reciprocità di Onsager, ma ciò richiede delle ipotesi sul sistema di carattere non fisico.

Per lo studio dei fenomeni termoelettrici, si supponga che il sistema sia caratterizzato da una sola specie di particelle cariche in moto per effetto di un campo elettrico costante  $\mathbf{E} = -\nabla\phi$ . Ovvero si trascuri il moto dettato da forze viscosse (no gradienti di pressione), si consideri una sola specie k e si supponga una forza esterna per unità di massa pari a  $\mathbf{F}_k = z_k \mathbf{E}$ , dove  $z_k$  è la carica per unità di massa della specie k-esima. Inoltre si supponga che nel mezzo non avvengano reazioni chimiche. Allora l'equazione di continuità per l'entropia si riduce alla seguente

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\nabla \cdot \left( \frac{\mathbf{J}_q - \mu_k \mathbf{J}_k}{T} \right) - \frac{1}{T^2} (\mathbf{J}_q - \mu_k \mathbf{J}_k) \cdot \nabla T - \frac{1}{T} \mathbf{J}_k \cdot \nabla \bar{\mu}_k \quad (3.9)$$

dove si è definito  $\bar{\mu}_k = \mu_k + z_k \phi$  potenziale elettrochimico della specie k. Allora

$$\sigma = -\frac{1}{T^2} (\mathbf{J}_q - \mu_k \mathbf{J}_k) \cdot \nabla T - \frac{1}{T} \mathbf{J}_k \cdot \nabla \bar{\mu}_k \quad (3.10)$$

che, tenendo conto della (3.7) può essere riscritta come

$$T\sigma = -\mathbf{J}_s \cdot \nabla T - \mathbf{J}_k \cdot \nabla \bar{\mu}_k \quad (3.11)$$

Ricorrendo alle relazioni di reciprocità di Onsager le equazioni fenomenologiche risultano allora

$$\begin{cases} \mathbf{J}_k &= -L_{kk} \frac{\nabla \bar{\mu}}{T} - L_{ks} \frac{\nabla T}{T} \\ \mathbf{J}_s &= -L_{sk} \frac{\nabla \bar{\mu}}{T} - L_{ss} \frac{\nabla T}{T} \end{cases} \quad (3.12)$$

dove  $L_{ks} = L_{sk}$ . Il flusso di entropia non è certo la quantità più adatta a descrivere i fenomeni fisici. E' possibile riformulare il problema osservando che il tasso di produzione di entropia non può dipendere dal particolare set di forze e flussi termodinamici scelti per descrivere il fenomeno, a patto ovviamente che sia possibile determinare una relazione fisicamente significativa che leghi i nuovi flussi ai vecchi. Allora, volendo riscrivere il sistema in funzione del flusso di energia termica  $\mathbf{J}_q$  e del flusso di particelle  $\mathbf{J}_k$ , deve valere la seguente relazione

$$-\mathbf{J}_s \cdot \frac{\nabla T}{T} - \mathbf{J}_k \cdot \frac{\nabla \bar{\mu}_k}{T} = \mathbf{J}_q \cdot \mathbf{X}_q + \mathbf{J}_k \cdot \mathbf{X}_k \quad (3.13)$$

Sostituendo l'espressione per  $\mathbf{J}_q$  e raccogliendo i termini in  $\mathbf{J}_k$  e  $\mathbf{J}_s$  si ottiene

$$\left( \frac{\nabla \bar{\mu}_k}{T} + \mathbf{X}_k + \mu_k \mathbf{X}_q \right) \cdot \mathbf{J}_k + \left( \frac{\nabla T}{T} + T \mathbf{X}_q \right) \cdot \mathbf{J}_s = 0 \quad (3.14)$$

che deve essere verificata per qualsiasi valore dei flussi. Dunque i termini tra parentesi devono annullarsi. Si ottiene così l'espressione per le forze termodinamiche associate ai nuovi flussi  $\mathbf{J}_k$  e  $\mathbf{J}_s$

$$\mathbf{X}_k = -\frac{\nabla \bar{\mu}_k}{T} + \frac{\bar{\mu}}{T^2} \nabla T \quad (3.15)$$

$$\mathbf{X}_q = -\frac{1}{T^2} \nabla T \quad (3.16)$$

Le nuove equazioni fenomenologiche si scrivono quindi nel modo seguente

$$\begin{cases} \mathbf{J}_k &= M_{kk} \mathbf{X}_k + M_{kq} \mathbf{X}_q = -M_{kk} \frac{\nabla \bar{\mu}_k}{T} - \frac{1}{T^2} (M_{kq} - \mu_k M_{kk}) \nabla T \\ \mathbf{J}_q &= M_{kq} \mathbf{X}_k + M_{qq} \mathbf{X}_q = -M_{kq} \frac{\nabla \bar{\mu}_k}{T} - \frac{1}{T^2} (M_{qq} - \mu_k M_{kq}) \nabla T \end{cases} \quad (3.17)$$

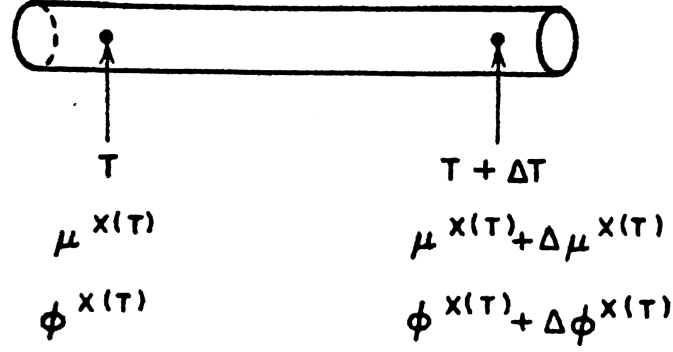
dove si è fatto uso della relazione di Onsager  $M_{kq} = M_{qk}$ , verificata sicuramente per via della (3.13). Dal confronto tra le (3.12) e le (3.17) deve necessariamente essere  $L_{kk} = M_{kk}$  e  $TL_{ks} = M_{kq} - \mu_k M_{kk}$ .

Se si considera un mezzo cilindrico percorso da corrente in assenza di gradienti di temperatura, dalle (3.12) e (3.17), si ricava

$$\left. \frac{\mathbf{J}_s}{\mathbf{J}_k} \right|_{\nabla T=0} = L_{ks}/L_{kk} = S^* \quad (3.18)$$

$$\left. \frac{\mathbf{J}_q}{\mathbf{J}_k} \right|_{\nabla T=0} = M_{kq}/M_{kk} = Q^* \quad (3.19)$$

dove  $S^*$  e  $Q^*$  sono rispettivamente l'entropia e l'energia termica trasportata per particella, in generale funzioni della temperatura e della specie chimica della fase. Le quantità trasportate per particella ricoprono un ruolo fondamentale nella termodinamica del non



**Fig. 3.2.** Barra cilindrica di una singola fase omogenea X a cui è applicato un gradiente di temperatura. Il mezzo è elettricamente isolato. Il gradiente di temperatura da origine ad un gradiente di potenziale elettrochimico.

equilibrio. Per questo conviene esprimere le equazioni per i flussi termodinamici  $\mathbf{J}_s$  e  $\mathbf{J}_q$  proprio in funzione dell'entropia e dell'energia termica per particella e del flusso di particelle  $\mathbf{J}_k$

$$\mathbf{J}_s = S^* \mathbf{J}_k + \frac{L_{ks}^2 - L_{kk} L_{ss}}{T L_{kk}} \nabla T \quad (3.20)$$

$$\mathbf{J}_q = Q^* \mathbf{J}_k + \frac{M_{kq}^2 - M_{kk} M_{qq}}{T^2 M_{kk}} \nabla T \quad (3.21)$$

OSSERVAZIONE: la teoria fin qui sviluppata è riferita a quantità estensive specifiche  $\frac{\text{quantità}}{\text{massa}}$ . È possibile riformulare l'intero problema esprimendo le quantità estensive per particella. In quest'ottica,  $\rho$  rappresenta il numero di particelle per unità di volume e  $\bar{\mu}_k = \mu_k + q_k \phi$  è l'energia potenziale elettrochimica per particella, dove  $q_k$  è la carica, definita con segno, della specie k-esima, e  $\mu_k$  è il potenziale chimico espresso in energia per particella. D'ora in poi, tutte le quantità estensive saranno espresse in questo modo.

### 3.4 Effetto Seebeck

In Fig. ?? è mostrato un conduttore cilindrico costituito da una singola fase X a cui è applicato un gradiente di temperatura.  $T$  è la temperatura dell'estremità sinistra del conduttore;  $T + \Delta T$  è la temperatura all'estremità destra. Sono anche indicati i corrispondenti potenziali chimici  $\mu^{X(T)}$  ed elettrici  $\phi^{X(T)}$ , dove il pedice  $k$  è stato ommesso per semplicità notazionale (si ricordi che si stanno considerando mezzi caratterizzati da un solo tipo di portatori). Poiché il conduttore è elettricamente isolato in esso non scorre corrente. Imponendo  $\mathbf{J}_k = 0$  nella (3.12) ed esplicitando il potenziale elettrochimico nelle sue componenti si ottiene

$$\nabla \bar{\mu}^{X(T)} = \nabla \mu^{X(T)} + q \nabla \phi^{X(T)} = -S_X^* \nabla T \quad (3.22)$$

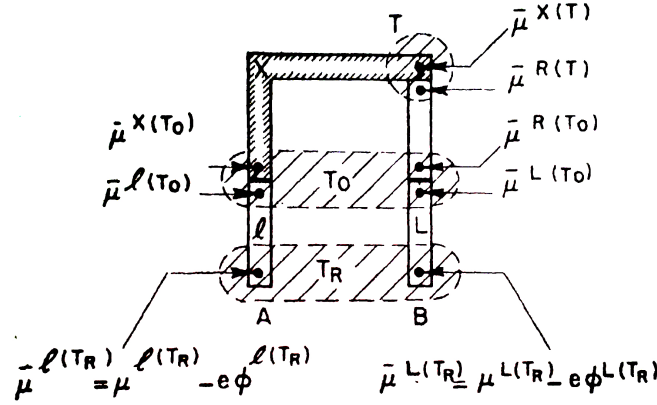


Fig. 3.3. Schema termodinamico di una termocoppia. I portatori sono elettroni<sup>[1]</sup>.

da cui

$$\nabla\phi^{X(T)} = -\frac{1}{q}\nabla\mu^{X(T)} - \frac{1}{q}S_X^*\nabla T \quad (3.23)$$

La variazione di potenziale elettrico in un tratto  $\Delta x$  è allora

$$\Delta\phi^{X(T)} = -\frac{1}{q}\left(\frac{\partial\mu^{X(T)}}{\partial T} + S_X^*\right)\Delta T \quad (3.24)$$

ovvero è dovuta in parte alla quantità termostatica  $\frac{\partial\mu^{X(T)}}{\partial T}\Delta T$  e in parte alla quantità di trasporto  $S_X^*\Delta T$ . La variazione di potenziale in queste condizioni prende il nome di *differenza di potenziale termoelettrica omogenea*, o *effetto Seebeck omogeneo*, e la quantità  $\frac{1}{q}\left(\frac{\partial\mu^{X(T)}}{\partial T} + S_X^*\right) = S_X$  è il coefficiente di Seebeck omogeneo della fase  $X$ . Si osservi che il segno del coefficiente di Seebeck dipende strettamente dal segno dei portatori.

Le termocoppie sfruttano l'effetto Seebeck per determinare con precisione la temperatura di un mezzo. Poiché lo strumento per la misura del coefficiente Seebeck progettato e realizzato nell'ambito di questa tesi fa ampio uso delle termocoppie, viene ora presentato il funzionamento di questi dispositivi come esempio applicativo delle proprietà termodinamiche della materia. In Fig. 3.3 è mostrato un sistema costituito da due fasi  $X$  e  $R$  ognuna delle quali è chimicamente e fisicamente omogenea e isotropa. Le due fasi  $l$  e  $L$  sono identiche.  $T$  è la temperatura assoluta (variabile) in corrispondenza della giunzione tra le fasi  $R$  e  $X$ ;  $T_0$  è la temperatura alle giunzioni di riferimento tra le fasi  $l$  e  $X$ , e  $L$  e  $R$ ;  $T_R$  è la temperatura ambiente ai terminali finali delle fasi  $l$  e  $L$ , supposti collegati ad un potenziometro ideale tale che nel circuito non scorra corrente. In figura è indicato anche il potenziale elettrochimico in diversi punti di interesse per la trattazione a seguire. Poiché le fasi  $l$  e  $L$  sono identiche e la temperatura in  $A$  e  $B$  è la medesima, è possibile misurare la differenza di potenziale elettrico ai capi dei terminali ricorrendo ad un semplice potenziometro. Dalla (3.12) imponendo  $\mathbf{J}_k = 0$  si ottiene

$$d\bar{\mu}^y(T) = -S_y^*dT \quad (3.25)$$

dove  $y$  rappresenta la generica fase. Integrando l'equazione lungo ogni fase del circuito si ottengono le seguenti

$$\bar{\mu}^{l(T_0)} - \bar{\mu}^{l(T_R)} = - \int_{T_R}^{T_0} S_l^* dT \quad (3.26)$$

$$\bar{\mu}^{X(T)} - \bar{\mu}^{X(T_0)} = - \int_{T_0}^T S_X^* dT \quad (3.27)$$

$$\bar{\mu}^{R(T_0)} - \bar{\mu}^{R(T)} = - \int_T^{T_0} S_R^* dT \quad (3.28)$$

$$\bar{\mu}^{L(T_R)} - \bar{\mu}^{L(T_0)} = - \int_{T_0}^{T_R} S_L^* dT \quad (3.29)$$

Poiché le giunzioni sono isoterme e non scorre corrente nel circuito, il potenziale elettrochimico deve essere una funzione continua attraverso le diverse giunzioni. Allora i quattro integrali sopra possono essere sommati e danno luogo alla seguente

$$\bar{\mu}^{L(T_R)} - \bar{\mu}^{l(T_R)} = \int_{T_0}^{T_R} (S_l^* - S_L^*) dT + \int_{T_0}^T (S_R^* - S_X^*) dT = \int_{T_0}^T (S_R^* - S_X^*) dT \quad (3.30)$$

dove il primo integrale del secondo membro si annulla poiché  $S_l^* = S_L^*$  per ogni  $T$ . Inoltre, poiché il potenziale chimico nelle due fasi identiche  $l$  e  $L$  dipende solo dalla temperatura, e gli estremi di tali fasi sono alla medesima temperatura, i potenziali elettrochimici sono tali per cui  $\bar{\mu}^{L(T_R)} = \bar{\mu}^{l(T_R)}$ . Allora esplicitando i potenziali elettrochimici si ottiene

$$\phi^{l(T_R)} - \phi^{L(T_R)} = \xi_{XR}(T_0, T) = -\frac{1}{q} \int_{T_0}^T (S_R^* - S_X^*) dT$$

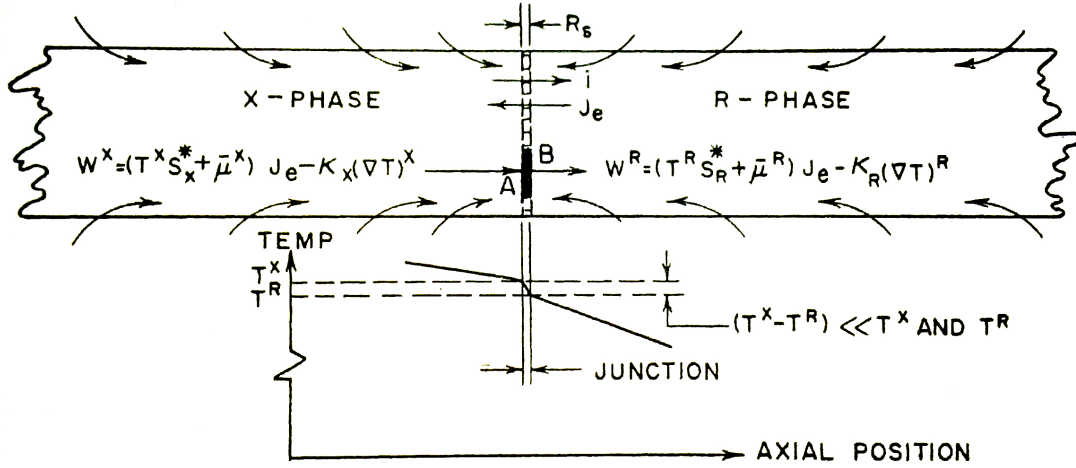
dove  $S_{XR}(T) = \frac{1}{q} (S_R^* - S_X^*)$  è il coefficiente di Seebeck relativo della coppia  $XR$ , funzione della temperatura. In generale,  $l$  e  $L$  sono fili di rame, quindi  $q = -e$ .

### 3.5 Effetto Peltier

Si consideri una fase omogenea  $X$  in cui non scorrono correnti, ovvero sia  $\mathbf{J}_k = 0$ . Allora

$$\mathbf{J}_q = T \mathbf{J}_s = -\frac{(L_{kk}L_{ss} - L_{ks}^2)}{L_{kk}} \nabla T = -\kappa \nabla T \quad (3.31)$$

dove  $\kappa$  è la conducibilità termica del mezzo in assenza di correnti elettriche. Lo studio dell'effetto Peltier risulta facilitato se si considera il flusso di energia totale  $\mathbf{W}$  che attraversa una fase  $X$ . Seguendo il procedimento adottato da Callen<sup>[4]</sup>, e identificando nel



**Fig. 3.4.** Flusso di energia e corrente elettrica attraverso una giunzione non isoterma tra due fasi chimicamente differenti<sup>[1]</sup>.

prodotto  $TJ_s = Q$  la densità di corrente di calore

$$\begin{aligned}
 Q &= TJ_s = J_q - \mu J_k \\
 &= J_q - (\bar{\mu} - q_k \phi) J_k \\
 &= (J_q + q_k \phi J_k) - \bar{\mu} J_k \\
 &= W - \bar{\mu} J_k
 \end{aligned}$$

dove si è definito  $W = Q + \bar{\mu} J_k$  flusso di energia totale, ossia la somma del flusso di energia termica e del flusso di energia potenziale elettrochimica. Allora, per una generica fase  $X$ , risulta

$$W^X = Q^X + \bar{\mu}^X J_k = TJ_s^X + \bar{\mu}^X J_k \quad (3.32)$$

Con la (3.20) e la (3.31), con qualche passaggio, si può riscrivere nel modo seguente

$$W^X = TS_X^* J_k + \bar{\mu}^X J_k - \kappa_X (\nabla T)^X \quad (3.33)$$

Con riferimento alla Fig. 3.4, e sotto ipotesi di corrente costante nelle due fasi rappresentate (ovvero di sistema chiuso allo scambio di materia), vale anche la seguente equazione per la fase R

$$W^R = TS_R^* J_k + \bar{\mu}^R J_k - \kappa_R (\nabla T)^R \quad (3.34)$$

In Fig. 3.4 le frecce curve indicano uno scambio di calore tra le fasi e il serbatoio. Quindi le componenti assiali dei vettori  $W$  e  $\nabla T$ , così come i valori di  $\kappa$  e  $\bar{\mu}$ , sono in generale funzioni della posizione e cambieranno allontanandosi dalla giunzione tra le due fasi. Si consideri allora la regione di spazio in prossimità dell'elemento di area  $AB$ . Per ipotesi di condizioni stazionarie, l'energia totale che attraversa l'elemento di area  $AB$  nell'unità di tempo, assumendo una giunzione molto sottile, è tale per cui  $W^R = W^X$ . Inoltre, in



una giunzione ordinaria tra due fasi, l'estensione assiale della giunzione è in genere molto minore della sezione laterale. La variazione di temperatura lungo la direzione assiale alla giunzione può allora essere trascurata. Riassumendo, poiché  $(T^X - T^R) \ll T^X, T^R$  si può approssimare  $T^X = T^R = T$ , da cui, sommando la (3.33) con la (3.34) e raccogliendo i termini nei flussi, si ottiene

$$T(S_R^* - S_X^*) \mathbf{J}_k + (\bar{\mu}^R - \bar{\mu}^X) \mathbf{J}_k - [\kappa_R (\nabla T)^R - \kappa_X (\nabla T)^X] = 0 \quad (3.35)$$

dove la differenza isoterma di potenziale elettrochimico alla giunzione è dovuta alla caduta di tensione per effetto della corrente che scorre dalla fase  $X$  alla fase  $R$ . La caduta di tensione in una giunzione isoterma può essere espressa in funzione della resistività della giunzione. Il coefficiente  $L_{kk}$  è legato alla conducibilità elettrica dalla seguente relazione

$$\begin{aligned} \mathbf{J} = q_k \mathbf{J}_k &= -q_k L_{kk} \nabla \bar{\mu}_k \\ &= -q_k L_{kk} (\nabla \mu_k + q_k \nabla \phi) \\ &= q_k^2 L_{kk} \mathbf{E} \\ &= \sigma \mathbf{E} \end{aligned} \quad (3.36)$$

ovvero  $L_{kk} = \sigma/q_k^2$ . Quindi, quando il potenziale presenta anche la componente chimica,  $\mathbf{J} = -\frac{\sigma}{q_k} \nabla \bar{\mu}_k$ . Allora in condizioni stazionarie (corrente costante) la caduta di potenziale elettrochimico vale

$$\begin{aligned} \Delta \bar{\mu}_k &= \int_{\text{giunzione}} \nabla \bar{\mu}_k \cdot \mathbf{n} dx \\ &= \int -\frac{q_k}{\sigma} \mathbf{J} \cdot \mathbf{n} dx \\ &= -q_k i \int \frac{1}{\sigma A} dx \\ &= -q_k i R_s \end{aligned} \quad (3.37)$$

dove  $\mathbf{n}$  è il versore diretto lungo la direzione assiale dalla fase  $X$  alla fase  $R$ ,  $i$  è la corrente elettrica netta presa positiva nella direzione parallela al versore assiale,  $R_s$  la resistenza di interfaccia. Allora  $-q_k i R_s = -q_k^2 |\mathbf{J}_k| A R_s$ , da cui  $(\bar{\mu}^R - \bar{\mu}^X) \mathbf{J}_k = -\left(\frac{1}{A}\right) (i^2 R_s)$ . Inoltre  $T(S_R^* - S_X^*) \mathbf{J}_e = \frac{T}{q_k} (S_R^* - S_X^*) \frac{i}{A}$ . Quindi sostituendo nella (3.35) si ottiene

$$\left(\frac{T}{q_k}\right) \left(\frac{i}{A}\right) (S_R^* - S_X^*) - \left(\frac{1}{A}\right) (i^2 R_s) - [\kappa_R (\nabla T)^R - \kappa_X (\nabla T)^X] = 0 \quad (3.38)$$

dove il secondo termine è evidentemente la potenza dissipata per effetto Joule per unità di area. Si definisce il coefficiente di Peltier della coppia  $XR$  come

$$\pi_{XR} = \left( \frac{T}{q_k} \right) (S_R^* - S_X^*) \quad (3.39)$$

ovvero il prodotto della temperatura a cui si trova la giunzione con la differenza di entropia trasportata per unità di carica tra le fasi  $X$  e  $R$ . Sostituendo e riarrangiando si ottiene quindi l'equazione seguente

$$i\pi_{XR} = i^2 R_s + A \left[ \kappa_R (\nabla T)^R - \kappa_X (\nabla T)^X \right] \quad (3.40)$$

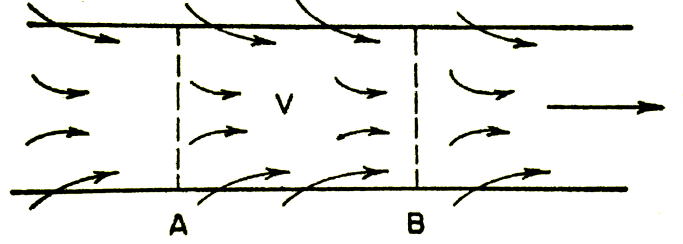
ovvero la potenza liberata/assorbita per unità di area alla giunzione tra le due fasi dipende sia dalla resistenza all'interfaccia sia dalla differenza di conducibilità termica tra le due fasi. La resistenza di interfaccia è un termine di dissipazione dovuto all'effetto Joule e in quanto tale è sempre positivo, qualunque sia il verso della corrente e il tipo di portatori. Se si considera una giunzione isoterma i termini tra parentesi quadre si annullano e la potenza dovuta all'effetto Peltier, ovvero la differenza di energia totale trasportata per unità di carica, è sempre bilanciata, in condizioni stazionarie, dalla potenza prodotta per effetto Joule. Fissato il verso della corrente dalla fase  $X$  alla fase  $R$  e il coefficiente di Peltier della coppia  $XR$  positivo, allora si osserva assorbimento di energia termica all'interfaccia in quantità tale da uguagliare quella prodotta per effetto Joule. In altri termini è possibile raggiungere una condizione termodinamica stazionaria per un dato valore e verso della corrente. Se ad esempio si riduce l'intensità della corrente, l'equazione non è più verificata e bisogna in qualche modo iniettare un contributo aggiuntivo di energia termica alla giunzione. Se invece si inverte il verso di circolazione della corrente, perché l'equazione sia soddisfatta bisogna sottrarre calore alla giunzione. Si capisce quindi che una giunzione è isoterma solo per un dato verso e intensità della corrente. La procedura usuale per definire il coefficiente di Peltier considera una giunzione non isoterma e stabilisce che

$$\{\text{calore generato/rimosso alla giunzione}\} = i\pi_{XR}$$

senza preoccuparsi di quali siano nel dettaglio le ragioni di tale assorbimento/emissione di calore. Il coefficiente di Peltier è definito positivo per convenzione quando, dato un verso di circolazione della corrente, si osserva assorbimento di calore alla giunzione.

### 3.6 Effetto Thomson

Si consideri la fase omogenea e isotropa di forma cilindrica mostrata in Fig. 3.5, oggetto di un gradiente di temperatura e capace di scambiare calore con l'ambiente circostante.



**Fig. 3.5.** La barra cilindrica è costituita da una singola fase chimica. In assenza di corrente elettrica è caratterizzata da una certa distribuzione di temperatura. Ad un certo istante si inietta una corrente nel mezzo. Ci si chiede in condizioni stazionarie quale sia la variazione di energia termica che deve attraversare le sezioni  $A$  e  $B$  per mantenere la stessa distribuzione di temperatura<sup>[1]</sup>.

Sia  $V$  il volume racchiuso tra le due sezioni  $A$  e  $B$ , rispettivamente alla temperatura  $T(r)$  e  $T'(r)$ , dove  $r$  è la coordinata radiale che denota la posizione sulle sezioni. Il gradiente di temperatura nella direzione assiale vale  $\mathbf{G}(r)$  e  $\mathbf{H}(r)$  rispettivamente lungo i piani  $A$  e  $B$ . Si vuole determinare la condizione stazionaria, ovvero la distribuzione di energia termica che deve attraversare il volume  $V$  affinché temperature e gradienti rimangano costanti in seguito all'accensione di una corrente. A tal fine si determina l'energia totale trasportata nel mezzo in presenza e in assenza di corrente elettrica. Sempre ricorrendo alla notazione adottata da Callen,  $\mathbf{W} = \mathbf{Q} + \bar{\mu}\mathbf{J}_k$ . Si definisce inoltre il flusso di densità di corrente  $\mathbf{J} = q_k\mathbf{J}_k$ . Dunque in assenza di corrente elettrica

$$\int_A \mathbf{W}^A \cdot \mathbf{n}d^2x = - \int_A \kappa(T)\mathbf{G}(r) \cdot \mathbf{n}d^2x \quad (3.41)$$

$$\int_B \mathbf{W}^B \cdot \mathbf{n}d^2x = - \int_B \kappa(T')\mathbf{H}(r) \cdot \mathbf{n}d^2x \quad (3.42)$$

mentre in presenza di corrente risulta

$$\int_A \mathbf{W}^A \cdot \mathbf{n}d^2x = \int_A \left[ \frac{1}{q} (TS^* + \bar{\mu}) \mathbf{J} - \kappa(T)\mathbf{G}(r) \right] \cdot \mathbf{n}d^2x \quad (3.43)$$

$$\int_B \mathbf{W}^B \cdot \mathbf{n}d^2x = \int_B \left[ \frac{1}{q} (T'S'^* + \bar{\mu}') \mathbf{J}' - \kappa(T)\mathbf{H}(r) \right] \cdot \mathbf{n}d^2x \quad (3.44)$$

L'eccesso di energia totale in uscita dalla sezione  $B$  rispetto a quella entrante alla sezione  $A$  è, in assenza di corrente

$$E_0 = - \int_B \kappa(T')\mathbf{H}(r) \cdot \mathbf{n}d^2x + \int_A \kappa(T)\mathbf{G}(r) \cdot \mathbf{n}d^2x \quad (3.45)$$

mentre in presenza di corrente risulta

$$E_i = \left(\frac{1}{q}\right) \int_B (T' S'^* + \bar{\mu}') \mathbf{J}' \cdot \mathbf{n} d^2x - \left(\frac{1}{q}\right) \int_A (T S^* + \bar{\mu}) \mathbf{J} \cdot \mathbf{n} d^2x \quad (3.46)$$

$$- \int_B \kappa(T) \mathbf{H}(r) \cdot \mathbf{n} d^2x + \int_A \kappa(T) \mathbf{G}(r) \cdot \mathbf{n} d^2x \quad (3.47)$$

Dunque la variazione di flusso di energia totale in seguito all'accensione di una corrente elettrica è dato dalla seguente

$$\Delta E = E_i - E_0 = \left(\frac{1}{q}\right) \left\{ \int_B (T' S'^* + \bar{\mu}') \mathbf{J}' \cdot \mathbf{n} d^2x - \int_A (T S^* + \bar{\mu}) \mathbf{J} \cdot \mathbf{n} d^2x \right\} \quad (3.48)$$

Poiché l'integrale è fatto sulla densità di corrente che scorre attraverso le sezioni  $A$  e  $B$ , e poiché non scorre corrente attraverso la superficie cilindrica laterale, si può raccogliere gli integrali in un unico integrale su tutta la superficie cilindrica delimitata dalle sezioni  $A$  e  $B$ . Ricorrendo al teorema di Gauss si può, con qualche passaggio, arrivare alla seguente formulazione

$$\Delta E = \left(\frac{1}{q}\right) \int_V T \mathbf{J} \cdot \nabla S^* dv - \int_V \frac{1}{\sigma} \mathbf{J}^2 dv \quad (3.49)$$

dove il secondo termine è evidente essere la potenza dissipata per effetto Joule nel volume, mentre il primo, poiché l'entropia trasportata per particella all'interno della stessa fase dipende solo dalla temperatura, può essere riscritto come  $-\int_V T \frac{\partial S^*}{\partial T} \mathbf{J} \cdot \nabla T dv$ . Si definisce coefficiente di Thomson la quantità

$$\tau = \left(\frac{1}{q}\right) T \frac{\partial S^*}{\partial T} \quad (3.50)$$

ovvero la quantità legata alla variazione di entropia trasportata per unità di carica per effetto della variazione della temperatura lungo il mezzo. In forma locale si può quindi scrivere

$$\frac{\Delta E}{\Delta v} = \tau \mathbf{J} \cdot \nabla T - \left(\frac{1}{\sigma}\right) \mathbf{J}^2 \quad (3.51)$$

Affinché il coefficiente di Thomson sia misurabile è necessario poterlo portar fuori dal segno di integrale. Ciò è possibile se il gradiente di temperatura e la densità di corrente elettrica sono uniformi lungo tutta la sezione del mezzo. In queste condizioni, detta  $x$  la direzione assiale

$$\begin{aligned} \Delta E &= \int_V \left( \tau \mathbf{J} \cdot \nabla T - \frac{1}{\sigma} \mathbf{J}^2 \right) dv \\ &= \tau \frac{\Delta T}{\Delta x} J \Delta x \Delta A - \frac{1}{\sigma} J^2 \Delta x \Delta A \\ &= \tau i \Delta T - i^2 R \end{aligned} \quad (3.52)$$

ovvero  $\tau = \frac{\Delta E + i^2 R}{i \Delta T}$ . Allora il coefficiente di Thomson è una proprietà caratteristica di ogni singola fase chimica definita per un mezzo ove il gradiente termico sia mantenuto costante nel tempo. Può essere determinato con l'ausilio di un calorimetro, a patto di misurare prima l'energia termica liberata per effetto Joule.

### 3.7 Le relazioni di Kelvin

I coefficienti termoelettrici non sono indipendenti l'uno dall'altro. Le relazioni di Kelvin stabiliscono queste interdipendenze. In particolare si è dimostrato che tutti i coefficienti sono esprimibili in funzione dell'entropia trasportata per particella  $S^*$  secondo le seguenti

$$S_{XR} = \frac{1}{q} (S_R^* - S_X^*) \quad (3.53)$$

$$\pi_{XR} = \left( \frac{T}{q} \right) (S_R^* - S_X^*) \quad (3.54)$$

$$\tau = \left( \frac{1}{q} \right) T \frac{\partial S^*}{\partial T} \quad (3.55)$$

da cui discendono le note relazioni di Kelvin

$$\pi_{XR} = T S_{XR} \quad (3.56)$$

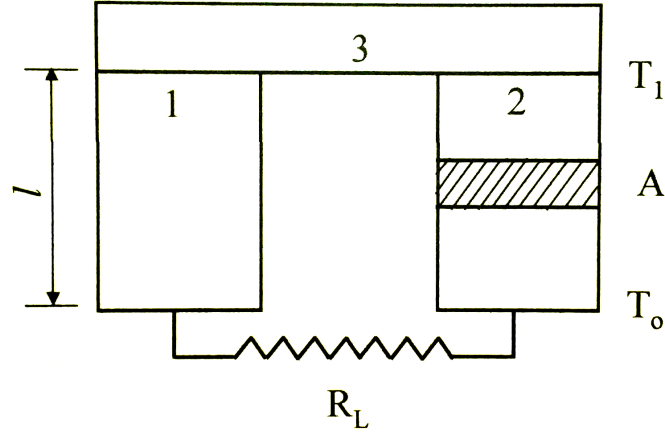
$$\tau_R - \tau_X = T \frac{\partial S_{XR}}{\partial T} \quad (3.57)$$

### 3.8 Efficienza di conversione e figura di merito

Si vuole ricavare un'espressione per l'efficienza di conversione di un dispositivo termoelettrico, ai fini di determinare un parametro utile a quantificare e rapportare le potenzialità termoelettriche dei materiali<sup>[5]</sup>. L'efficienza di un generatore termoelettrico è definita come<sup>[5]</sup>

$$\eta = \frac{\text{potenza dissipata sul carico}}{\text{potenza termica fornita dalla giunzione calda}}$$

Si consideri una coppia di termoelementi, uno caratterizzato da un coefficiente di Seebeck positivo (p), e l'altro negativo (n), raccordati da un conduttore metallico, il quale costituisce la giunzione calda. Una resistenza di carico  $R_L$  collega i terminali freddi dei termoelementi e costituisce il carico per l'energia elettrica generata dal dispositivo. Detta  $U$  la caduta di tensione sul carico, la potenza fornita dal generatore è  $W = U^2/R_L = i^2 R_L$ , dove la corrente che scorre nel circuito chiuso è  $i = U/R_L$ . Il giunto caldo del dispositivo è mantenuto alla temperatura  $T_1$ , mentre il carico, ovvero il giunto freddo, alla temperatura  $T_0 < T_1$ . Con riferimento alla Fig. 3.6, i termoelementi sono caratterizzati da resistività e conducibilità termica rispettivamente pari a  $\rho_{1,2}$  e  $\kappa_{1,2}$ , e dalle caratteristiche geometriche



**Fig. 3.6.** Generatore termoelettrico. 1 è il termoelemento p, 2 il termoelemento n, 3 la giunzione metallica, e  $R_L$  la resistenza di carico<sup>[5]</sup>.

$l_1 = l_2 = l$  e  $A_{1,2}$ . Quindi supponendo nulla la resistenza del giunto caldo valgono le seguenti

$$R = R_1 + R_2 = \left( \frac{\rho_1}{A_1} + \frac{\rho_2}{A_2} \right) l \quad (3.58)$$

$$K = K_1 + K_2 = (\kappa_1 A_1 + \kappa_2 A_2) \frac{1}{l} \quad (3.59)$$

dove  $R$  è la resistenza elettrica del dispositivo e  $K$  è la conduttanza termica dei due termoelementi in parallelo. Si supponga il dispositivo realizzato in modo tale da non scambiare energia termica con l'ambiente se non attraverso i suoi giunti caldo e freddo. Per determinare la potenza dissipata sul carico bisogna calcolare il calore generato per effetto termoelettrico. Il calore scambiato alle giunzioni per effetto Peltier, in accordo con le relazioni di Kelvin, è dato da

$$Q_{T_1} = i\pi = S_{T_1} i T_1 \quad (3.60)$$

$$Q_{T_2} = -i\pi = -S_{T_2} i T_2 \quad (3.61)$$

dove i coefficienti di Peltier e di Seebeck sono riferiti alla coppia di termoelementi. La potenza generata per effetto Thomson nei termoelementi è data da

$$Q_\tau = \int_{T_0}^{T_1} (\tau_R - \tau_X) i dT = \int_{T_0}^{T_1} i T \frac{\partial S_{XR}}{\partial T} dT \quad (3.62)$$

e in generale è una quantità molto piccola, per cui si può a buona ragione sviluppare i conti trascurandola (alcuni autori approssimano i coefficienti di Seebeck con valori non dipendenti dalla temperatura, e in questo modo fanno vedere che il contributo all'energia di Thomson si annulla. Si tratta di un'approssimazione fisicamente non giustificabile se

non nell'ambito di piccole differenze di temperatura tra i giunti caldo e freddo). Il calore trasferito dalla giunzione calda a quella fredda dipende dalla conduttanza termica secondo l'equazione  $Q = K(T_1 - T_0)$  e la potenza dissipata per effetto Joule nei termoelementi è data da

$$Q_J = i^2 R \quad (3.63)$$

dove la corrente che circola nel circuito è dovuta alla tensione sviluppata per effetto Seebeck e vale  $i = \frac{\bar{S}(T_1 - T_0)}{R_L + R}$ .  $\bar{S} = \frac{S_{T_1} + S_{T_0}}{2}$  è il coefficiente di Seebeck medio, usato per eliminare la dipendenza del coefficiente dalla temperatura e ridurre quindi le equazioni da integro differenziali ad algebriche. Allora

$$Q_{T_1} = \bar{S}^2 T_1 (T_1 - T_0) \frac{1}{R(m+1)} \quad (3.64)$$

$$W = \bar{S}^2 (T_1 - T_0)^2 \frac{m}{R(m+1)^2} \quad (3.65)$$

dove  $m = R_L/R$ . Poiché l'energia dissipata per effetto Joule è energia disordinata del moto disordinato, metà di quella generata nei singoli termoelementi diffonderà verso la giunzione calda e metà verso la giunzione fredda. In altri termini, l'energia termica della giunzione calda al netto di tutti gli effetti termoelettrici è data dalla somma seguente

$$Q_{T_1} + Q_h - \frac{1}{2} i^2 R \quad (3.66)$$

Allora l'efficienza del generatore termoelettrico è

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{\bar{S}^2 (T_1 - T_0)^2 \frac{m}{R(m+1)^2}}{\bar{S}^2 T_1 (T_1 - T_0) \frac{1}{R(m+1)} + K(T_1 - T_0) - \frac{1}{2} \frac{\bar{S}^2 (T_1 - T_0)^2}{R(m+1)^2}} \\ &= \frac{T_1 - T_0}{T_1} \frac{\frac{m}{m+1}}{1 + \frac{KR}{\bar{S}^2} \frac{m+1}{T_1} - \frac{1}{2} \frac{(T_1 - T_0)}{T_1} \frac{1}{m+1}} \end{aligned} \quad (3.67)$$

L'efficienza dipende da tre parametri

1. il rapporto  $\frac{KR}{\bar{S}^2} = (\kappa_1 A_1 + \kappa_2 A_2) \left( \frac{\rho_1}{A_1} + \frac{\rho_2}{A_2} \right) \frac{1}{\bar{S}^2}$ . Minore è il rapporto e maggiore è l'efficienza. Poiché la conducibilità elettrica e termica e il coefficiente di Seebeck sono parametri intrinseci della materia, il rapporto tra le sezioni dei due conduttori gioca un ruolo fondamentale. Il minimo di  $KR$  si trova per  $(A_1/A_2)^2 = \rho_1 \kappa_2 / \rho_2 \kappa_1$ . Per questo valore si ottiene

$$\frac{KR}{\bar{S}^2} = \frac{(\sqrt{\kappa_1 \rho_1} + \sqrt{\kappa_2 \rho_2})^2}{\bar{S}^2} \quad (3.68)$$

ovvero una figura di merito che non dipende dai parametri geometrici dei termoele-

menti. Si definisce

$$Z = \frac{\bar{S}^2}{KR} \quad (3.69)$$

figura di merito della coppia di termoelementi che costituisce l'unità base del generatore termoelettrico, la cui massimizzazione comporta l'aumento di efficienza;

2. il rapporto tra la resistenza di carico e la resistenza del generatore  $m = R_L/R$ . Derivando la (3.67) rispetto a  $m$  e cercando i massimi si trova che il rapporto ottimale è dato da

$$m_{ottimo} = M = \sqrt{1 + \frac{1}{2}Z(T_1 + T_0)} \quad (3.70)$$

cui segue

$$\eta = \frac{T_1 - T_0}{T_1} \frac{M - 1}{M + \frac{T_0}{T_1}} \quad (3.71)$$

dove il primo fattore rappresenta l'efficienza di un ciclo reversibile (di Carnot), e il secondo fattore tiene conto dell'irreversibilità dei processi di dissipazione Joule e di conducibilità termica;

3. la temperatura di lavoro del giunto freddo e del giunto caldo. Maggiore è la differenza di temperatura, e in particolare maggiore è la temperatura del giunto caldo, e maggiore è l'efficienza del dispositivo. Si noti che l'effetto della temperatura non si ripercuote solo sul rendimento di Carnot, ma anche sul valore di  $M$  per un dato valore di  $Z$ .

Ne consegue che definito l'intervallo di temperatura per cui è stato progettato un determinato dispositivo, la sua efficienza è tanto maggiore tanto più grande è la figura di merito dell'unità costruttiva del generatore termoelettrico  $Z$ . Poiché in realtà quello che conta non è tanto  $Z$  in sé, quanto il prodotto  $\frac{1}{2}Z(T_1 + T_0)$ , si è soliti misurare l'efficienza del dispositivo tramite il parametro adimensionale

$$Z\bar{T}$$

dove  $\bar{T}$  è la temperatura media (valutata tra i suoi estremi freddo e caldo) a cui lavora il generatore.

In genere i generatori termoelettrici vengono realizzati utilizzando un unico materiale drogato rispettivamente n e p per i due termoelementi. I parametri di conducibilità elettrica e termica dei due termoelementi possono allora essere a buona ragione supposti identici. Questo consente di formulare la figura di merito per il singolo materiale. Per  $A_1 = A_2$  (condizione di massimizzazione dell'efficienza per materiali con stesse proprietà fisiche) risulta

$$Z = \frac{\bar{S}^2}{KR} = \frac{\bar{S}^2}{4\kappa\rho} \sim \frac{\sigma\bar{S}^2}{\kappa} \quad (3.72)$$



oppure

$$Z\bar{T} \sim \frac{\sigma\bar{S}^2}{\kappa}\bar{T} \quad (3.73)$$

In conclusione, le potenzialità termoelettriche dei materiali sono stimate dalla figura di merito  $Z$  o  $Z\bar{T}$ . Poiché  $Z$  è una funzione della temperatura, la caratterizzazione termoelettrica di un materiale prevede la misura di  $Z$  nell'intervallo di temperatura a cui dovrà lavorare il dispositivo per cui è stato realizzato. Solo materiali con  $Z\bar{T} > 0,5$  sono considerati materiali termoelettrici.

### 3.9 Bibliografia

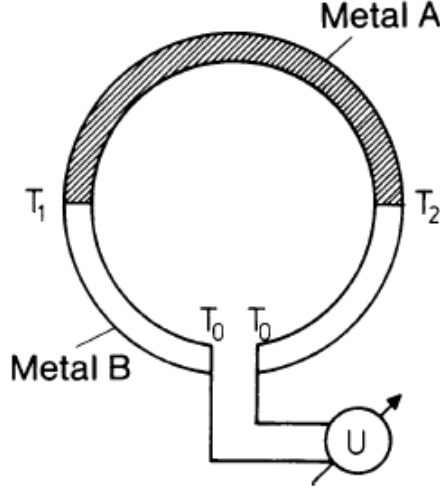
- [1]. C. A. Domenicali, Irreversible thermodynamics of thermoelectricity, *Reviews of Modern Physics*, Vol. 26, No. 2, 1954;
- [2]. De Groot, *Non-equilibrium Thermodynamics*, Dover, 1983;
- [3]. L. Onsager, Reciprocal relations in irreversible processes, *Physical Review*, Vol. 37, Pag. 405 - Vol. 38, Pag. 2265, 1931;
- [4]. H. B. Callen, The application of Onsager's reciprocal relations to thermoelectric, thermomagnetic, and galvanomagnetic effects, *Physical Review*, Vol. 73, No. 11, 1948;
- [5]. M. C. Nicolaou, Thermoelectric figure of merit of degenerate and nondegenerate semiconductors, IRis Northeastern University, Department of mechanical and industrial engineering, 2008;
- [6]. G. Goupil, *Thermodynamics of thermoelectricity*, InTech, 2011.

# Capitolo 4

## I fenomeni termoelettrici nei polimeri organici

Nelle strutture ordinate i portatori sono caratterizzati da un preciso valore del momento e l'equazione di Boltzmann nello spazio di Fourier si rivela essere un potente strumento per descrivere i fenomeni termoelettrici in tali strutture. In questo capitolo, si mostra come partendo dalle suddette equazioni di trasporto di corrente, è possibile ricavare le equazioni fondamentali per la descrizione degli effetti Seebeck e Peltier e il calcolo dei relativi coefficienti termodinamici. Successivamente si affronta l'estensione di questo concetti al caso dei conduttori organici, per i quali si mostra come nonostante ci si trovi di fronte a strutture ordinate, la natura polaronica della conducibilità elettrica renda lo studio dei fenomeni termoelettrici un campo a se stante e ancora poco investigato. In seno a questo capitolo, viene brevemente presentata la categoria dei polimeri coniugati conduttivi (drogati e non) e le principali tecniche di drogaggio attualmente in uso, successivamente ci si focalizza sullo studio del coefficiente di Seebeck per questa nuova classe di materiali e vengono mostrati gli andamenti caratteristici in funzione della temperatura per polimeri coniugati caratterizzati da una serie diversa di meccanismi di trasporto e/o drogaggio. Si ottiene così in ultima analisi una dipendenza tra il valore in modulo del coefficiente di Seebeck e la posizione del livello di Fermi (e quindi il tasso di drogaggio) relativamente al livello del trasporto.

La formulazione dell'equazione del trasporto di Boltzmann alla base della presente trattazione e una breve discussione sul termine collisionale viene presentata in Appendice A. In Appendice B e C si contestualizza l'equazione nel dominio di Fourier e a partire da essa si costruiscono l'equazione per la densità di corrente elettrica e l'equazione per la densità di energia termica in un mezzo in cui è presente un gradiente di potenziale elettrochimico.



**Fig. 4.1.** Schema dell'effetto Seebeck. Quando le giunzioni tra due conduttori (in figura sono metalli) si trovano a temperature differenti, tra di esse si sviluppa una tensione<sup>[1]</sup>.

## 4.1 Effetti termoelettrici nei cristalli

Le equazioni linearizzate per il trasporto della densità di corrente e del flusso di energia termica (ricavate in appendice B e C) hanno la stessa struttura algebrica<sup>[1]</sup>

$$\mathbf{J} = \underline{\sigma} \mathbf{E}' + q \underline{\Lambda} (-\nabla_{\mathbf{x}} T) \quad (4.1)$$

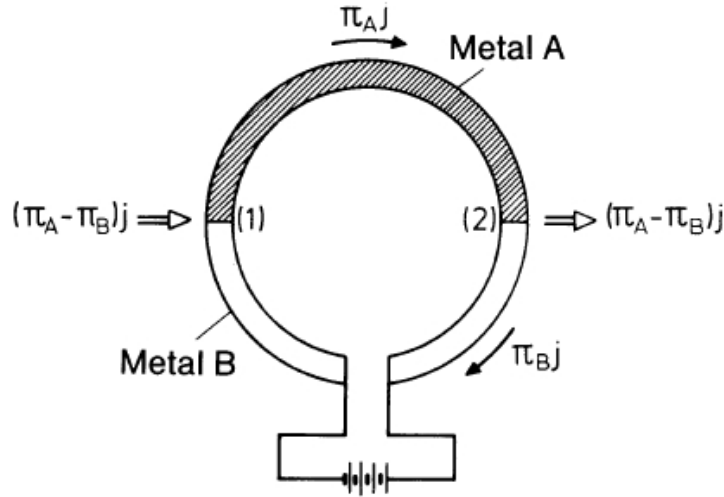
$$\mathbf{J}^Q = \underline{\sigma}^Q \mathbf{E}' + q \underline{\Lambda}^Q (-\nabla_{\mathbf{x}} T) \quad (4.2)$$

dove  $\mathbf{J}$  è la densità di corrente elettrica,  $\mathbf{J}^Q$  è la densità di energia termica,  $\mathbf{E}'$  è il potenziale elettrochimico, e  $\underline{\Lambda}$  e  $\underline{\Lambda}^Q$  sono i tensori di proporzionalità che legano le correnti al gradiente di temperatura. Ciò significa che sia la corrente elettrica sia il flusso di energia termica sono determinati dalla stessa coppia di forze generalizzate.

Si consideri un conduttore isolato a cui è applicato un gradiente di temperatura e si supponga nullo il gradiente di concentrazione di portatori determinato da effetti non termici, ovvero  $\mathbf{E}' = \mathbf{E}$ . Ad equilibrio raggiunto nel conduttore non scorre corrente (o meglio la corrente di diffusione annulla quella indotta dai campi). Mettendo a zero la densità di corrente nell'equazione (4.1) (ovvero aprendo il circuito) e supponendo invertibile la matrice associata al tensore di conducibilità si trova

$$\mathbf{E} = q \underline{\sigma}^{-1} \underline{\Lambda} \nabla_{\mathbf{x}} T = \underline{S} \nabla_{\mathbf{x}} T \quad (4.3)$$

dove  $\underline{S}$  è il tensore di Seebeck.  $\underline{S} = q \underline{\sigma}^{-1} \underline{\Lambda}$  è indice dell'entità del campo elettrico che si può generare a partire da un gradiente di temperatura ( $[\underline{S}] = VK^{-1}$ ) e il suo segno dipende dal segno dei portatori. Si definisce  $\underline{S}_{AB}$  il tensore di Seebeck relativo della coppia di conduttori  $A - B$ . Per un mezzo isotropo la relazione tensoriale si riduce ad



**Fig. 4.2.** Schema dell'effetto Peltier. Quando viene fatta circolare una corrente in un anello chiuso costituito dalla giunzione di più conduttori (in figura sono metalli), alle giunzioni si libera/assorbe energia termica<sup>[1]</sup>.

una vettoriale e risulta

$$E_i = S \frac{\partial T}{\partial x_i}$$

dove  $i$  indica la componente  $i$ -esima.

Si faccia ora circolare una corrente costante in un anello immerso in un serbatoio (nell'accezione della terminologia usata nella termodinamica) a temperatura costante, tale che  $\nabla_{\mathbf{x}} T = 0$ . Allora, combinando la (4.1) con la (4.2), e supponendo che la matrice associata al tensore di conducibilità elettrica sia invertibile, si ricava la seguente

$$\mathbf{J}^Q = \underline{\sigma}^Q \underline{\sigma}^{-1} \mathbf{J} = \underline{\pi} \mathbf{J}$$

dove  $\underline{\pi}$  è il tensore di Peltier.  $\underline{\pi} = \underline{\sigma}^Q \underline{\sigma}^{-1}$  è un indice dell'entità del flusso di energia termico che si genera in un conduttore per effetto della corrente che vi circola. Con riferimento alla Fig. 4.2,  $\mathbf{J}_A^Q = \underline{\pi}_A \mathbf{J}$  e  $\mathbf{J}_B^Q = \underline{\pi}_B \mathbf{J}$ , dove in genere  $\underline{\pi}_A \neq \underline{\pi}_B$ . Dunque alle giunzioni  $\Delta \mathbf{J}_A^Q = (\underline{\pi}_B - \underline{\pi}_A) \mathbf{J}$  e per la conservazione dell'energia tale flusso in eccesso/difetto (a seconda del segno di  $(\underline{\pi}_B - \underline{\pi}_A)$  e del verso di  $\mathbf{J}$ ) deve essere liberato/assorbito, con conseguente riscaldamento/raffreddamento dell'ambiente circostante. Per un mezzo isotropo, la relazione tensoriale si riduce alla seguente

$$J_i^Q = \Pi J_i$$

dove  $i$  è la componenete  $i$ -esima.

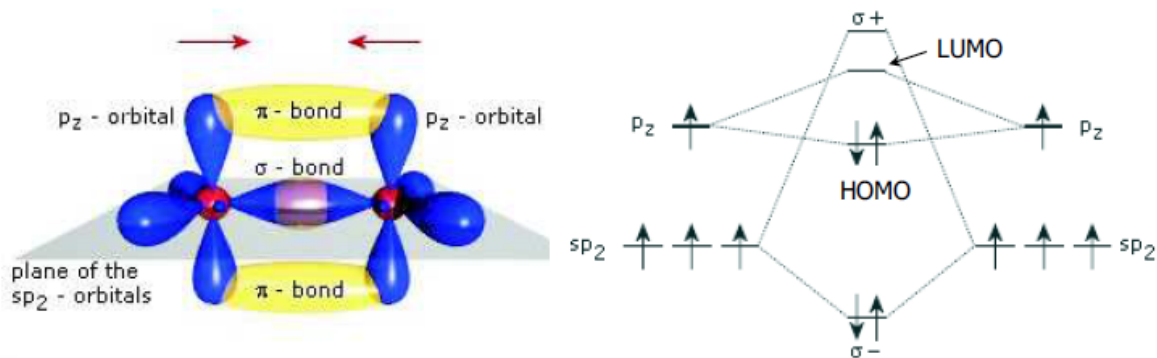
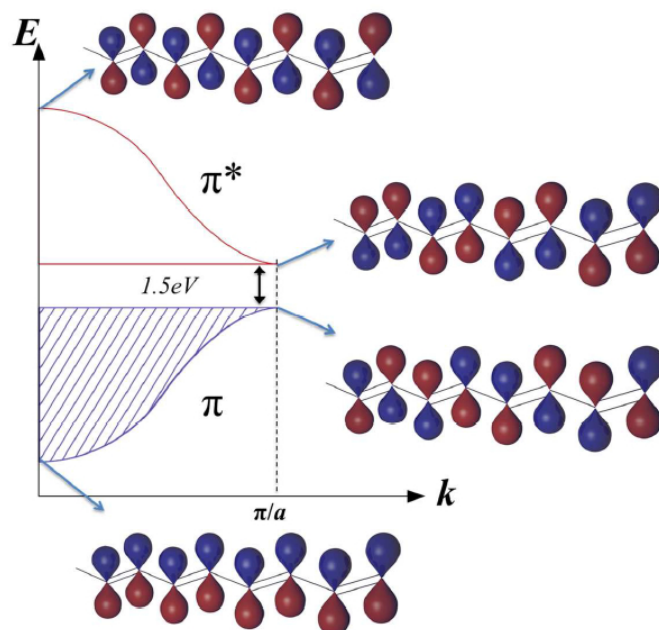


Fig. 4.3. Schema degli orbitali e dei legami per due atomi di carbonio con ibridizzazione  $sp^2$ <sup>[2]</sup>.

## 4.2 Polimeri coniugati non drogati

I polimeri coniugati<sup>[2]</sup> sono alla base dell'elettronica organica, branca di recente sviluppo che nasce nel 1970 con la scoperta<sup>[4]</sup> di C. K. Chiang et. al. sulla possibilità di aumentare fino a diversi ordini di grandezza la conducibilità elettrica di film di poliacetilene tramite drogaggio. Tale capacità è frutto della configurazione elettronica degli atomi di carbonio che formano le catene polimeriche e dei conseguenti legami chimici che ne derivano.

La configurazione elettronica dell'atomo di carbonio è  $1s^2 2s^2 2p^2$ . All'atto del legame chimico, l'atomo di carbonio ibridizza  $sp^1$ ,  $sp^2$  oppure  $sp^3$  a seconda del contesto chimico. Gli orbitali ibridi sono una combinazione lineare degli orbitali delle shell più esterne e il grado di ibridizzazione è indice del numero di orbitali  $s$  e  $p$  che vi partecipano. I polimeri coniugati sono strutture dove gli atomi di carbonio ibridizzano  $sp^2$  formando tre legami covalenti di tipo  $\sigma$  (simmetria cilindrica) nel piano. Solitamente due di questi legami avvengono con atomi di carbonio e uno con un atomo di idrogeno (o un gruppo sostitutivo). L'orbitale  $p_z$  non ibridizzato ( $z$  è il pedice solitamente attribuitogli) forma un legame  $\pi$  (antisimmetrico) nel piano ortogonale a quello dei legami  $\sigma$ , detto piano di coniugazione. I legami  $\pi$  sono molto più deboli dei legami  $\sigma$ . Nel caso del legame fra due atomi di carbonio i due elettroni  $p_z$  danno origine a due livelli energetici molecolari: uno pieno a energia minore (denominato Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO), l'altro vuoto a energia superiore (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO), come mostrato nella Fig. 4.3. Nel caso di lunghe catene polimeriche i livelli energetici associati agli orbitali  $\pi$  formano due bande separate da una gap energetica. Gli elettroni  $p_z$  risultano dunque fortemente delocalizzati. Tali sistemi si comportano quindi come dei semiconduttori dove gli stati elettronici dovuti alla coniugazione sono stati di Bloch caratterizzati da un vettore d'onda. Si parla quindi di semiconduttori organici. La banda di valenza interamente occupata deriva dagli orbitali HOMO e si indica con  $\pi$ , la banda di conduzione vuota deriva invece dagli orbitali LUMO e si indica con  $\pi^*$ . La catena è caratterizzata dall'alternanza di legami singoli e doppi, fenomeno che deriva dall'instabilità di Peierls<sup>[3]</sup>.



**Fig. 4.4.** Relazioni di dispersione per la banda di valenza e di conduzione  $\pi$  del trans-poliacetilene. Lo schema dei legami mostrato è la combinazione degli orbitali atomici  $2p_z$  nel piano di coniugazione<sup>[14]</sup>.

In Fig. 4.4 è mostrata la relazione di dispersione  $E(\mathbf{k})$  per il trans-poliacetilene. Nei polimeri coniugati la carica è trasportata nel piano di coniugazione lungo gli orbitali  $\pi$ , mentre il piano degli orbitali  $\sigma$  non partecipa ai fenomeni di conduzione e mantiene solida la struttura. I polimeri coniugati sono formati da poche centinaia di monomeri (unità base della struttura), e quindi sono molto più corti dei polimeri non coniugati. Da soli risultano pressoché insolubili in acqua, e proprio per la ridotta estensione tendono ad organizzarsi in piccole strutture cristalline<sup>[5]</sup>. Da un punto di vista tecnologico la solubilità in acqua risulta fondamentale, ad esempio, per avviare una produzione su larga scala tramite stampa a inchiostro (inkjet printing). Questa proprietà la si ottiene oggi mescolando i polimeri coniugati con altre catene polimeriche (ad esempio il PEDOT insolubile in acqua viene mescolato con il PSS ottenendo il PEDOT:PSS solubile in acqua). Il risultato è un composto dove il polimero coniugato si organizza in strutture con regioni ad alta densità e regioni in cui è completamente assente. Per quanto concerne la conducibilità elettrica, questa, da un punto di vista macroscopico, risulta fortemente limitata dall'accoppiamento elettronico (o integrale di sovrapposizione  $t$ ) tra catene adiacenti<sup>[14]</sup>. In un sistema di questo tipo, J. Cornil et al.<sup>[6]</sup> hanno dimostrato che l'accoppiamento elettronico medio risulta inferiore a quello di un singolo cristallo organico ( $t < 0,05\text{eV}$ ). In prima approssimazione si può stimare l'ampiezza della banda tra catene adiacenti come  $W = 4t$ <sup>[7]</sup> e il tempo di vita medio del portatore sulla singola catena come  $\tau = \hbar/W$ <sup>[8]</sup>. Se il tempo di vita è maggiore dei tempi caratteristici delle vibrazioni reticolari ( $\sim 10^{-13}\text{s}$ ) la catena ha tempo di rilassare verso la configurazione di equilibrio in accordo con la pre-

senza del nuovo portatore e si forma un polarone, ovvero il portatore rimane intrappolato nella catena e la conduzione avviene per hopping tra stati localizzati. Se, al contrario, il tempo di vita medio è molto minore del tempo caratteristico delle vibrazioni molecolari allora la catena non ha tempo di rispondere alla presenza di un portatore in una regione spaziale e il portatore risulta delocalizzato, pertanto il trasporto è analogo a quello di un solido inorganico e si può associare una massa efficace al portatore. Il polarone è la quasi particella costituita dalla carica positiva della buca (lasciata dall'elettrone eccitato) che interagisce elettrostaticamente con il reticolo (la catena polimerica intesa come struttura morfologica). In altri termini è un quasi particella data da una buca e dal suo campo di polarizzazione. L'esistenza di questa quasi particella di spin semi intero è dimostrata dalla spettroscopia di risonanza elettronica risolta in spin (ESR). La mobilità nei polimeri coniugati varia tra  $10^{-5}$  e  $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  per elettroni e buche.

### 4.3 Polimeri coniugati drogati

I polimeri conduttivi sono stati scoperti alla fine degli anni 70 con la dimostrazione che il poliacetilene esposto a gas di iodio diventa conduttivo grazie ad una reazione di ossidoriduzione. In particolare risulta che la sua conducibilità passa da  $10^{-9} \frac{S}{cm}$  a  $10^5 \frac{S}{cm}$  e il suo comportamento diventa metallico. Oggi il poliacetilene drogato con atomi di iodio è noto con il nome di metallo sintetico, e il processo di riduzione viene chiamato drogaggio, in analogia con il processo di drogaggio dei semiconduttori inorganici. Da allora sono stati sintetizzati diversi polimeri coniugati con tasso di conducibilità controllabile. Dunque, polimeri coniugati neutri (o non drogati) presentano proprietà tipiche dei semiconduttori, mentre polimeri coniugati ossidati (o drogati) mostrano proprietà analoghe a quelle dei semiconduttori drogati o dei metalli. Si osservi che è anche possibile una reazione di riduzione del polimero, equivalente ad un drogaggio n, ma in questa forma i polimeri diventano tipicamente instabili<sup>[9]</sup>.

Ci sono due diverse tecniche per drogare i polimeri coniugati e quindi renderli conduttivi: il drogaggio elettrochimico e il drogaggio chimico (attraverso reazioni di ossidoriduzione).

**elettrochimico:** il polimero coniugato è immerso in un elettrolita in cui è insolubile e si trova a diretto contatto con un elettrodo metallico. I portatori aggiuntivi sono forniti dall'elettrodo, mentre piccoli controioni, ovvero ioni di segno opposto a quello dei portatori, possono diffondere dall'elettrolita nel polimero mantenendo la neutralità di carica. Questo processo è evidentemente accompagnato da trasferimento di massa, il che è reso possibile dalle deboli forze tra catene di Van Der Waals. Ossia i controioni dell'elettrolita vanno ad occupare regioni interstiziali tra catene adiacenti. L'ossidazione (riduzione) del polimero coniugato avviene in corrispondenza di uno specifico valore di potenziale elettrico, in particolare quel valore in cui il potenzia-

le elettrochimico è uguale al potenziale di ionizzazione (all'affinità elettronica) del polimero coniugato nel mezzo elettrolita.

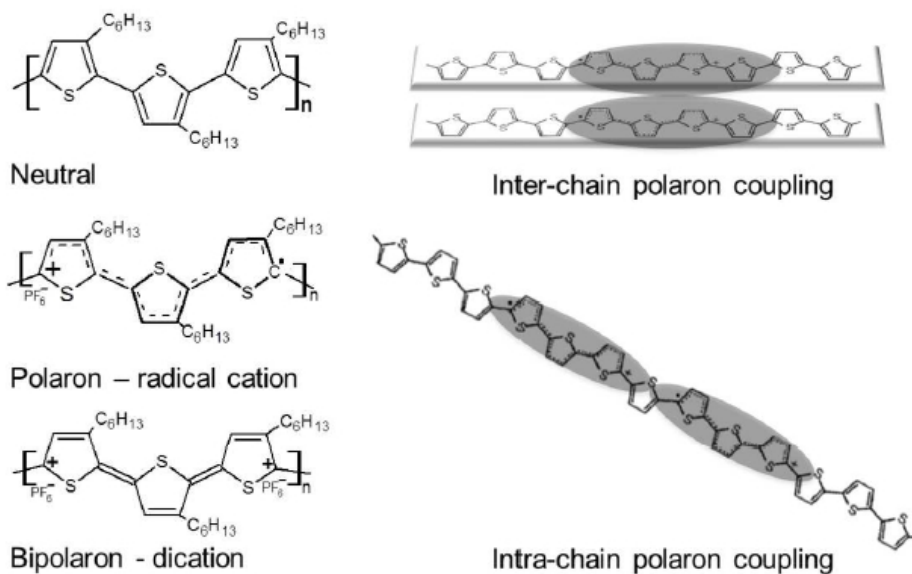
**chimico:** il polimero coniugato è esposto ad un gas o immerso in una soluzione contenente un agente ossidante (molecole ad alta affinità elettronica) detto drogante. L'agente ossida il polimero e si riduce, diventando un controione negativo e neutralizzando quindi la carica aggiuntiva iniettata nella banda  $\pi$  del sistema polimerico.

A queste si aggiunge la possibilità di sintetizzare i polimeri già nel loro stato ossidato tramite elettropolimerizzazione o polimerizzazione chimica. Il controllo sul tasso di drogaggio può allora essere effettuato a posteriori ricorrendo alle due tecniche sopracitate. In letteratura si distingue tra drogaggio primario e secondario. Il primo fa riferimento al processo appena descritto di ossidoriduzione, il secondo sfrutta invece l'elevata temperatura di evaporazione per aumentare la conducibilità attraverso l'ordinamento parziale delle strutture in seguito al riscaldamento prolungato. Il primo è un processo chimico, il secondo di tipo morfologico.

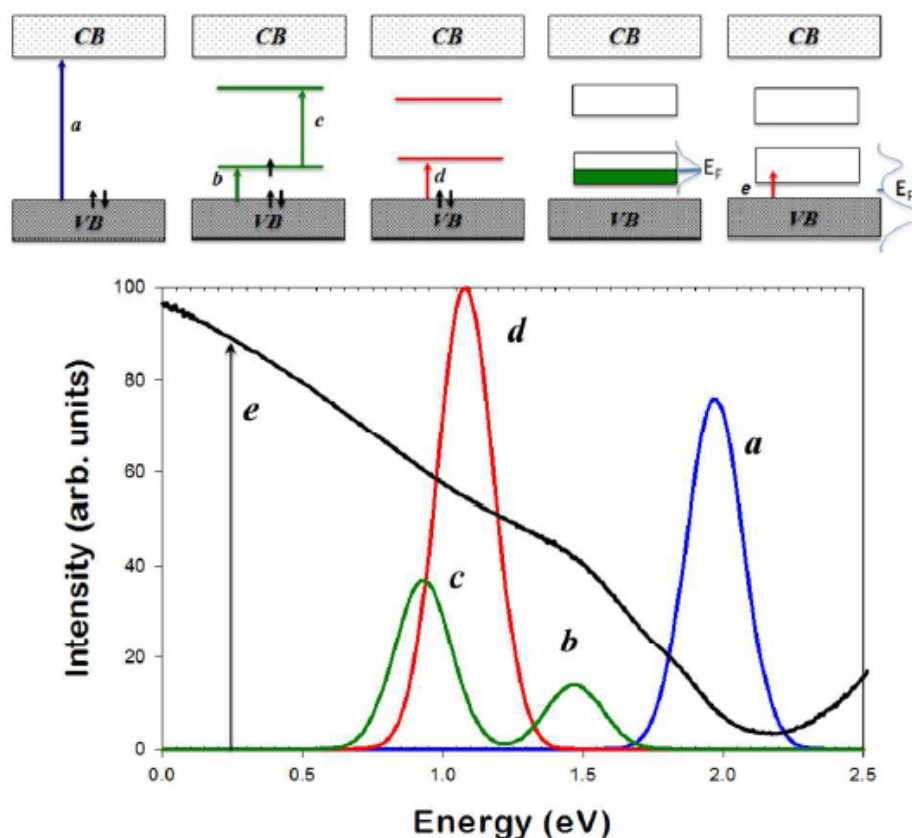
Si è già detto che i polimeri coniugati sono tendenzialmente non solubili in acqua. L'effetto finale del drogaggio è quello di aumentare la coesione tra catene, il che porta necessariamente ad una riduzione ulteriore della loro solubilità. La strategia comunemente adottata per far fronte a questo problema consiste nel disperdere particelle micellari in una soluzione polimerica di controioni (ad esempio polystyrene sulfonate per il poly(3,4-ethylenedioxythiophene), PEDOT:PSS) oppure di usare un surfattante ionico come controione.

Le cariche di drogante si presentano in tre diverse forme a seconda della struttura chimica del polimero e del suo tasso di drogaggio: solitoni, polaroni e bipolaroni. I solitoni sono stati osservati solamente nelle catene di trans-poliacetilene, e pertanto nel presente testo non vengono discusse. In Fig. 4.5 è mostrato un esempio di formazione di polaroni e bipolaroni nel politiofene. Quando un elettrone viene rimosso dalla banda di valenza e iniettato in banda di conduzione (o in banda polaronica) la banda  $\pi$  acquisisce un parziale carattere di antilegame e si induce una distorsione locale della struttura della catena, ossia si forma un polarone. Il polarone si estende su diversi monomeri e la sua estensione dipende dalla distanza del controione. In Fig. 4.6 sono mostrate le bande elettroniche di una catena polimerica a diversi gradi di ossidazione. Si osservi la formazione di bande polaroniche. I bipolaroni positivi sono quasi particelle costituite da due cariche positive (due buche lasciate da elettroni eccitati) associate alla stessa deformazione reticolare. Come è ovvio aspettarsi, la deformazione della morfologia delle catene per effetto dei bipolaroni è più pronunciata di quella dovuta ad un polarone e i livelli energetici intrabanda che ne derivano risultano più profondi nel gap. Mentre i polaroni partecipano alla conduzione, i bipolaroni tendono a rompersi in coppie di polaroni sotto l'effetto di un campo elettrico esterno. Ad alti tassi di drogaggio le funzioni d'onda di (bi)polaroni adiacenti tendono





**Fig. 4.5.** A sinistra sono mostrate le strutture chimiche di una catena di polythiophene rispettivamente neutra, con un polarone e con un bipolarone. A destra è mostrato l'accoppiamento tra polaroni lungo la stessa catena e tra catene adiacenti<sup>[14]</sup>.



**Fig. 4.6.** In alto è mostrata la struttura elettronica di catene polimeriche a vari gradi di ossidazione. Da sinistra a destra: una catena neutra, una catena con un polarone, una catena con un bipolarone, una catena ad alta densità di polaroni (inter- e intra-catena), una catena ad alta densità di bipolaroni. In basso lo spettro ottico di queste specie<sup>[14]</sup>.

a sovrapporsi, dando così origine a vere e proprie bande (bi)polaroniche. La larghezza di queste bande tende ad aumentare al crescere del drogaggio. Ne consegue una riduzione del band gap e un comportamento metallico del polimero coniugato al crescere del drogaggio.

## 4.4 Il coefficiente di Seebeck dei polimeri conduttivi

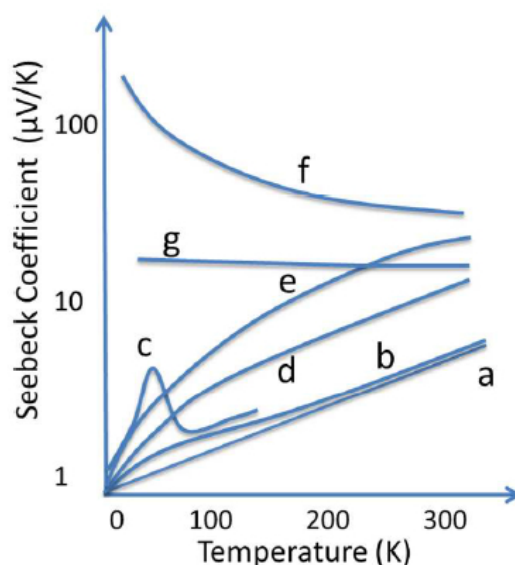
Dalle relazioni di Kelvin (ricavate nel Capitolo 3) si evince la proporzionalità tra il coefficiente di Seebeck e il flusso di entropia trasportata da una corrente elettrica in assenza di gradienti di temperatura. A seconda del tipo di solido e di portatori, il flusso di entropia è dato dalla somma del contributo dovuto agli elettroni  $J_s^{el}$  e di quello dovuto ai fononi  $J_s^{ph}$ , i quali sono accoppiati dagli eventi di scattering elettrone-fonone. Allora il contributo al coefficiente di Seebeck sembra sia dovuto in parte agli elettroni  $S^{el}$ , in parte ai fononi  $S^{ph}$ , e in parte all'accoppiamento elettrone-fonone  $S^{el-ph}$ .

$$S = S^{el} + S^{ph} + S^{el-ph} \quad (4.4)$$

Il contributo dovuto ai fononi è importante solo nelle strutture cristalline per temperature inferiori ai  $200K$ , ovvero quando il cammino libero medio delle quasi particelle diventa grande (relativamente al libero cammino medio elettronico). Ad alte temperature, le collisioni tra fononi riducono il libero cammino medio sicché l'entropia trasportata per fonone nell'unità di tempo diventa trascurabile (rispetto a quella elettronica), e quindi anche il contributo all'effetto Seebeck. I polimeri conduttivi sono caratterizzati da un elevato grado di disordine sia energetico sia morfologico. Quindi, in vista delle osservazioni fatte, nei polimeri coniugati conduttivi il contributo all'effetto Seebeck dei fononi è a buona ragione del tutto trascurabile. Poiché il principale meccanismo di conduzione nei polimeri coniugati è l'hopping assistito da fonone, l'accoppiamento elettrone-fonone non è trascurabile e determina un contributo netto al coefficiente di Seebeck. Questo contributo è stato stimato per una singola catena di pentacene da Heikes e D. Emin<sup>[10]</sup> e per polimeri coniugati in generale essere circa pari a  $260\mu V/K$ .

In quei sistemi dove vale l'approssimazione a elettroni liberi, il coefficiente di Seebeck è determinato solo ed esclusivamente dall'entropia trasportata per elettrone, essendo il libero cammino medio dei portatori molto maggiore di quello dei fononi. Gli elettroni al lato caldo del mezzo hanno un'energia media maggiore degli elettroni al lato freddo, e questa differenza energetica è pari a  $q\Delta V$ , dove  $\Delta V$  è la caduta di tensione indotta dal gradiente di temperatura. Si può dimostrare che in questi sistemi (curva a, Fig. 4.7) il coefficiente di Seebeck è direttamente proporzionale alla temperatura

$$S^{el} \sim T \quad (4.5)$$



**Fig. 4.7.** Dipendenza del coefficiente di Seebeck dalla temperatura per diversi tipi di meccanismi di conduzione nei polimeri conduttivi. Si faccia riferimento al testo per la contestualizzazione delle curve<sup>[14]</sup>.

pertanto il suo valore aumenta all'aumentare della temperatura.

#### 4.4.1 Polimeri fortemente drogati

Per quanto i polimeri conduttivi altamente drogati presentino diversi comportamenti di conducibilità elettrica, i loro coefficienti di Seebeck sono tipicamente positivi e piccoli ( $< 14\mu V/K$ ), a conferma del fatto che i portatori maggioritari sono positivi e che la banda responsabile del comportamento metallico è molto stretta. In questi materiali si osserva un andamento del coefficiente di Seebeck in funzione della temperatura analogo a quello osservato nei metalli, ovvero direttamente proporzionale alla temperatura. Questo comportamento è stato dimostrato per il poliacetilene, il polipirrolo, il polianilina e altri polimeri conduttivi. Nella maggior parte dei casi la deviazione dal comportamento lineare si osserva a temperature molto basse ( $< 100K$ ), segno del forte accoppiamento elettrone-fonone (curva b, Fig. 4.7) in assenza di contributo dovuto ai singoli fononi. Il contributo all'effetto Seebeck dovuto ai fononi, quando significativo, si manifesta in una spalla nella curva del coefficiente che scompare a temperature elevate (curva c, Fig. 4.7). Può succedere che a basse temperature i polimeri conduttivi manifestino una transizione della conducibilità da metallica a isolante (o vice versa). Per quanto questo possa avvenire il coefficiente di Seebeck mantiene un andamento quasi lineare. Ciò va a sostegno del fatto che il coefficiente di Seebeck non è sensibile alla tipologia di conduzione elettrica caratteristica del materiale. Pertanto inizialmente in questi materiali, ai fini di massimizzarne la

figura di merito, si adotta la strategia di aumentarne la conducibilità elettrica, consci del fatto che il coefficiente di Seebeck ne risente solo marginalmente.

#### 4.4.2 Polimeri poco drogati

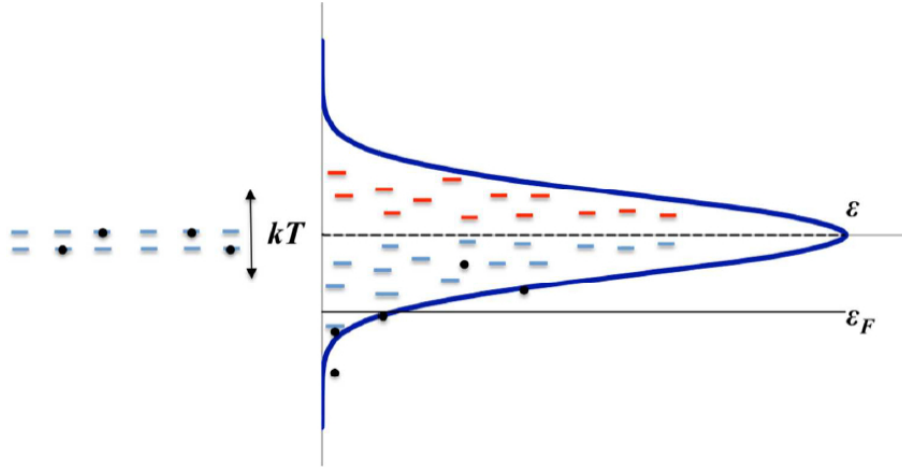
Sperimentalmente si trova che il coefficiente di Seebeck dei polimeri conduttivi poco drogati è maggiore di quello dei polimeri fortemente drogati. A ciò si aggiunge il fatto che l'andamento del coefficiente di Seebeck in funzione della temperatura per tali sistemi non è lineare. Il coefficiente può sia aumentare (curva f, Fig. 4.7) che diminuire (curve d, e, Fig. 4.7) quando la temperatura diminuisce. La diminuzione del coefficiente di Seebeck al diminuire della temperatura è talvolta attribuito all'andamento  $T^{1/2}$  della conducibilità elettrica per *variable range hopping* tra stati localizzati. Ridurre il tasso di drogaggio porta dunque ad un aumento del coefficiente di Seebeck (fino a diverse centinaia di  $\mu V/K$ <sup>[11]</sup>), ma anche ad una evoluzione della curva del coefficiente in funzione della temperatura, che da lineare segue l'andamento  $T^{1/2}$  (curva d, Fig. 4.7). Quando il livello di Fermi giace in una regione della banda a stati localizzati, il coefficiente di Seebeck è determinato da un contributo metallico e da uno dovuto all'hopping variabile, sicché  $S(T)$  può essere fittato sperimentalmente come

$$S(T) = AT + BT^{1/2} + C \quad (4.6)$$

dove il rapporto tra i due contributi dipende essenzialmente dalla temperatura e dall'estensione caratteristica degli stati localizzati. L'hopping variabile fallisce clamorosamente nel tentativo di spiegare il comportamento crescente non lineare  $\sim \frac{1}{T}$  del coefficiente di Seebeck al diminuire della temperatura caratteristico di alcuni polimeri conduttivi poco drogati (curva f, Fig. 4.7). Si tratta di un comportamento osservato anche nei semiconduttori inorganici cristallini, ove i portatori sono trasportati per bande. Poiché tale meccanismo di trasporto non può essere applicato ai polimeri conduttivi, non si può identificarne in esso la causa. Si è soliti attribuire il fenomeno al trasporto per hopping tra stati elettronici localizzati primi vicini. Alcuni modelli sofisticati<sup>[12]</sup> trovano che in un "glass" di Fermi, quando il modello di trasporto per hopping tra primi vicini è applicabile, il coefficiente di Seebeck può presentare sia un andamento  $\sim T$ , sia  $\sim \frac{1}{T}$  per bassi valori di temperatura.

#### 4.4.3 Effetto del drogaggio

Nei semiconduttori ad alta cristallinità caratterizzati da processi di conducibilità per hopping polaronico, gli stati polaronici localizzati possono essere considerati stati degeneri con distribuzione energetica pressoché costante nell'intervallo  $k_B T$ . Sotto queste ipotesi il coefficiente di Seebeck può essere espresso facendo diretto riferimento all'entropia elettronica e facendo alcune considerazioni statistiche per quanto concerne l'occupazione degli



**Fig. 4.8.** A sinistra la distribuzione degli stati sotto le ipotesi del modello di Heikes. A destra la DOS Gaussiana tipica dei polimeri conduttivi drogati<sup>[14]</sup>.

stati polaronici. Si può dimostrare<sup>[13]</sup> che questo porta alla seguente formula di Heikes

$$S = \frac{k_B}{q} \ln \left( \frac{c}{1-c} \right) \quad (4.7)$$

dove  $c$  è la concentrazione percentuale di polaroni ( $c = \frac{n}{N}$  dove  $n$  è il numero di portatori che occupano  $N$  stati degeneri polaronici), ovvero il tasso di drogaggio del semiconduttore. Il disordine intrinseco dei solidi basati su polimeri conduttivi è tale per cui i livelli polaronici sono dispersi su un intervallo energetico più largo di  $k_B T$ , sicché la formula di Heikes non è più valida. Si è soliti supporre che gli stati localizzati sono distribuiti secondo una DOS Gaussiana. L'aumento della densità di portatori di carica causa un innalzamento del livello di Fermi. Quando il livello di Fermi coincide con il centro della Gaussiana, poiché la Gaussiana è una funzione simmetrica, il polimero è caratterizzato da un numero di portatori positivi pari al numero di portatori negativi, e ci si aspetta quindi un coefficiente di Seebeck nullo. Poiché un polimero fortemente drogato è tale per cui il livello di Fermi è lontano dal centro della DOS, e poiché il modulo del coefficiente di Seebeck cresce al diminuire del drogaggio, è lecito aspettarsi una dipendenza tra il modulo del coefficiente di Seebeck e la distanza del livello di Fermi dal centro della DOS. Ovviamente, il segno del coefficiente di Seebeck sarà determinato dalla posizione relativa del livello di Fermi rispetto al centro della DOS: per una DOS simmetrica questo significa che il coefficiente di Seebeck cambia segno quando il drogaggio è tale da riempire più del 50% degli stati polaronici.

## 4.5 Bibliografia

- [1]. H. Ibach, H. Luth, Solid state physics, Springer, 2009;

- [2]. M. Nisoli, Diodi emettitori di luce organici, Dipartimento di fisica, Politecnico di Milano, 2011;
- [3]. J. Ashkenazi, W. E. Pickett, H. Krakauer, C. S. Wang, B. M. Klein e S. R. Chubb, Physical Review Letters, No. 62, pagg. 2016-2019, 1989;
- [4]. C. K. Chiang, C. R. Fincher JR., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. Macdiarmid, Physical Review Letter, Vol. 39, Pag. 1098, 1977;
- [5]. S. P. Armes, M. Aldissi, M. Hawley, G. J. Beery, e S. Gottesfeld, Langmuir, No. 7, pagg. 1447-1452, 1991;
- [6]. J. Cornil, D. A. dos Santos, X. Crispin, R. Silbey e L. Bredas, Journal of the American Chemical Society, No. 120, pagg. 1289-1299, 1998;
- [7]. X. Crispin, J. Cornil, R. Friedlein, K. K. Okudaira, V. Lemaur, A. Crispin, G. Kestemont, M. Lehmann, M. Fahlman, R. Lazzaroni, Y. Geerts, G. Wendin, N. Ueno, J. Bredas e W. R. Salaneck, Journal of the American Chemical Society, No. 126, pagg. 11889-11899, 2004;
- [8]. V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey e J.-L. Bredas, Chemical Reviews, No. 107, pagg. 926-952, 2007;
- [9]. T. Yamamoto, T. Maruyama, Z.-H. Zhou, T. Ito, T. Fukuda, Y. Yoneda, F. Begum, T. Ikeda e S. Sasaki, Journal of the American Chemical Society, No. 116, pagg. 4832-4845, 1994;
- [10]. A. von Muhlenen, N. Errien, M. Schaer, M. N. Bussac e L. Zuppiroli, Physical Review B, No. 75, 115338, 2007;
- [11]. Y. Xuan, X. Liu, S. Desbief, P. Leclere, M. Fahlman, R. Lazzaroni, M. Berggren, J. Cornil, D. Emin e X. Crispin, Physical Review B, No. 82, 115454, 2010;
- [12]. T. E. Whall, Journal of Physics C: Solid State Physics, No. 14, L887-L893, 1981;
- [13]. P. M. Chaikin e G. Beni, Physical Review B, No. 13, pagg. 647-651, 1976;
- [14]. O. Bubnova e Xavier Crispin, Towards Polymer-based Organic Thermoelectric Generators, Energy & Environmental Science, 2012.

# Capitolo 5

## Conducibilità elettrica nei solidi organici

La conducibilità elettrica nei solidi è strettamente dipendente dal grado di ordinamento morfologico e dalla tipologia di conduttore (metallico o semiconduttore). In un metallo la conducibilità elettrica aumenta al diminuire della temperatura a causa del congelamento dei fononi e conseguente riduzione dei fenomeni di scattering portatore-fonone, principali responsabili della resistività. Al contrario in un semiconduttore la conducibilità cresce con l'aumentare della temperatura per via dell'attivazione termica dei portatori (popolazione della banda di conduzione). Dunque l'andamento della conducibilità elettrica in funzione della temperatura è un importante indice per determinare la tipologia di conduttore, sia esso organico o inorganico. Il grado di ordinamento della struttura interna determina invece il grado di delocalizzazione degli stati elettronici.

In questo capitolo si discute in modo qualitativo la conducibilità elettrica nei solidi organici disordinati facendo un confronto diretto con la conducibilità elettrica nei cristalli inorganici. Dapprima si richiamano brevemente i meccanismi di conduzione nei cristalli, poi si introduce il concetto di stato elettronico localizzato, e quindi si presentano i meccanismi di conduzione nei solidi organici molecolari e polimerici. La trattazione segue poi con l'introduzione della "master equation" per l'evoluzione temporale della probabilità di occupazione di uno stato localizzato, discutendo i due principali termini (di Mott e di Marcus) di stima della frequenza di transizione. Infine si sviluppano le teorie di Mott e di Marcus per la conduzione elettrica nei solidi caratterizzati da stati localizzati, ponendo attenzione a ricavare proprio le rispettive probabilità di transizione. Nell'ambito della teoria di Mott si ricava l'espressione per la conducibilità elettrica in funzione della temperatura, ottenendo così un potente strumento per la determinazione del meccanismo di conduzione nei solidi caratterizzati da disordine.

In Appendice D ed E sono riportati rispettivamente il formalismo di Kubo-Greenwood e una traccia della teoria della localizzazione di Anderson, cui si fa ampio riferimento nel testo a seguire.

## 5.1 I meccanismi di conduzione elettrica nei solidi

In un solido cristallino ideale l'ordinamento è totale e gli stati elettronici sono autostati dell'Hamiltoniana cristallina. La funzione d'onda elettronica di un solido cristallino caratterizzato da un potenziale periodico rispetta il teorema di Bloch e presenta la seguente forma

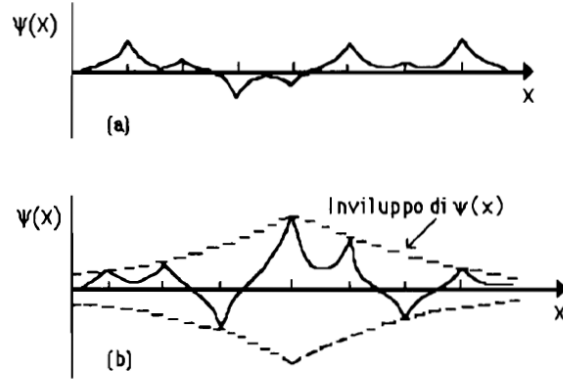
$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \quad (5.1)$$

dove  $\mathbf{k}$  è il vettore d'onda associato al quasi momento trasportato dalla particella, e  $u_{\mathbf{k}}$  è una funzione periodica con stessa periodicità del reticolo. In questa struttura perfetta l'elettrone che propaga nel solido mantiene la sua coerenza di fase. Si dice che la funzione d'onda è coerente. Ne consegue una conducibilità elettrica infinita, risultato di ovvio significato non fisico. Nella realtà gli elettroni subiscono eventi di scattering con frequenza  $1/\tau_c$ , dove  $\tau_c$  è il tempo medio che intercorre tra due fenomeni di scattering successivi. A questo tempo corrisponde un libero cammino medio  $L$ . Lo scattering accoppia gli autostati dell'Hamiltoniana del cristallo perfetto facendo sì che l'elettrone cambi vettore d'onda. Ne consegue una perdita di coerenza e quindi una conducibilità finita. In altri termini la coerenza dell'onda che descrive l'elettrone è limitata spazialmente e temporalmente dagli eventi di scattering. Definita  $v$  la velocità media dell'elettrone, il tempo di coerenza e il libero cammino medio sono legati da  $L \sim v\tau$ . In assenza di coerenza di fase, gli effetti di interferenza tipici della meccanica quantistica non sono osservabili, a meno di non realizzare dei materiali di dimensioni minori del libero cammino medio.

Il prodotto  $\mathbf{k}L$ , dove  $\mathbf{k}$  è il vettore d'onda dello stato elettronico e  $L$  il libero cammino medio, è un indice per il grado di ordinamento di un solido. Quando il solido è ordinato (al limite cristallino), il libero cammino medio è grande e  $\mathbf{k}L \gg 1$ . Quando invece il solido è fortemente disordinato (al limite amorfo), il libero cammino medio è confrontabile con la lunghezza della singola cella e  $\mathbf{k}L \sim 1$ . Poiché un solido disordinato ammette una infinità numerabile di configurazioni strutturali, qualunque proprietà del mezzo deve essere definita come media configurazionale valutata sull'ensemble di tutte le possibili configurazioni. Si osservi che per quanto il prodotto  $\mathbf{k}L$  possa essere piccolo, presuppone l'esistenza di un vettore d'onda, e quindi è un buon indice per i materiali dove gli stati elettronici sono stati di Bloch. In altri termini esclude dalla trattazione strutture completamente disordinate dove gli stati sono tutti non coerenti.

Gli stati localizzati sono determinati dai difetti intrinseci della struttura cristallina, dalle interfacce, e dal basso grado di sovrapposizione delle funzioni d'onda atomiche o molecolari delle entità (atomi o molecole) prime vicine che compongono la struttura. Trascurando gli stati di Shockley di superficie (caratteristici comunque di ogni solido), da un punto di vista matematico la localizzazione degli stati elettronici deriva dal fatto che l'Hamiltoniana che li descrive si presenta nella stessa forma dell'Hamiltoniana atomica (o una sommatoria su di esse), ed è noto essa avere autofunzioni la cui parte radiale decade





**Fig. 5.1.** In alto uno stato di Bloch con indice di ordinamento  $kL \approx a$ , dove  $a$  è il passo atomico; in basso uno stato localizzato con tipico involuppo esponenziale decrescente<sup>[5]</sup>.

esponenzialmente<sup>[1]</sup>. Per giustificare quanto affermato si faccia riferimento al caso meno ovvio degli stati localizzati dovuti a difetti. Si consideri un semiconduttore ordinato e si iniettino atomi sostituzionali di valenza superiore (+1 elettrone) rispetto agli atomi della struttura originale. Se al portatore in eccesso viene conferita un'energia sufficiente (per esempio a causa dell'agitazione termica) l'elettrone può andare in banda di conduzione e diventare uno stato di Bloch, lasciando di fatto una carica positiva  $+e$  localizzata sull'atomo da cui proviene. I livelli energetici dell'impurezza sono determinati dal fatto che gli elettroni in banda di conduzione ora risultano immersi nel potenziale periodico (dovuto alla struttura cristallina) a cui si aggiunge il potenziale generato dallo ione positivo  $U^{pert}(r) = -e^2/4\pi\epsilon r$ , dove  $r$  è la distanza dell'elettrone dal centro del sito sostituzionale e  $\epsilon$  è la costante dielettrica del mezzo. La funzione d'onda dell'elettrone in eccesso soddisfa allora l'equazione di Schroedinger in approssimazione di massa efficace

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon r} \right) \psi_{env} = E\psi_{env} \quad (5.2)$$

dove  $\psi_{env}$  è la funzione involuppo. Si osservi che questa è proprio l'Hamiltoniana dell'atomo idrogenoide. Ne consegue che le funzioni involuppo hanno un carattere esponenziale decrescente. Gli stati elettronici che presentano un andamento del tipo esponenziale decrescente nello spazio vengono definiti localizzati e indicati in genere come  $\psi_{loc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0)$ , dove  $\mathbf{r}_0$  è la posizione del centro dello stato.

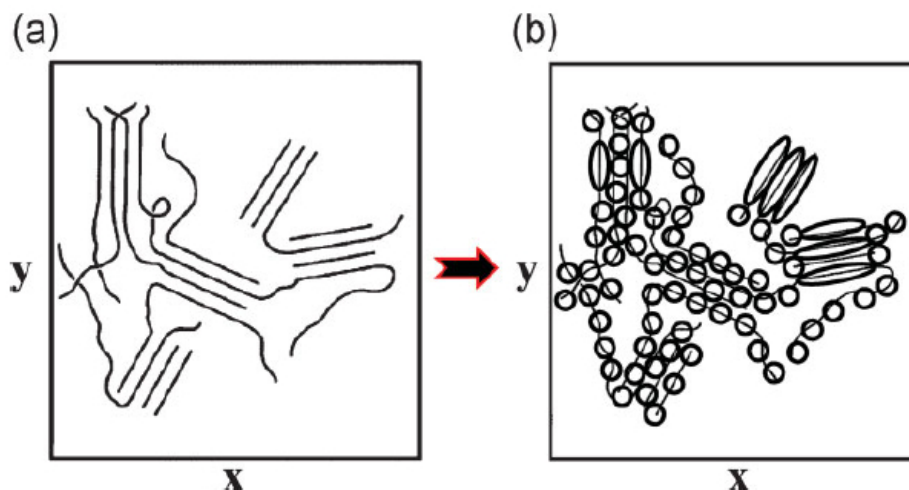
Nei solidi amorfi, ogni elettrone vede un potenziale diverso (casuale) a seconda della posizione in cui si trova. Poiché l'energia degli stati elettronici localizzati dipende dal potenziale locale, e poiché il potenziale locale è una variabile casuale che può assumere un valore qualunque all'interno di un certo intervallo, per il teorema centrale del limite gli stati elettronici localizzati costituiscono una banda di stati, dove la banda è da intendersi non più come relazione di dispersione  $E(\mathbf{k})$ , bensì come un continuo di livelli energetici con

distribuzione di probabilità gaussiana. Si osservi che questi stati non sono delocalizzati, e dunque definito uno stato ad energia  $E_j$  dovuto ad un difetto alla coordinata  $\mathbf{r}_{0j}$ , questo stato non ha accesso diretto a tutti gli stati della banda, ma solo quelli ad esso più vicini spazialmente. L'estensione spaziale degli stati localizzati cresce all'aumentare della loro energia, fino a quando lo stato diventa delocalizzato su tutto il campione, dove il termine delocalizzato è da intendersi come esteso a tutto lo spazio disponibile. Ovvero per quanto lo stato sia delocalizzato, esso rimane comunque incoerente e non presenta le caratteristiche di uno stato di Bloch. Un altro modo comune di individuare le differenze tra stati localizzati e non, è quello di considerare un campione e di andare a estenderne il volume  $V$ . Gli stati di Bloch decresceranno in ampiezza come  $1/\sqrt{V}$ , mentre gli stati localizzati rimarranno costanti.

Per quanto concerne i materiali organici, le cose sono piuttosto complicate e allo stato attuale esistono diverse scuole di pensiero, frutto della non completa comprensione del problema. Innanzitutto l'unità base della struttura non è l'atomo bensì la molecola (o un complesso molecolare). In un solido organico ordinato è possibile definire una struttura periodica data dalla ripetizione di una unità strutturale di base (una molecola o un complesso molecolare). A ciò segue, in condizioni di neutralità di carica, la formazione delle bande elettroniche. Ma l'esistenza della bande elettroniche non implica necessariamente che il trasporto sia coerente e che si possa descrivere tramite onde di Bloch<sup>[2]</sup>: le molecole organiche sono oggetto di rilassamento strutturale in presenza di carica netta localizzata (elettrone o buca), e l'entità del rilassamento può essere tale che le bande elettroniche calcolate per la struttura neutra differiscano profondamente da quelle della struttura in presenza di cariche. Poiché l'ampiezza delle bande cresce all'aumentare dell'integrale di sovrapposizione, intuitivamente si può asserire che se l'integrale di sovrapposizione è grande, il rilassamento molecolare è trascurabile sulla struttura a bande, e quindi il cristallo organico conduce per bande. Una condizione usata per determinare se il cristallo conduce per bande è

$$W > \frac{\hbar}{\tau_{vibr}} \quad (5.3)$$

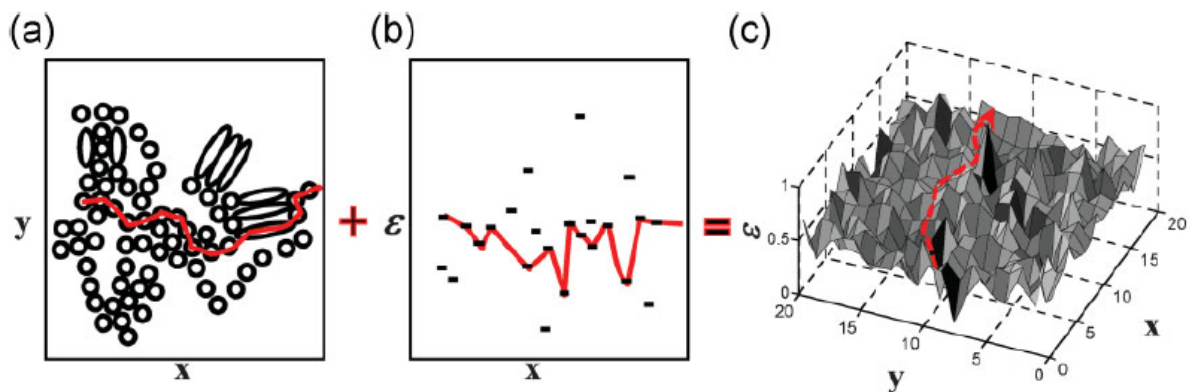
dove  $W$  è l'ampiezza della banda elettronica e  $\tau_{vibr}$  è il tempo vibrazionale caratteristico del mezzo (si noti che la disuguaglianza altro non è se non il principio di indeterminazione di Heisenberg sull'energia). Per determinare se un solido organico conduce per bande si studia la mobilità dei suoi portatori in funzione della temperatura e in funzione degli assi cristallini. Poiché l'integrale di sovrapposizione è direttamente legato alla larghezza della banda, è evidente che l'impaccamento e l'integrale di sovrapposizione giocano un ruolo fondamentale nel trasporto coerente. Le vibrazioni termiche scorrelate inducono fluttuazioni nell'integrale di sovrapposizione minacciando la stessa struttura a bande. Quindi, poiché a basse temperature l'ampiezza delle vibrazioni è ridotta, le fluttuazioni stesse sono ridotte, e il meccanismo di conduzione per bande, se presente, è accentuato.



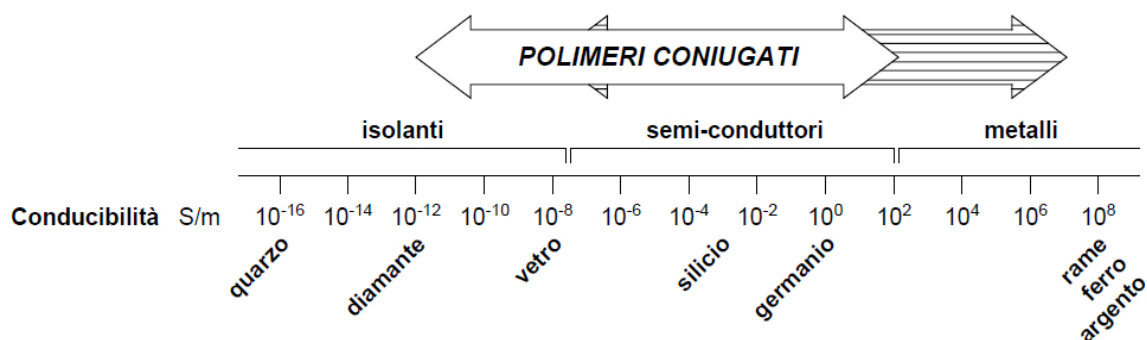
**Fig. 5.2.** a) Rappresentazione schematica di catene polimeriche. b) Schema di come lunghe catene polimeriche si rompono in piccole unità coniugate<sup>[3]</sup>.

In altri termini, a basse temperature il quanto di energia fononico è piccolo, ovvero la frequenza vibrazionale è piccola, e il criterio di conducibilità per banda sopracitato è più facilmente verificato. Ancora, poiché i fononi sono bosoni, seguono la statistica di Bose-Einstein, la quale afferma che il loro numero decresce al diminuire della temperatura. Poiché la mobilità dei portatori decresce all'aumentare del numero di centri di scattering (ossia di fononi), ci si aspetta un aumento della mobilità al diminuire della temperatura. A ciò si aggiunge che l'estrema anisotropia della polarizzabilità delle molecole organiche è tale per cui una variazione della mobilità in relazione alle diverse direzioni cristallografiche è da considerarsi un indicatore di trasporto per bande.

Nei solidi organici a base polimerica le cose sono ancora più complicate. In Fig. 5.2.a è mostrata una rappresentazione schematica della distribuzione spaziale di catene di polimeri coniugati in un film polimerico<sup>[3]</sup>. E' risaputo che, a causa dei difetti di natura chimico-fisica (sostituzioni, rilassamento intrabanda...), la coniugazione dei polimeri coniugati si rompe, sicché questi è come se fossero costituiti da tante sottounità separate dette unità di coniugazione. Il numero di monomeri che formano l'unità viene detto lunghezza di coniugazione. In Fig. 5.2.b è mostrato il modo in cui le catene sono rotte in sottounità, ognuna delle quali può essere pensata come un'entità separata caratterizzata da stati elettronici localizzati propri. In questo modo si è semplificato il film in un ensemble di stati elettronici localizzati, indipendentemente dal fatto che il sistema sia costituito da polimeri o da molecole. Si osservi che anche supponendo che gli stati elettronici delle singole catene siano delocalizzati, il fatto che le singole catene sono separate da una barriera di potenziale (dovuta ai difetti chimico-fisici), porta alle stesse conclusioni, a patto di considerare lo stato elettronico dovuto alla coniugazione del polimero un "grande" stato localizzato. Il problema si traduce quindi nel determinare i meccanismi che consentono ai portatori di carica di muoversi da uno stato all'altro. In Fig. 5.3 è mostrato un ipote-



**Fig. 5.3.** Descrizione schematica che mostra come gli stati elettronici sono distribuiti a) nello spazio e b) in energia. c) Mappa bidimensionale di una superficie isoenergetica. La linea rossa descrive un ipotetico percorso che un portatore di carica potrebbe seguire nell'attraversare il campione<sup>[3]</sup>.



**Fig. 5.4.** Conducibilità elettrica dei polimeri coniugati a confronto con quella dei principali materiali inorganici.

tico percorso nello spazio reale e nello spazio dell'energia che un portatore di carica deve seguire per attraversare il film. Ovviamente il percorso è il risultato di considerazioni energetiche di tipo statistico.

In Fig. 5.4 sono riportati i valori di conducibilità elettrica dei polimeri coniugati a confronto con quella di alcuni materiali inorganici. Si osservi come i polimeri coniugati ricoprono un ampio intervallo di valori.

## 5.2 La master equation

Nei polimeri coniugati non drogati, il trasporto di carica è descritto da processi di hopping assistito da fonone tra stati energetici localizzati distribuiti nello spazio secondo una Gaussiana. Per quanto affermato nel paragrafo precedente, un film a base di polimeri coniugati può essere interpretato come un ensemble di stati elettronici localizzati. A fronte di ciò, la conducibilità elettrica è definita una volta noto il meccanismo che determina il trasferimento di un portatore da uno stato ad un altro, e la probabilità (nell'interpreta-

zione frequentista) con cui avviene. Un portatore può “saltare” da uno stato ad un altro a patto che lo stato di partenza sia effettivamente occupato da suddetto portatore, e che lo stato di arrivo sia libero (per il principio di esclusione di Pauli). Per descrivere questo processo si definisce la “master equation”

$$\frac{\partial}{\partial t} f_i(t) = - \sum_{j \neq i} W_{ji} f_i(t) [1 - f_j(t)] + \sum_{j \neq i} W_{ij} f_j(t) [1 - f_i(t)] - \lambda_i f_i(t) \quad (5.4)$$

dove  $f_i(t)$  è la probabilità che il sito  $i$ -esimo sia occupato da un portatore al tempo  $t$ ,  $W_{ij}$  è la probabilità (nell’interpretazione frequentista) che avvenga la transizione dallo stato  $i$  allo stato  $j$ ,  $\lambda_i$  è il tasso di decadimento per diseccitazione dello stato  $i$ -esimo. Si tratta di un’equazione non lineare con un numero estremamente elevato di termini, e dove il termine che descrive la probabilità di transizione gioca un ruolo fondamentale. Supponendo trascurabili le probabilità di ricombinazione  $\lambda_i$ , in condizioni stazionarie è possibile risolvere analiticamente l’equazione ottenendo una espressione per le probabilità  $f_i$ . Si trova inoltre il valor medio della velocità

$$\langle \mathbf{v} \rangle = \sum_i \sum_{j \neq i} \mathbf{R}_{ij} W_{ij} f_i (1 - f_j) \quad (5.5)$$

da cui infine la mobilità

$$\mu = \frac{\langle \mathbf{v} \rangle \cdot \mathbf{F}}{|\mathbf{F}|^2} \quad (5.6)$$

La mobilità risulta essere una funzione della probabilità di transizione, nonché ovviamente del grado di disordine del solido stesso. Questo significa che, almeno teoricamente, è possibile stimare l’andamento della mobilità in funzione della temperatura proprio a partire dall’espressione per la probabilità di transizione. Il termine di transizione viene generalmente approssimato ricorrendo a due espressioni alternative

- Mott (o Miller-Abrahams) :  $W_{ij} \sim \nu_{ph} \exp\left(-2\alpha R - \frac{W}{k_B T}\right)$  dove  $\nu_{ph}$  è la frequenza vibrazionale dei fononi che attivano il processo di trasferimento,  $\alpha$  è l’inverso della distanza di localizzazione dello stato elettronico,  $W$  è la differenza energetica tra lo stato di arrivo e quello di partenza, e  $R$  è la distanza tra gli stati elettronici tra cui avviene il trasferimento. Si tratta di un modello che trascura la natura polaronica del trasferimento. Si osservi che la probabilità di transizione è direttamente legata al tasso di sovrapposizione e alla differenza energetica tra gli stati elettronici. Perché l’energia si conservi in un processo di trasferimento di carica, un trasferimento da un dato stato elettronico ad uno ad energia superiore richiede un fonone che fornisca l’energia in difetto, mentre un trasferimento ad uno stato ad energia inferiore richiede l’attivazione di un fonone che assorba l’energia in eccesso. Ne consegue che il primo processo è attivato termicamente, mentre il secondo può avvenire in qualsiasi situazione e coincide in sostanza con la tendenza del sistema di andare verso

la configurazione a energia minore. Conseguenza del modello è che deve esistere un fonone ad energia  $W$ . Quindi il trasferimento tra due stati localizzati può aver luogo solo se a quella particolare temperatura esiste un fonone in grado di assistere il processo.

- Marcus (o modello polaronico):  $W_{ij} = \frac{2\pi}{\hbar} \left( \frac{1}{2\pi\lambda_{ext}k_B T} \right)^{1/2} |H_{PR}|^2 \exp\left(-\frac{(\lambda+\Delta G_0)^2}{4\lambda k_B T}\right)$  dove  $\lambda$  è l'energia di riorganizzazione,  $|H_{PR}|^2$  è l'integrale di trasferimento che tiene conto della sovrapposizione delle funzioni d'onda elettroniche,  $\Delta G_0 = W$  è la differenza energetica tra i minimi (in una descrizione in approssimazione lineare basata su una coordinata generalizzata) dello stato elettronico di arrivo e quello di partenza. Il modello polaronico è un modello semi-classico. Incorpora il fatto che le cariche inducono una polarizzazione del mezzo che le circonda, e quindi una sua deformazione. Il trasferimento di un portatore implica quindi una riorganizzazione del mezzo che lo circonda e può essere modellizzato come una reazione di ossidriduzione  $A^- + B \rightarrow A + B^-$  per un elettrone,  $A^+ + B \rightarrow A + B^+$  per una buca. In sostanza, la probabilità di trasferimento di Marcus rappresenta la probabilità che il sistema costituito dai reagenti ha di raggiungere una configurazione energeticamente equivalente a quella dei prodotti. Un risultato fondamentale della teoria di Marcus è quello di prevedere l'esistenza di una regione invertita: ovvero la probabilità non cresce indefinitamente al diminuire dell'energia dello stato di arrivo per la presenza di un contributo aggiuntivo all'argomento dell'esponenziale pari all'energia di riorganizzazione.

Entrambi i formalismi qui presentati corrispondono ai casi limite di una teoria del tutto più generale fondata su un approccio perturbativo tempo dipendente in approssimazione di accoppiamento elettronico debole. Il risultato di Mott è valido sotto ipotesi di accoppiamento elettrone-fonone debole e/o a basse temperature, mentre quello di Marcus si applica ai casi dove l'accoppiamento elettrone fonone è grande e/o ad alte temperature (alto o basso è riferito al rapporto  $\Delta E/k_B T$ , dove  $\Delta E$  è la differenza energetica totale tra la configurazione finale e quella iniziale). Si tenga a mente che l'approccio di Mott è stato inizialmente sviluppato per solidi inorganici, e solo successivamente esteso al caso dei solidi organici disordinati. Il carattere molecolare e l'alta polarizzabilità delle molecole organiche fa della teoria di Marcus un formalismo più appropriato per lo studio dei solidi organici.

### 5.3 Il modello di Mott

La teoria di Anderson degli stati localizzati (discussa in Appendice E) dimostra che in generale un solido disordinato è caratterizzato dalla compresenza di stati delocalizzati e di stati localizzati separati da un *mobility edge*, identificando una condizione di soglia

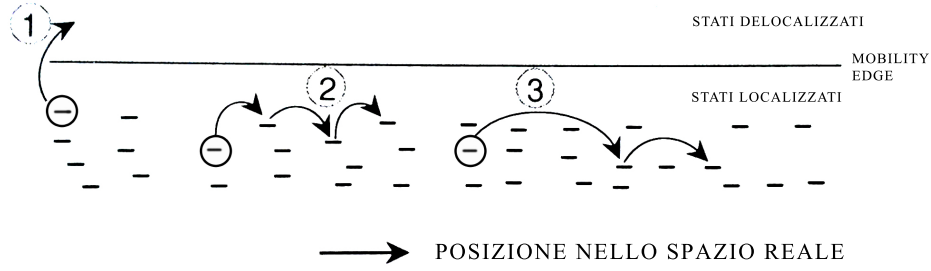
sul disordine affinché tutti gli stati siano localizzati spazialmente. L'esistenza nei solidi organici (polimerici) di un mobility edge è tutta da dimostrare. E' logico pensare che gli stati elettronici altamente energetici siano fortemente delocalizzati, e che quindi il loro integrale di sovrapposizione sia sufficientemente grande da creare bande elettroniche di ampiezza molto maggiore delle fluttuazioni dovute ai polaroni, sicché valga il concetto di banda elettronica e il trasporto possa essere modellizzato per stati delocalizzati dove la resistività è dettata dai centri di scattering. E' meno scontato verificare che l'energia termica che corrisponde a tale situazione sia fisicamente compatibile con il sistema. In generale in un solido organico gli stati si suppongono tutti localizzati. Il formalismo di Kubo-Greenwood (discusso in appendice D) dimostra che la conducibilità elettrica di un solido è determinata dalla conducibilità elettrica caratteristica degli elettroni al livello di Fermi (a temperatura zero), e che dipende fortemente dal grado di sovrapposizione delle funzioni d'onda di siti adiacenti.

Mott identifica tre meccanismi di conduzione<sup>[4],[5]</sup> nei solidi disordinati che dipendono strettamente dalla posizione del livello di Fermi, e per ognuno dei quali l'effetto della temperatura (o dei fononi) è diverso:

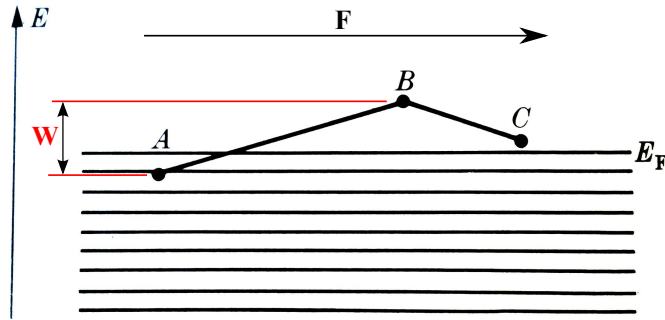
1. lungo gli stati delocalizzati, previa eccitazione dei portatori a partire da livelli prossimi a quello di Fermi. Si tratta di un processo attivato termicamente dove la resistenza è determinata dagli stessi fononi che ne avviano il processo;
2. per *hopping*, ovvero per attivazione termica tra stati localizzati primi vicini: l'energia termica consente ad un portatore di "saltare" dallo stato ad energia  $E$  dell'atomo di appartenenza ad uno stato adiacente ad energia  $E' < E + \hbar\omega_{MAX}$ , dove  $\hbar\omega_{MAX} \sim k_B T$  è l'energia massima dei fononi della struttura a quella data temperatura. E' un meccanismo assistito dai fononi caratteristico di strutture dove il livello di Fermi giace nel centro della banda degli stati discreti e che interessa solo stati localizzati primi vicini;
3. per *variable range hopping*, ovvero per processi di hopping dove gli stati interessati non sono necessariamente primi vicini.

Con riferimento alla sola conduzione per *hopping*, la densità di corrente è determinata dalla frequenza con la quale gli elettroni prossimi al livello di Fermi "saltano" da uno stato localizzato (A) ad energia  $E_A < E_F$  ad uno stato localizzato (B) ad energia  $E_B > E_F$ . La probabilità che ciò avvenga è data dal prodotto dei seguenti fattori

- il fattore di Boltzmann  $e^{-\frac{W}{k_B T}}$ , dove  $W = E_B - E_A$  è la differenza energetica tra i due stati, che quantifica la capacità statistica del processo;
- la frequenza  $\nu_{ph}$  di oscillazione del fonone che attiva il processo. Deriva dalla formazione dei polaroni per effetto degli stati localizzati;



**Fig. 5.5.** Rappresentazione dei tre principali meccanismi di conduzione in un solido disordinato: 1) per stati delocalizzati, 2) per hopping, 3) per variable range hopping<sup>[4]</sup>.



**Fig. 5.6.** meccanismo di conduzione per hopping. Sono mostrati due hopping: da A a B e da B a C. Le linee orizzontali rappresentano livelli energetici discreti.

- la sovrapposizione delle funzioni d'onda localizzate secondo l'elemento di matrice  $D_{E',E} = \int \psi_{E'}^* \frac{\partial}{\partial x} \psi_E d^3x$  dato dal formalismo di Kubo-Greenwood.

Se la localizzazione è molto forte l'hopping interesserà solamente gli stati primi vicini poiché il fattore  $e^{-2\alpha R}$  risultante dall'elemento di matrice  $D_{E',E}$ , dove  $R$  è la distanza tra gli stati, andrà a zero molto rapidamente. La conduzione degenera allora in quella che in letteratura è chiamata *Miller-Abrahams hopping* o solamente *hopping* (da coloro che per primi la hanno formulata in riferimento alla conduzione per impurità).

Il numero di elettroni che partecipano alla conduzione è dato da  $N(E_F)k_B T$ , dove  $N(E_F)$  è la densità degli stati al livello di Fermi,  $k_B T$  è l'intervallo di energia eccitabile, e si è supposto  $N(E_F)$  costante nell'intervallo  $E_F \div E_F \pm k_B T$ . Definita la direzione in cui è applicato un campo elettrico esterno  $F$ , la conducibilità è definita al netto del processo di hopping inverso secondo la

$$\sigma \sim \nu_{ph} \exp(-2\alpha R) \left[ \exp\left(-\frac{W - qRF}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{W + qRF}{k_B T}\right) \right] \quad (5.7)$$

Quindi la densità di corrente risulta



$$J \sim qk_B T N(E_F) R \nu_{ph} \exp(-2\alpha R) \left[ \exp\left(-\frac{W - qRF}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{W + qRF}{k_B T}\right) \right] \quad (5.8)$$

$$= 2qk_B T N(E_F) R \nu_{ph} \exp\left(-2\alpha R - \frac{W}{k_B T}\right) \sinh\left(\frac{qRF}{k_B T}\right) \quad (5.9)$$

dove la velocità effettiva del trasporto  $v$  dipende dallo spettro dei fononi e in genere è indicata come  $v = R\nu_{ph}$ . Una stima della separazione energetica tra stati è ottenibile dalla definizione stessa della densità degli stati  $W \sim 1/R_0^3 N(E_F)$ , dove  $R_0$  è la distanza media tra stati primi vicini. Si sottolinea che la densità di corrente espressa dalla (5.8) è valida solo quando gli stati sono tutti localizzati in accordo con la teoria di Anderson, ovvero quando  $\alpha R_0 \gg 1$ . Per campi piccoli si può sviluppare in serie Taylor il sinh e la (5.8) si riduce alla

$$J \sim 2q^2 N(E_F) R^2 \nu_{ph} \exp\left(-2\alpha R - \frac{W}{k_B T}\right) F \quad (5.10)$$

da cui

$$\sigma = \frac{J}{F} \sim 2q^2 N(E_F) R^2 \nu_{ph} \exp\left(-2\alpha R - \frac{W}{k_B T}\right) \quad (5.11)$$

Per capire quando questa semplificazione è applicabile bisogna stimare il campo elettrico massimo per cui è valida

$$\frac{qRF}{k_B T} \ll 1 \Leftrightarrow F \ll \frac{k_B T}{qR} \sim \frac{0,025 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} J}{1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 10^{-9} Cm} = 25 \cdot 10^6 Vm^{-1}$$

che per un campione di  $1cm$  implica

$$Tensione \ll 25 \cdot 10^6 Vm^{-1} \cdot 10^{-2} m = 250kV$$

ovvero sempre per le applicazioni di tipo pratico. Quindi, per piccoli campi elettrici la conducibilità elettrica per *hopping* presenta un andamento in funzione della temperatura del tipo  $e^{-\frac{T_0}{T}}$ .

Quando gli stati sono localizzati solo debolmente, ovvero quando  $\alpha R_0 \sim 1$ , il fenomeno di hopping può interessare anche stati non adiacenti e si parla allora di *variable range hopping*. Mott ha dimostrato che questo fenomeno si presenta anche a basse temperature per sistemi dove  $\alpha R_0 \gg 1$ , determinando di fatto l'andamento della conducibilità per  $T \rightarrow 0$ . A basse temperature infatti l'energia dei fononi attivi è piccola e il trasferimento elettronico tra stati adiacenti richiede la presenza di stati ad energia comparabile. Infatti per la conservazione dell'energia deve valere  $E_{\text{stato elettronico finale}} = E_{\text{stato elettronico iniziale}} + E_{\text{fonone}}$ . Se non ci sono stati primi vicini che soddisfano questa richiesta (si ricordi che gli stati sono distribuiti statisticamente nello spazio), l'hopping è proibito e risulta invece favorito l'hopping tra stati lontani, seppur il grado di sovrapposizione delle funzioni d'onda tra stati lontani sia piccolo. Questo fenomeno di origine prettamente quantistica induce un

andamento caratteristico della conducibilità a bassa temperatura. Per determinarlo si consideri una sfera di raggio  $R$  centrata nella posizione di un dato stato localizzato. Il numero di stati prossimi al livello di Fermi in essa contenuti sono  $\frac{4}{3}\pi R^3 N(E_F)$ , e dunque la differenza energetica media tra gli stati coinvolti nel processo di hopping è data da  $W = \frac{3}{4\pi R^3 N(E_F)}$ . Si osservi che maggiore è la distanza del “salto”, minore è l’energia di attivazione richiesta, in accordo con il fatto che all’aumentare della regione considerata cresce la probabilità di trovare stati a energia prossima a quella dello stato di partenza. Tuttavia non bisogna dimenticare l’andamento esponenziale decrescente dell’integrale di sovrapposizione, strettamente dipendente dalla separazione tra stati localizzati. La distanza di hopping media in una sfera è  $\bar{R} = \frac{3}{4}R$ . Assumendo che  $\nu_{ph}$  dipenda poco da  $R$  e  $T$  esiste una distanza ottimale che massimizza la probabilità di hopping

$$\frac{d}{dR} \left[ \nu_{ph} \exp \left( -2\alpha \bar{R} - \frac{W}{k_B T} \right) \right] = 0 \Leftrightarrow \bar{R} = \left[ \frac{1}{8\pi\alpha N(E_F) k_B T} \right]^{\frac{1}{4}} \quad (5.12)$$

Sostituendo questo valore di distanza ottimale nella (5.11) al posto di  $R$  si ottiene

$$\sigma = A \exp \left( -\frac{B}{T^{1/4}} \right) \quad (5.13)$$

dove

$$A = 2q^2 N(E_F) R^2 \nu_{ph} \quad (5.14)$$

$$B = 2 \left( \frac{3}{2\pi} \right)^{\frac{1}{4}} \left( \frac{\alpha^3}{k_B N(E_F)} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (5.15)$$

Si può dimostrare in breve che per sistemi confinati quanticamente la conducibilità diventa

$$\sigma = A \exp \left( -\frac{B}{T^{1/(1+D)}} \right) \quad (5.16)$$

dove  $D$  è la dimensionalità del mezzo.  $A$  e  $B$  sono ovviamente funzioni del tipo di materiale che si sta considerando. A basse temperature, a causa del congelamento dei fononi, ci si aspetta dunque una conduzione per *variable range hopping* con andamento tipico descritto da  $e^{-\frac{T_0}{T^{1/(1+D)}}}$ .

Per determinare se un materiale conduce per *hopping* o per *variable range hopping* si studia la conducibilità in funzione della temperatura costruendo il grafico di Arrhenius ( $\ln\sigma - 1/T^\alpha$ ). La retta che meglio interpola il grafico (quella con la minore deviazione standard del coefficiente angolare) determina il coefficiente angolare della retta e quindi l’esponente di  $T$ . Si precisa che in vista delle approssimazioni matematiche fatte nel ricavare teoricamente l’andamento della conducibilità con la temperatura, tale esponente ci si aspetta deviare dal valore nominale di  $\epsilon$ , dove  $\epsilon$  è una quantità piccola ( $\ll 1/4$ ).

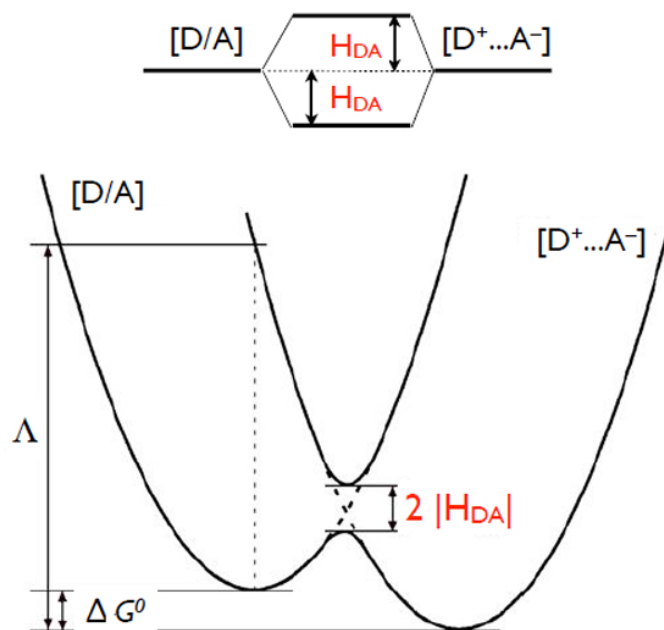
## 5.4 Il modello di Marcus

R. A. Marcus è stato il primo a formulare una teoria<sup>[6],[7]</sup> per il trasporto nei solidi organici disordinati. Si basa su un modello classico puramente elettrostatico e si fonda sull'ipotesi che le molecole che costituiscono il solido e che partecipano al processo di trasferimento elettronico siano attratte solo debolmente. In termini quantistici si richiede che le funzioni d'onda elettroniche delle due molecole siano poco sovrapposte o, alla luce della teoria di Anderson, che gli stati siano tutti localizzati. Il modello di Marcus è applicabile solo a reazioni dove non si verificano rotture di legami chimici. Si osservi che per quanto le funzioni d'onda elettroniche delle molecole che partecipano alla reazione devono essere solo debolmente sovrapposte, è necessario che lo siano, altrimenti non potrebbe aver luogo nessuna reazione chimica. D'ora in avanti, in accordo con la teoria originariamente sviluppata da Marcus, ove si fa riferimento al solvente che circonda le molecole che partecipano al trasferimento, si intende l'ambiente in cui esse sono immerse, sia esso un solido molecolare, sia esso un fluido.

Si consideri un sistema in equilibrio termodinamico con il solvente in cui è immerso. Il sistema può essere costituito da una singola molecola, da una coppia di molecole, o da strutture molto più complesse. Classicamente è possibile descrivere il sistema in termini dell'energia libera di Gibbs (a pressione costante) in funzione delle coordinate normali che ne determinano la struttura. Ciò è possibile in un iperspazio a  $3N-6$  dimensioni (le  $3N-6$  dimensioni sono dovute alle coordinate normali che caratterizzano il sistema) dove il sistema in equilibrio si muove su una ipersuperficie isoenergetica. La superficie è determinata da tutti quei punti dell'iperspazio, ovvero tutte le possibili configurazioni atomiche, cui corrisponde la stessa energia libera. A titolo semplificativo si consideri una molecola biatomica: l'unica coordinata normale è la distanza interatomica tra i due atomi. L'iperspazio si riduce dunque ad uno spazio unidimensionale e ciò consente di rappresentare graficamente con eleganza e semplicità in un piano l'energia libera in funzione della unica coordinata normale. Si è soliti ricondurre situazioni molto complesse, caratterizzate da molte coordinate normali, alla situazione più semplice possibile, quella della biatomica, definendo una *coordinata globale* che tiene conto di tutti i gradi di libertà del sistema attraverso una opportuna combinazione lineare di molti contributi quali coordinate nucleari (traslazioni, rotazioni e vibrazioni) e posizioni e orientazioni delle molecole di solvente relativamente a quelle del sistema. La teoria di Marcus è dunque una teoria lineare: assume che la risposta del sistema a modificazioni del solvente (e viceversa) sia lineare (ovvero elastica) e quindi, detta  $x$  la coordinata globale e  $G$  l'energia libera di Gibbs,  $G(x) \sim x^2$ .

### 5.4.1 Superfici adiabatiche e non-adiabatiche

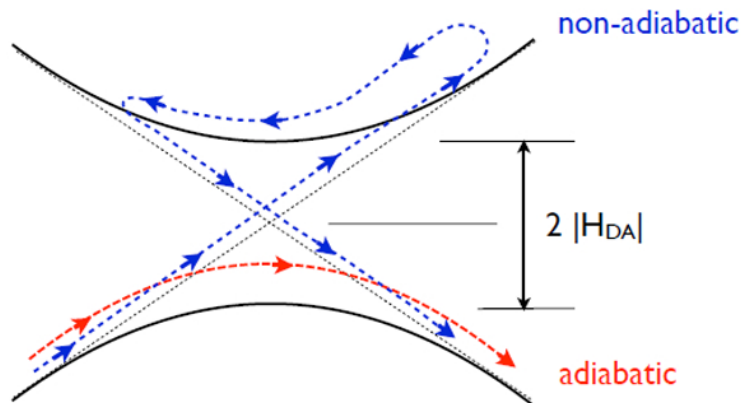
Prima di entrare nel merito della teoria di Marcus è bene distinguere tra due tipologie di superfici isoenergetiche nello spazio configurazionale: le superfici adiabatiche e quelle



**Fig. 5.7.** Splitting energetico delle superfici dovuto ad effetti quantistici.

diabatiche (o non-adiabatiche). Le superfici adiabatiche<sup>[8]</sup> sono tali per cui, dato un sistema costituito ad esempio da due o più molecole, esistono più geometrie energeticamente degeneri. Al contrario, si definiscono non-adiabatiche (si preferisce adottare la doppia negazione poiché è d'uso comune) quelle superfici che non presentano degenerazioni. La teoria dei gruppi consente di identificare quali sono le simmetrie che un sistema deve soddisfare affinché le sue superfici isoenergetiche siano o meno adiabatiche.

Dal punto di vista quantistico, la transizione è descritta da uno stato metastabile intermedio ottenuto come combinazione lineare dello stato associato alla configurazione dei soli reagenti e dello stato associato alla configurazione dei soli prodotti. E' noto che tale sovrapposizione dà origine ad uno splitting dei livelli energetici del sistema intermedio, che non coincidono più con quelli del sistema di partenza, né con quelli del sistema di arrivo (si veda Fig. 5.7). Dunque, se da un punto di vista classico, esistono regioni dello spazio configurazionale dove le configurazioni dei prodotti e dei reagenti sono energeticamente degeneri, questo non si verifica in meccanica quantistica, poiché lo splitting dello stato intermedio previene tale sovrapposizione. L'ampiezza dello splitting è pari a  $2|H_{DA}|$ , dove  $H_{DA}$  è l'elemento di matrice di accoppiamento elettronico donore-accettore. La distinzione tra superfici adiabatiche e non-adiabatiche si basa allora sul valore di  $|H_{DA}|$ : quando  $|H_{DA}| \gg k_B T$  le superfici sono adiabatiche, quando  $|H_{DA}| \approx k_B T$  sono invece non-adiabatiche. In un processo di trasferimento elettronico adiabatico il sistema reagente rimane sempre sulla superficie di potenziale a energia inferiore, mentre in un processo non-adiabatico esiste una probabilità non nulla che il sistema, durante il trasferimento, assorba energia termica "saltando" (per effetto tunnel) sulla curva di potenziale a energia superiore.

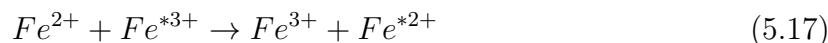


**Fig. 5.8.** Schema del processo di trasferimento elettronico adiabatico e non-adiabatico.

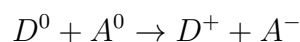
Le probabilità di transizione sono dunque fortemente affette dai fenomeni termici.

### 5.4.2 Modello classico

I primi esperimenti sul trasferimento elettronico risalgono agli anni 50 e vennero condotti su isotopi radioattivi<sup>[6]</sup>. La (5.17) ne riporta un'esempio, dove l'asterisco denota la specie radioattiva



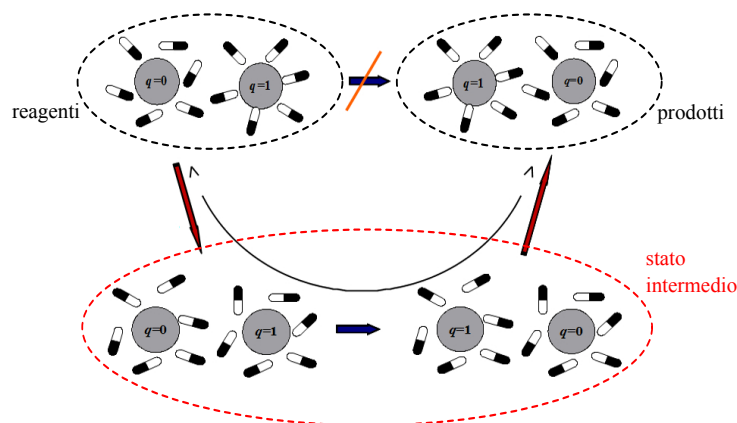
Si tratta di una reazione molto semplice dove i prodotti sono uguali ai reagenti. Ciò consente di trascurare uno dei fattori che maggiormente influenza il tasso delle reazioni chimiche, ovvero la stabilità termodinamica relativa tra prodotti e reagenti; e dove non si osservano rotture di legami chimici, ma semplicemente il trasferimento di un elettrone da un atomo all'altro. D'ora in avanti si suppone di avere sempre a che fare con processi del tipo



dove  $A$  è la molecola accettore,  $D$  è la molecola donore, e

1. prodotti e reagenti sono uguali;
2. non si verificano rotture di legami chimici.

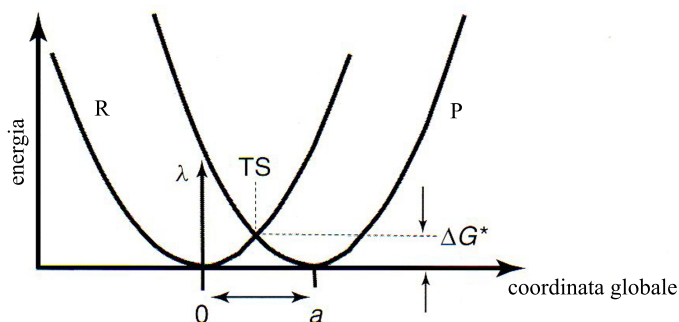
Il trasferimento di un elettrone da una molecola all'altra è tale per cui i prodotti della "reazione" si trovano in un ambiente che non soddisfa la condizione di equilibrio termodinamico<sup>[9]</sup>. La ragione risiede nel principio di Frank-Condon: le dinamiche elettroniche sono molto più rapide delle dinamiche atomiche, così che, in una visione prettamente classica, il tempo che un elettrone impiega a passare dal donore all'accettore (la transizione è verticale) non è sufficiente affinché le strutture atomiche del solvente e del sistema possano riorganizzarsi assumendo una configurazione di equilibrio. Il risultato è che i prodotti si formano in un ambiente consono ai reagenti al quale non corrisponde un minimo



**Fig. 5.9.** Schema del trasferimento elettronico secondo il modello di Marcus. Lo stato intermedio è attivato termicamente ed è oggetto della reazione.

dell'energia configurazionale. Affinché il trasferimento possa avvenire deve quindi essere vinta una barriera di potenziale che corrisponde all'eccesso di energia rispetto alla situazione di equilibrio dovuta proprio alle interazioni coulombiane tra il sistema e il solvente fuori equilibrio. A trasferimento completato, la nuvola elettronica propria delle molecole che partecipano alla reazione viene modificata e interagisce con il solvente ruotandone i dipoli elettrici e alterandone le distanze inter/intramolecolari in modo tale da riportarlo, in un tempo sufficientemente lungo, alla condizione di equilibrio corrispondente alla configurazione dei prodotti. Poiché il processo richiede la conservazione dell'energia libera, è necessario che sia mediato da un "ente" esterno che fornisca l'energia sufficiente a vincere la barriera. Questo ente corrisponde, nella teoria di Marcus, alla temperatura, la quale fornendo energia termica al sistema è in grado di *attivarne termicamente* i processi di trasferimento (in meccanica quantistica la temperatura è rappresentata dai fononi). In un'ottica statistica, si direbbe che le fluttuazioni delle coordinate normali sono tali da indurre fluttuazioni nella coordinata globale e quindi nell'energia libera del sistema reagenti e del sistema prodotti che hanno dunque una probabilità non nulla di essere le stesse. La sovrapposizione in un punto dell'iperspazio configurazionale delle funzioni energia rende le due configurazioni energeticamente indistinguibili e quindi statisticamente equamente probabili. Quando donore e accettore sono molecole molto grandi, il trasferimento di un elettrone induce una modifica infinitesima alle nuvole elettroniche e dunque l'ambiente in cui si trovano i prodotti al termine della reazione è poco diverso da quello di equilibrio. Ciò significa che la barriera di potenziale aggiuntiva è minore per molecole di grandi dimensioni.

Il modello alla base della teoria di Marcus prevede di poter considerare i reagenti come due sfere rigide immerse in un dielettrico continuo rappresentante il solvente. Ogni sfera giace al centro di una sfera concentrica più grande di raggio  $a$  di dielettrico saturo. Il tutto è immerso in una regione di dielettrico non saturo. Con il termine saturo si intende una regione dello spazio rigida dove tutte le molecole di solvente sono completamente



**Fig. 5.10.** Parabole dell'energia libera del sistema prodotti e del sistema reagenti per un trasferimento dove i prodotti sono uguali ai reagenti. Una transizione verticale da "0" non può avvenire spontaneamente<sup>[10]</sup>.

orientate e in equilibrio termodinamico. Nel seguito si descriverà dapprima il trasferimento elettronico tra due molecole identiche, poi si estenderà la trattazione a molecole qualsiasi.

Si consideri una reazione di trasferimento elettronico tra due molecole uguali e si distinguano i reagenti R dai prodotti P<sup>[9],[10]</sup>. Anche se i due sistemi sono gli stessi, all'atto del trasferimento i prodotti finiscono in un ambiente con cui non sono in equilibrio termodinamico. La coordinata globale  $x$  non cambia perché, per il principio di Frank-Condon, le dinamiche atomiche sono infinitamente più lente di quelle elettroniche, ma la funzione  $G(x)$  risulta traslata di una certa quantità  $a$ , a rendere conto del fatto che l'energia libera dei prodotti nel solvente è maggiore di quella dei reagenti in equilibrio con il solvente. In Fig. 5.10 sono mostrate le curve di energia libera in funzione della coordinata globale associate rispettivamente alle configurazioni dei reagenti e dei prodotti. Le superfici energetiche (si abusa del termine ma si intendono le ipersuperfici isoenergetiche nell'iperspazio configurazionale) sono quadratiche nella coordinata globale, come richiesto dalle ipotesi di linearità, e si intersecano in corrispondenza di quello che si chiama *stato di trasferimento* (*transfer state* TS) che corrisponde ad una particolare configurazione di coordinate normali.

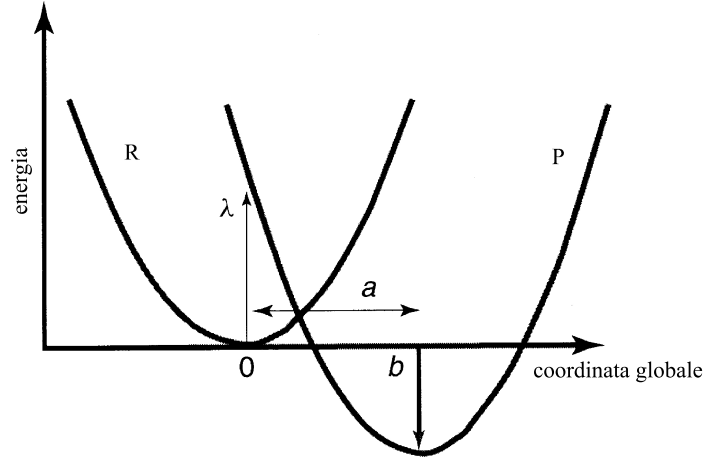
$$\begin{aligned}
 G_R(x) &= x^2 \\
 G_P(x) &= (x - a)^2 \\
 G_R(x) = G_P(x) &\iff x = \frac{a}{2}
 \end{aligned}
 \tag{5.18}$$

L'energia libera di Gibbs in corrispondenza dello stato di trasferimento di carica vale

$$G_{R,P} \left( \frac{a}{2} \right) = \frac{a^2}{4} = \frac{\lambda}{4}
 \tag{5.19}$$

dove  $\lambda$  è detta *energia di riorganizzazione*, ovvero l'energia necessaria a distorcere la configurazione dei reagenti in quella dei prodotti senza indurre il processo di trasferimento elettronico. In altri termini è l'energia necessaria a indurre una transizione verticale.

Poiché il trasferimento elettronico è un processo statistico legato alla probabilità che i



**Fig. 5.11.** parabole dell'energia libera del sistema prodotti e del sistema reagenti per un generico trasferimento. “b” quantifica la differenza energetica tra le strutture reagenti e prodotti all'equilibrio termodinamico<sup>[10]</sup>.

punti rappresentativi delle due diverse configurazioni (reagenti e prodotti) nello spazio configurazionale si trovino sulla stessa superficie isoenergetica, si può ricorrere alla statistica di Boltzmann per determinare questa probabilità, e quindi il tasso di transizione elettronica. Definito lo zero energetico pari al minimo delle due curve di energia libera, la probabilità che i due sistemi R e P si trovino nello stato di transizione, ovvero a energia  $G(x) = \frac{\lambda}{4}$ , è data dalla formula di Arrhenius (diretta discendente dell'equazione di Boltzmann):

$$K_{ET} = Ae^{-\frac{\Delta G^*}{k_B T}} = Ae^{-\frac{\lambda}{4k_B T}} \quad (5.20)$$

dove  $k_B$  è la costante di Boltzmann,  $T$  è la temperatura espressa in Kelvin,  $A$  è un prefattore che dipende dalla natura del processo (es: bimolecolare, intramolecolare).

Si vuole ora estendere la trattazione al caso di due molecole generiche (non necessariamente uguali). Con riferimento alla Fig. 5.11 risulta

$$\begin{aligned} G_R(x) &= x^2 \\ G_P(x) &= (x - a)^2 + b \\ G_R(x) = G_P(x) &\iff x = \frac{a^2 + b}{2a} \end{aligned} \quad (5.21)$$

dove  $b$  può assumere anche valori negativi. L'energia libera di Gibbs in corrispondenza dello stato di transizione vale

$$G_{R,P} \left( \frac{a^2 + b}{2a} \right) = \left( \frac{a^2 + b}{2a} \right)^2 = \frac{(\lambda + \Delta G^0)^2}{4\lambda} = \frac{\lambda}{4} \left[ 1 + \frac{\Delta G^0}{\lambda} \right]^2 = \Delta G^* \quad (5.22)$$

dove  $\Delta G^0 = b$  è l'energia libera di reazione standard,  $\lambda$  è l'energia di riorganizzazione e  $\Delta G^*$  è l'energia necessaria ad attivare il trasferimento elettronico. Ancora il rate di transi-



zione è descritto dalla formula di Arrhenius (5.20). Il termine di riorganizzazione  $\lambda$  viene generalmente diviso nella somma di due termini, uno interno  $\lambda_{int}$  relativo alla variazione di energia elastica dovuta al riarrangiamento dei legami chimici che caratterizzano rispettivamente prodotti e reagenti, l'altro esterno  $\lambda_{ext}$  relativo alla variazione di interazione coulombiana media tra il sistema e il solvente, e dunque alla riorganizzazione dei dipoli elettrici del solvente.

L'energia di riorganizzazione interna  $\lambda_{int}$  si esprime tramite la seguente equazione

$$\lambda_{int} = \frac{1}{2} \sum_j k_j (Q_j^R - Q_j^P)^2 \quad (5.23)$$

dove  $Q_j^{R,P}$  è il valore di equilibrio della coordinata del modo normale j-esimo del sistema rispettivamente di soli reagenti R e di soli prodotti P, e  $k_j$  è la costante di forza ridotta  $k_j = 2 \frac{k_j^R k_j^P}{k_j^R + k_j^P}$ , con  $k_j^{R,P}$  costanti di forza del modo j-esimo per R e P rispettivamente. Si osservi che la costante di forza ridotta è la serie delle costanti di forza di reagenti e prodotti. Ciò deriva dal fatto che lo stato intermedio (la cui energia deve essere raggiunta perché il trasferimento elettronico avvenga) è descritto in meccanica quantistica da una combinazione lineare (ovvero una serie) degli stati di partenza e arrivo. L'energia di riorganizzazione interna è frutto del rilassamento molecolare per effetto della presenza/assenza di una carica localizzata. In essa si nasconde quindi l'effetto dell'interazione della carica con il campo di polarizzazione, ovvero la natura polaronica del processo.

L'energia di riorganizzazione esterna  $\lambda_{ext}$  è determinata ricorrendo al modello a sfere rigide e considerando il solvente un dielettrico continuo caratterizzato da una propria permittività dielettrica. L'energia necessaria ad instaurare una determinata configurazione si ottiene integrando la densità di energia elettrostatica su tutto lo spazio e risulta

$$\lambda_{ext} = \frac{(\Delta e)^2}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{1}{2r_D} + \frac{1}{2r_A} - \frac{1}{r_{DA}} \right] \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon_r} \right) \quad (5.24)$$

dove  $\Delta e$  è la carica trasferita nella reazione,  $\epsilon_0$  è la costante di permittività elettrica del vuoto,  $r_D$  e  $r_A$  sono rispettivamente i raggi delle molecole donore e accettore,  $r_{DA}$  è la distanza tra i centri delle molecole,  $\epsilon_r$  è la costante di permittività elettrica del solvente, e  $\epsilon(\omega) = n^2$  è la permittività elettrica del solvente ad alta frequenza (sotto ipotesi di omogeneità del solvente). I primi due termini tra parentesi quadre sono relativi all'energia immagazzinata nelle strutture donore e accettore, il terzo termine è invece l'energia di interazione tra di esse. L'energia di riorganizzazione esterna è dunque pari alla differenza di energia tra la configurazione caratterizzata da permittività elettrica ad alta frequenza e quella con permittività elettrica statica. L'origine di questo risultato è intuitivo e discende dai diversi tempi caratteristici del trasferimento elettronico e del riarrangiamento della struttura molecolare verso la condizione di equilibrio termodinamico con il solvente. Nel dettaglio: la polarizzazione di un qualunque mezzo dielettrico è

definita come  $\rho_m(\mathbf{r}) = -\nabla \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r})$ , dove  $\rho_m(\mathbf{r})$  è la densità di carica del mezzo (non libera). Ne discende la seguente fondamentale relazione<sup>[14]</sup> della fisica classica  $\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \langle \rho_m(\mathbf{r}) \rangle \mathbf{r}$  che definisce la polarizzazione come il momento di dipolo elettrico medio per unità di volume, mediato su un numero di dipoli sufficientemente grande da poterne trarre conclusioni statistiche. Il raggio  $\mathbf{r}$  è la distanza vettoriale da un punto scelto come centro di riferimento. La polarizzazione è dunque una funzione della posizione. Per via delle diverse dinamiche caratteristiche di elettroni e nuclei, la polarizzazione atomica non risponde istantaneamente alla variazione dei campi. Al contrario la polarizzazione elettronica risponde istantaneamente. Conviene dunque separare la polarizzazione nei contributi elettronici e atomici, rispettivamente  $P_E(\mathbf{r})$  e  $P_U(\mathbf{r})$ . In un generico punto dello spazio la polarizzazione è allora data dalla somma

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \mathbf{P}_E(\mathbf{r}) + \mathbf{P}_U(\mathbf{r}) \quad (5.25)$$

ed è proporzionale al campo elettrico generato dal sistema per mezzo della sua suscettibilità  $\chi$  secondo la

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = (\chi_E + \chi_U) \mathbf{E}(\mathbf{r}) \quad (5.26)$$

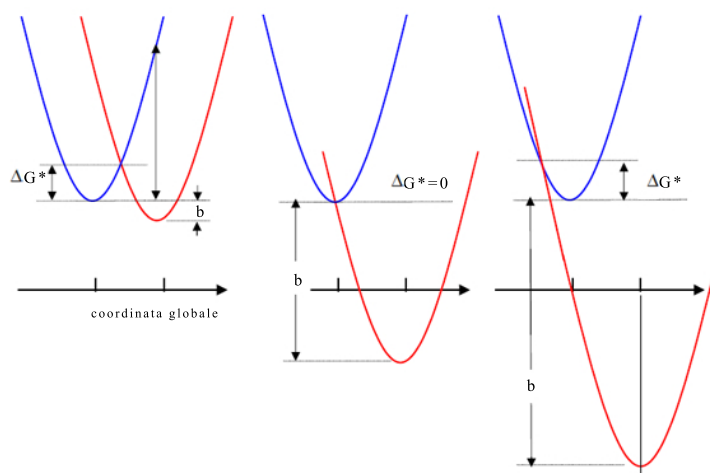
Definito il vettore spostamento dielettrico per un mezzo isotropo  $\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$ , e ricordando la nota relazione  $\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}$ , dove  $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$  è la permittività elettrica (in una teoria più generale è un tensore), segue che  $\mathbf{P}$  e  $\mathbf{E}$  sono legati dalla fondamentale

$$\mathbf{P} = (\epsilon - \epsilon_0) \mathbf{E} = (\epsilon_r - 1) \epsilon_0 \mathbf{E} \quad (5.27)$$

e poiché  $\mathbf{P} = \chi \mathbf{E}$  si ottiene infine

$$\chi = \epsilon - \epsilon_0 = (\epsilon_r - 1) \epsilon_0 \quad (5.28)$$

Quando il campo elettrico è costante (o lentamente variabile)  $\epsilon$  diventa la permittività elettrica statica  $\epsilon_s$ . Sotto ipotesi di campo lentamente variabile sia la polarizzazione elettronica sia quella nucleare rispondono istantaneamente (in altri termini significa che la condizione di equilibrio è già stata raggiunta a seguito di un transitorio) e risulta dunque che  $\mathbf{P} = \mathbf{P}_U + \mathbf{P}_E = (\chi_U + \chi_E) \mathbf{E}$  e quindi  $\epsilon_s = (\chi_E + \chi_U) + \epsilon_0$ . Quando invece il campo oscilla ad alta frequenza, solo la polarizzazione elettronica riesce a seguire il campo e  $\epsilon$  diventa la permittività elettrica ottica  $\epsilon_{opt} = n^2$ , dove  $n$  è l'indice di rifrazione del mezzo. Dunque in tal caso  $\mathbf{P} = \mathbf{P}_E = \chi_E \mathbf{E}$ , cui segue  $\epsilon_{opt} = \chi_E + \epsilon_0$ . Durante la reazione di ossido riduzione l'elettrone induce una variazione del campo elettrico molto rapida (la scala temporale è quella tipica delle transizioni elettroniche  $\approx 10^{-12} s^{-1}$ ), quindi la configurazione finale è tale per cui solo la polarizzazione elettronica è in equilibrio elettrostatico, mentre non lo è quella nucleare. Allora l'energia necessaria ad instaurare



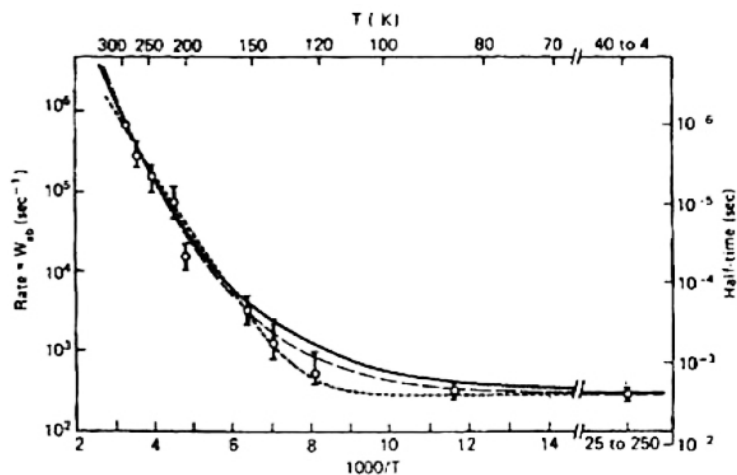
**Fig. 5.12.** La figura mostra la fisica della regione invertita. A parità di differenza nella coordinata globale tra reagenti (in blu) e prodotti (in rosso), all'aumentare del parametro  $b$  la barriera di potenziale  $\Delta G^*$  prima diminuisce, poi diventa pari a zero, poi aumenta di nuovo. Poiché la probabilità che avvenga una transizione elettronica va come  $e^{-\frac{\Delta G^*}{k_B T}}$ , la regola dell'ampiezza del band gap non è una buona regola per descrivere le reazioni di trasferimento.

una determinata configurazione è da intendersi come la differenza tra una situazione finale fuori equilibrio caratterizzata da una polarizzazione funzione della permittività elettrica ottica, e una situazione iniziale in equilibrio elettrostatico caratterizzata invece da una polarizzazione funzione della permittività statica.

Si osservi che nel definire la variazione di energia libera di Gibbs nel transfer state si è ommesso il contributo energetico dovuto all'entropia. La ragione è da ricercarsi nel fatto che la variazione di entropia è associata alla sola variazione tra reagenti e prodotti del numero di stati energeticamente degeneri (microstati) nella configurazione elettronica, essendo la configurazione atomica dei reagenti uguale a quella dei prodotti per il principio di Franck-Condon. Definito  $\Omega^*$  e  $\Omega$  il numero di microstati elettronici associati rispettivamente a  $X^*$  e  $X$ , la variazione di entropia risulta (dalla fisica statistica)  $\Delta S = -k_B \ln \frac{\Omega}{\Omega^*}$ . Poiché in genere  $\Omega^*$  e  $\Omega$  sono dello stesso ordine di grandezza,  $\Delta S \approx 0$ . Ciò conferma l'identità  $G_R = G_P$ .

### 5.4.3 La regione invertita

La teoria di Marcus prevede l'esistenza di una regione invertita<sup>[10]</sup>, ovvero di una regione dove il guadagno energetico che deriva da una transizione elettronica è grande ma il tasso di transizione è molto piccolo. Il miglior modo di apprezzare questo fenomeno è rifarsi alla Fig. (5.12). Si osservi come non è vero che all'aumentare del guadagno energetico la reazione diventa più probabile. Anzi, in accordo con la statistica di Boltzmann esiste un massimo di probabilità di trasferimento in corrispondenza di  $\Delta G^* = 0$ , dopo di che la probabilità torna a diminuire. La dimostrazione dell'esistenza della zona invertita ha



**Fig. 5.13.** Grafico della probabilità di trasferimento in funzione della temperatura per un dato composto organico. I dati sperimentali sono rappresentati da punti. Le curve in linea tratteggiata e continua sono il risultato di due diversi modelli matematici. Si osservi che la probabilità non raggiunge mai il valore zero, ma satura ad un valore compreso tra  $10^2$  e  $10^3 s^{-1}$  per temperature inferiori ai 100 K<sup>[9]</sup>.

confermato la validità della teoria di Marcus. Oggi esistono diversi prodotti in commercio che sfruttano proprio tale principio per generare fotoluminescenza a basso costo: l'iniezione di una miscela dà origine ad un trasferimento elettronico che favorisce configurazioni dei prodotti con piccole barriere nello stato di trasferimento a discapito di configurazioni che offrirebbero un guadagno energetico maggiore, ma che vengono popolate solo successivamente con un decadimento radiativo. In altri termini, la regione invertita è tale da ridurre il rate di decadimento radiativo, favorendo la popolazione di uno stato intermedio. L'ingegnerizzazione del processo può essere sfruttato per realizzare lampade di emergenza.

#### 5.4.4 Modello quantistico

Il modello classico si basa sulla legge di Arrhenius, e in quanto tale prevede che la probabilità di trasferimento tenda a zero per basse temperature. Esperimenti dimostrano<sup>[9]</sup> che tale andamento è sbagliato e che si osserva una saturazione del tasso di transizione per temperature al di sotto dei 100 K. La ragione di ciò è prettamente quantistica: il modello classico trascura la possibilità che il trasferimento avvenga per effetto tunnel. Se a ciò si aggiunge la capacità offerta dalla meccanica quantistica di modellizzare l'effetto delle superfici adiabatiche e non sul processo di trasferimento, non si può che concludere sulla necessità della fisica quantistica per descrivere il trasporto.

Il modello quantistico è stato elaborato da J. Jortner<sup>[11]</sup> nel 1976 e appropria il problema in teoria perturbativa tempo dipendente (regola d'oro di Fermi) in approssimazione di Born-Oppenheimer e tenendo conto del principio di Franck-Condon. Il grande pregio di questo modello è la capacità di gestire contemporaneamente non solo le funzioni d'onda elettroniche, ma anche quelle nucleari. A seconda che il sistema sia caratterizza-

to da superfici adiabatiche o non-adiabatiche (nell'accezione quantistica del termine), la probabilità che un sistema ha di trovarsi nello stato di transizione cambia radicalmente: se le superfici sono non-adiabatiche la barriera da superare diventa molto grande e, a meno di considerarne l'attraversamento per effetto tunnel, la probabilità che avvenga il trasferimento è decisamente inferiore rispetto al caso in cui le superfici sono adiabatiche. Il modello quantistico diventa quindi fondamentale per tenere in considerazione l'effetto tunnel. Poiché è molto complicato, nel presente testo se ne discuteranno solamente i risultati, partendo da un caso semplicissimo, ovvero quello di una transizione che tiene conto di due soli possibili livelli vibrazionali, e solo poi passando al caso generale.

Il trasferimento elettronico non-adiabatico può essere modellizzato come un decadimento non radiativo tra due livelli vibronici

$$\psi_{a,v}(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) = \phi_a(\mathbf{r})\chi_v(\mathbf{Q}) \longrightarrow \psi_{b,w}(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) = \phi_b(\mathbf{r})\chi_w(\mathbf{Q}) \quad (5.29)$$

dove  $\psi$  è la funzione d'onda che in approssimazione di Born-Oppenheimer fattorizza nel prodotto della funzione d'onda elettronica  $\phi$  con la funzione d'onda nucleare  $\chi$ ;  $\psi_{a,v}$  è la funzione d'onda dei reagenti;  $\psi_{b,w}$  è invece la funzione d'onda dei prodotti;  $\mathbf{Q} = Q_1, Q_2 \dots Q_i \dots Q_N$  è il vettore d'onda dei modi normali vibrazionali. Supponendo che le frequenze vibrazionali  $\omega_i$  e le masse ridotte  $\mu_i$  siano le stesse per gli stati iniziale e finale (ovvero la differenza tra gli stati vibronici è frutto del solo spiazzamento delle curve di potenziale armonico lungo le coordinate vibrazionali), la regola d'oro di Fermi afferma che la probabilità di transizione tra i due stati vibronici è data dalla seguente equazione

$$k_{ET} = \frac{2\pi}{\hbar} | \langle P_{el} | H_{per} | R_{el} \rangle |^2 | \langle P_{vibr} | R_{vibr} \rangle |^2 \delta(E_R - E_P) \quad (5.30)$$

dove  $| \langle P_{el} | H_{per} | R_{el} \rangle |^2 = |H_{PR}|^2$  è l'elemento di matrice che governa la transizione e dipende dalla sovrapposizione degli orbitali elettronici secondo la legge esponenziale  $|H_{PR}| = |H_{PR}|_{r=r_0} e^{-\alpha(r-r_0)}$ , dove  $\alpha$  è un fattore di scala il cui valore è tipicamente minore di  $1, 2 \text{ \AA}$  e  $r_0$  la distanza minima di avvicinamento dettata dal principio di esclusione di Pauli (si osservi che si è ipotizzato che le funzioni d'onda elettroniche sono del tipo alla Anderson  $e^{-\alpha r}$ );  $| \langle P_{vibr} | R_{vibr} \rangle |^2 = FC$  è il fattore di Franck-Condon, che rende conto del grado di sovrapposizione delle funzioni d'onda vibrazionali di reagenti e prodotti;  $\delta(E_R - E_P)$  garantisce la conservazione dell'energia. Considerando che le funzioni d'onda vibrazionali sono le funzioni d'onda dell'oscillatore armonico<sup>[12]</sup>

$$\chi_n(\mathbf{Q}) = c_n H_n \left( \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \mathbf{Q} \right) \exp \left( -\frac{mQ^2\omega}{2\hbar} \right) \quad (5.31)$$

dove  $c_n = \left( \frac{m\omega}{(2^n n!)^2 \pi \hbar} \right)^{\frac{1}{4}}$  e  $H_n$  è il polinomio di Hermite n-esimo, per una transizione dallo stato vibrazionale di ground dei reagenti allo stato vibrazionale di ground dei prodotti il

fattore di Franck-Condon è dato dalla seguente<sup>13</sup>

$$\begin{aligned}
FC_{0,0} &= \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_{0,P}(r) \chi_{0,R}(r) dr \right|^2 \\
&= \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \left( \frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{1}{4}} \exp \left( -\frac{\alpha(r - r_{0,P})^2}{2} \right) \left( \frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{1}{4}} \exp \left( -\frac{\alpha(r - r_{0,R})^2}{2} \right) dr \right|^2 \\
&= \left| \exp \left( -\frac{\alpha(r_{0,P} - r_{0,R})^2}{4} \right) \right|^2 \\
&= \exp \left( -\frac{\alpha(r_{0,P} - r_{0,R})^2}{2} \right)
\end{aligned} \tag{5.32}$$

dove  $r_{0,R}$  e  $r_{0,P}$  sono i centri delle funzioni d'onda dell'oscillatore armonico tridimensionale rispettivamente dei reagenti e dei prodotti, e  $\alpha = \frac{m\omega}{\hbar}$ . Si osservi che il fattore di Franck-Condon dipende esponenzialmente dalla variazione tra le coordinate di equilibrio di reagenti e prodotti. In particolare, dato

$$\frac{\alpha(r_{0,P} - r_{0,R})^2}{2} = \frac{m\omega}{2\hbar} (r_{0,P} - r_{0,R})^2 \tag{5.33}$$

si definisce il fattore di Huang-Rhys  $S$

$$\frac{m\omega}{2\hbar} (r_{0,P} - r_{0,R})^2 = \frac{\Delta^2}{2} = S \tag{5.34}$$

una quantità adimensionale che corrisponde al numero medio di fononi generati durante la transizione vibronica. Per convincersene si osservi che la (5.34) può essere riscritta nel modo seguente

$$S = \frac{\Delta^2}{2} = \frac{m\omega}{2\hbar} (r_{0,P} - r_{0,R})^2 = \frac{m\omega^2}{2\hbar\omega} (r_{0,P} - r_{0,R})^2 = \frac{\frac{m\omega^2}{2} (r_{0,P} - r_{0,R})^2}{\hbar\omega} = \frac{\Delta E}{\hbar\omega} \tag{5.35}$$

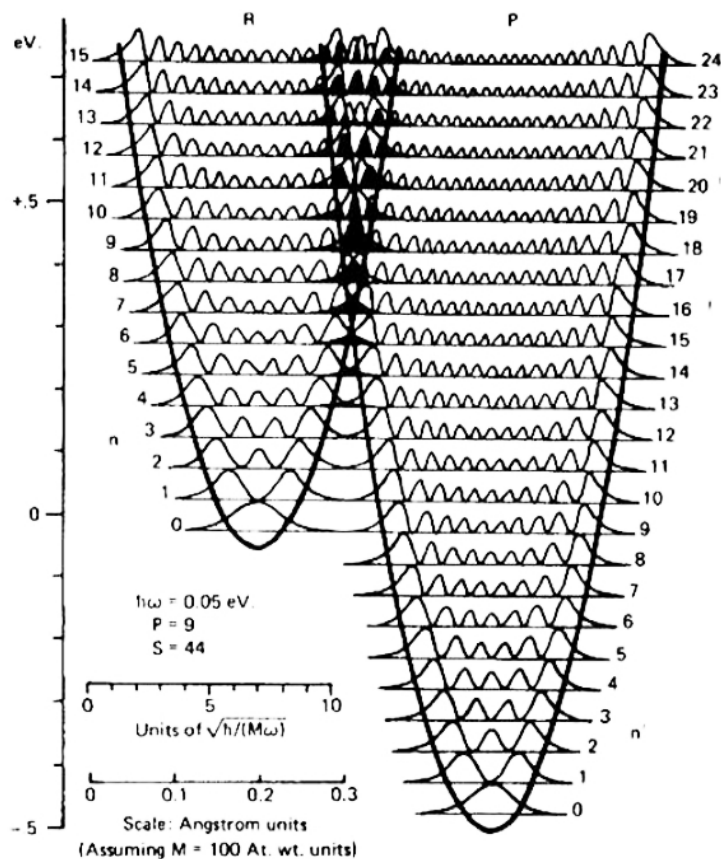
dove  $\Delta E$  è detta energia di rilassamento, corrisponde alla variazione di energia associata alla transizione ed è dovuta allo spiazzamento tra le curve di potenziale armonico (è l'effetto polaronico); e  $\hbar\omega$  è l'energia media vibrazionale. Con riferimento alla teoria di Marcus risulta logico il seguente fondamentale risultato

$$\Delta E = S\hbar\omega \tag{5.36}$$

ovvero  $\Delta E$  è l'energia di riorganizzazione. La probabilità di trasferimento elettronico tra gli stati di ground di reagenti e prodotti è allora data dalla

$$k_{ET,0 \rightarrow 0} = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{PR}|^2 e^{-\left(\frac{\Delta^2}{2}\right)} \delta(E_R - E_P) \tag{5.37}$$

Si osservi la notevole somiglianza con l'equazione di Kubo-Greenwood (12.3). L'esten-



**Fig. 5.14.** Rappresentazione grafica del grado di accoppiamento delle funzioni d'onda nucleari dei sistemi che partecipano alla reazione di ossido riduzione<sup>[9]</sup>.

sione al caso generale è piuttosto complicata e per farlo ci si affida alla rappresentazione grafica di Fig. 5.14. In sostanza bisogna considerare il fatto che ogni stato vibronico dei reagenti può accoppiarsi con una data probabilità con uno qualsiasi degli stati vibronici dei prodotti. Nell'espressione che determina la probabilità di trasferimento si deve dunque rendere esplicito il contributo dato dal fattore di Franck-Condon per ogni coppia di stati. Non è possibile trovare una soluzione analitica al problema a meno di non considerare come stato vibrazionale dei reagenti quello di ground. Si tratta allora di determinare la sommatoria estesa a tutti gli integrali di sovrapposizione dove la funzione d'onda nucleare dei reagenti è quella di ground. Si può dimostrare che per la transizione  $0 \rightarrow n$  vale la seguente

$$FC = |\langle P_{vibr} | R_{vibr} \rangle|^2 = \frac{e^{-S} S^n}{n!} \quad (5.38)$$

e dunque il fattore di FC che tiene conto di tutte le possibili transizioni dallo stato di ground è dato dalla sommatoria

$$FC_{0 \rightarrow n} = \sum_n \frac{e^{-S} S^n}{n!} \quad (5.39)$$

Nella sua teoria, Jortner individua due classi di vibrazioni: quelle a bassa frequenza  $\omega_{vibr} \ll k_B T / \hbar$ , caratteristiche del solvente, e quelle ad alta frequenza  $\omega_{vibr} > k_B T / \hbar$ , proprie invece del sistema interagente. La distinzione è fondata sull'applicazione del modello delle relazioni di dispersione di Einstein, il quale suppone una relazione di dispersione costante (con abuso del termine dispersione), volta a considerare un valor medio di frequenza vibrazionale. E' evidente che il concetto di frequenza è strettamente dipendente dalla temperatura a cui avviene la reazione. Si ricordi che una vibrazione può essere trattata classicamente quando  $\hbar\omega_{vibr} \ll k_B T$ , ovvero quando l'energia termica non consente di apprezzare la quantizzazione dei livelli energetici. Jortner distingue tra tre diversi regimi di temperatura<sup>[11]</sup>:

**intermedia:** la più comune, ove i modi vibrazionali del solvente possono essere trattati classicamente, mentre quelli del sistema reagente devono essere trattati quantisticamente. Si definisce una frequenza vibrazionale del sistema media  $\omega_{avg}$  e si trova,

$$k_{ET} = \frac{2\pi}{\hbar} \left( \frac{1}{2\pi\lambda_{ext}k_B T} \right)^{1/2} |H_{PR}|^2 \sum_{n=0}^{\infty} \left( \frac{e^{-S} S^n}{n!} \right) \exp \left( -\frac{(\lambda_{ext} + \hbar\omega_{avg} + \Delta G_0)^2}{4\lambda_{ext}k_B T} \right) \quad (5.40)$$

dove  $\lambda_{ext}$  è l'energia di riorganizzazione esterna,  $n$  è l'indice quantistico dell'oscillatore armonico dei modi vibrazionali molecolari,  $S$  è il fattore di Huang-Ryss. La validità dell'espressione sopra è limitata al caso in cui lo stato di partenza dei reagenti sia il livello di ground vibrazionale. Fattori moltiplicativi a parte, l'espressione è da intendersi come il prodotto dell'elemento di matrice, che tiene conto delle proprietà quantistiche del fenomeno, con un termine che quantifica la sovrapposizione dei livelli vibrazionali e ingloba un esponenziale che introduce la dipendenza del processo dalla temperatura;

**alta:** si può dimostrare che ad alte temperature la (5.40) si riduce alla corrispondente formulazione classica

$$k_{ET} = \frac{2\pi}{\hbar} \left( \frac{1}{2\pi\lambda_{ext}k_B T} \right)^{1/2} |H_{PR}|^2 \exp \left( -\frac{(\lambda + \Delta G_0)^2}{4\lambda k_B T} \right) \quad (5.41)$$

**bassa:** sia le vibrazioni del solvente, sia quelle del sistema reagente devono essere trattate quantisticamente. Risulta allora

$$k_{ET} = \frac{2\pi}{\hbar^2\omega_s} |H_{PR}|^2 \sum_{n=0}^{\infty} \left( \frac{e^{-S_s+S} S_s^{p(n)} S^n}{p(n)!n!} \right) \quad (5.42)$$

dove  $S_s$  è il fattore di Huang-Ryss per una frequenza media del solvente  $\omega_s$  e  $p(n)$  è il numero medio di fononi del solvente coinvolti nella reazione. Si noti che per



basse temperature la teoria quantistica dimostra che la frequenza di trasferimento, e quindi la conducibilità, satura ad un valore limite.

## 5.5 Bibliografia

- [1]. C.E. Bottani, Lezioni di fisica dello stato solido, Dipartimento di ingegneria nucleare, Politecnico di Milano, 2006;
- [2]. Hagen Klauk, Organic Electronics II: More Materials and Applications, Wiley, 2012;
- [3]. N. Tessler, Y. Preezant, N. Rappaporte Y. Roichman, Charge transport in disordered organic materials and its relevance to thin-film devices: a tutorial review, Advanced Materials, No. 21, pagg. 2741-2761, 2009;
- [4]. J. Singh, Electronic and optoelectronic properties of semiconductor structures, Cambridge university press, 2003;
- [5]. N. F. Mott, E. A. Davis, Electronic Processes in non-crystalline materials, Oxford university press, 1970;
- [6]. R. A. Marcus, Electron transfer reaction in chemistry. Theory and experiment, Reviews of modern physics, Vol. 65, No. 3, 1993;
- [7]. R. A. Marcus, On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer  $I^*$ , The journal of chemical physics, Vol. 24, No. 5, 1956;
- [8]. D. G. Truhlar, Potential Energy Surfaces, The Encyclopedia of physical science and technology, Vol. 13, 2001;
- [9]. M. Andrea, Marcus theory for electron transfer a short introduction, MPIP journal club, 2008;
- [10]. G. Lanzani, The photophysics behind photovoltaics and photonics, Wiley, 2012;
- [11]. J. Jortner, Temperature dependent activation energy for electron transfer between biological molecules, Journal of chemical physics, Vol. 64, No. 12, 1976;
- [12]. J. D. Griffiths, Introduzione alla meccanica quantistica, Ambrosiana, 2005;
- [13]. [www.ncsu.edu/chemistry/franzen/public\\_html/CH433/workshop/fc/fc.html](http://www.ncsu.edu/chemistry/franzen/public_html/CH433/workshop/fc/fc.html);
- [14]. D. Jackson, Classical Electrodynamics 3rd edition, Wiley, 1998.

## Parte II

# Misure sperimentali

# Capitolo 6

## Misura di conducibilità elettrica: set-up sperimentale

Per una completa caratterizzazione delle proprietà termoelettriche di un materiale è necessario misurarne la conducibilità elettrica. In questo capitolo si illustra la tecnica adottata nell'ambito di questo progetto di tesi per la misura di conducibilità elettrica, prestando particolare attenzione alle approssimazioni sotto le quali è valida. Il capitolo comincia con una rigorosa discussione sul significato fisico del parametro di conducibilità elettrica, ricavando l'espressione più generale direttamente dalle equazioni di Maxwell, e solo poi citando brevemente la corrispondente espressione microscopica, mettendo quindi luce sulla profonda differenza tra conducibilità elettrica e mobilità dei portatori. Segue poi una concisa discussione sulle tecniche di misura a quattro punte, e quindi un'esauriente dimostrazione matematica del metodo di Van der Pauw adottato nell'ambito di questo progetto di tesi. La tecnica di Van der Pauw si rivela essere un eccellente strumento per la misura di conducibilità elettrica in mezzi omogenei e/o anisotropi ove l'interesse è mirato ad un valor medio di conducibilità che trascura quindi eventuali effetti dovuti all'anisotropia del mezzo. La dimostrazione matematica del metodo è data per far luce sulle ipotesi di validità su cui si fonda. Infine, dopo aver presentato alcuni accorgimenti pratici da prendere in considerazione all'atto della deposizione dei contatti elettrici, si descrive, nell'ultimo paragrafo, la strumentazione utilizzata in questo progetto di tesi.

### 6.1 Significato fisico della conducibilità elettrica

La conducibilità elettrica è definita in generale a partire dalle equazioni di Maxwell nei mezzi continui. A patto di definire delle regioni di media spaziale sufficientemente grandi tali da poter applicare metodi statistici, la corrente erogata da un mezzo, e quindi dovuta alle sole cariche da esso possedute per effetto della sua natura atomica, è data (nel sistema

di Gauss) da

$$\mathbf{J}(\mathbf{x}, t) = c\nabla \times \mathbf{M}(\mathbf{x}, t) + \frac{\partial \mathbf{P}(\mathbf{x}, t)}{\partial t} \quad (6.1)$$

dove  $\mathbf{M}$  è la magnetizzazione del mezzo,  $\mathbf{P}$  la polarizzazione,  $c$  la velocità della luce, e tutte le grandezze sono da intendersi come valori medi sulle regioni di media spaziale. Si osservi che la polarizzazione nella sua definizione più generale è il campo la cui divergenza descrive la densità di carica del mezzo, sia essa legata o libera. A patto di trascurare i mezzi ferro/ferrimagnetici, la magnetizzazione è piccola e quindi la densità di corrente può essere approssimata con la

$$\mathbf{J}(\mathbf{x}, t) = \frac{\partial \mathbf{P}(\mathbf{x}, t)}{\partial t} \quad (6.2)$$

che nel dominio di Fourier, ricorrendo alle proprietà della trasformata, risulta

$$\mathbf{J}(\mathbf{k}, \omega) = -i\omega \mathbf{P}(\mathbf{k}, \omega) \quad (6.3)$$

Per campi elettrici piccoli e mezzi non ferromagnetici si può pensare che la polarizzazione, ovvero il campo di densità di carica netta, sia indotto dal campo elettrico stesso e dipenda da esso per mezzo della suscettività elettrica  $\underline{\chi}$ . La suscettività elettrica è quindi la risposta lineare del sistema e non può che dipendere dalla storia del mezzo, quindi dalla distribuzione di campo elettrico nel mezzo agli istanti precedenti a quello di interesse; nonché dalla direzione del campo per tenere conto di eventuali anisotropie del mezzo. Dunque nello spazio-tempo la polarizzazione è data dal seguente prodotto di convoluzione generalizzato

$$\mathbf{P}(\mathbf{x}, t) = \int \underline{\chi}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', t - t') \mathbf{E}(\mathbf{x}', t') d^3x' dt' = \underline{\chi}(\mathbf{x}, t) \otimes \mathbf{E}(\mathbf{x}, t) \quad (6.4)$$

che nel dominio di Fourier, per le proprietà della trasformata, si riduce alla

$$\mathbf{P}(\mathbf{k}, \omega) = \underline{\chi}(\mathbf{k}, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) \quad (6.5)$$

Mettendo insieme la (6.3) e la (6.5) risulta

$$\mathbf{J}(\mathbf{k}, \omega) = -i\omega \underline{\chi}(\mathbf{k}, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) = \underline{\sigma}(\mathbf{k}, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) \quad (6.6)$$

da cui la definizione di conducibilità elettrica in assenza di magnetizzazione  $\underline{\sigma}(\mathbf{k}, \omega) = -i\omega \underline{\chi}(\mathbf{k}, \omega)$ . Anritrasformando, la conducibilità elettrica nello spazio-tempo (nel sistema di Gauss) soddisfa la seguente

$$\mathbf{J}(\mathbf{x}, t) = \int \underline{\sigma}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', t - t') \mathbf{E}(\mathbf{x}', t') d^3x' dt' \quad (6.7)$$

Se si suppone che il campo elettrico applicato sia spazialmente omogeneo, ovvero si suppone una caduta di tensione lineare nel mezzo, e costante nel tempo, allora  $\mathbf{E}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{E}$  e si perde la correlazione spaziale e temporale. Cioè

$$\begin{aligned}\mathbf{J}(\mathbf{x}, t) &= \left( \int \underline{\sigma}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', t - t') d^3x' dt' \right) \mathbf{E} \\ &= \underline{\sigma}(\mathbf{x}, t) \mathbf{E}\end{aligned}\quad (6.8)$$

Ai fini pratici le quantità medie sulle regioni di media spaziale sono poco interessanti. Lo sono invece le quantità medie valutate su tutto il volume del mezzo. Quindi mediando su tutto lo spazio si ottiene

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{J}(\mathbf{x}, t) \rangle &= \left( \frac{1}{V} \int_{\text{mezzo}} \underline{\sigma}(\mathbf{x}, t) d^3x \right) \mathbf{E} \\ &= \underline{\sigma}(t) \mathbf{E}\end{aligned}\quad (6.9)$$

All'equilibrio termodinamico le quantità fisiche sono temporalmente invarianti, dunque la conducibilità elettrica all'equilibrio è tale per cui  $\underline{\sigma}(t) = \underline{\sigma}$ . Per mezzi isotropi  $\underline{\sigma} = \sigma$  e si ottiene quindi l'equazione di Ohm

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}\quad (6.10)$$

dove si sono trascurate le parentesi di media spaziale per alleggerire la notazione. Uno studio microscopico del fenomeno determina una stretta dipendenza della conducibilità elettrica dal tipo di portatori caratteristici del mezzo. Questi nei semiconduttori sono di due tipi (elettroni e buche), e l'eccesso di una tipologia sull'altro determina il verso della corrente che si genera per effetto di un campo. Ricorrendo al modello di Drude del trasporto<sup>[4]</sup> per due specie cariche di segno opposto si può dimostrare la validità della seguente

$$\rho = \sigma^{-1} = \frac{1}{q(\mu_n n + \mu_p p)}\quad (6.11)$$

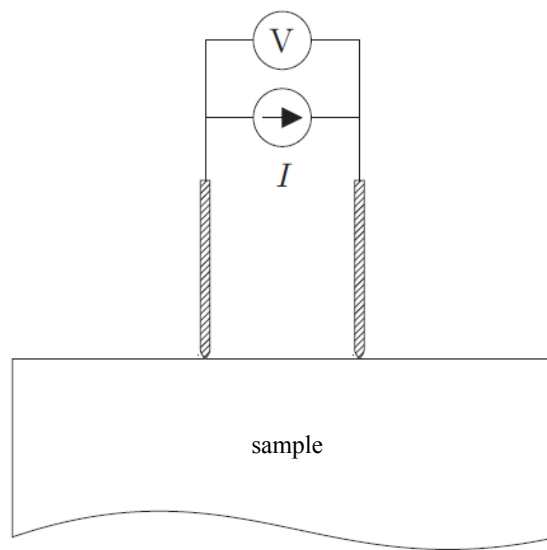
dove  $\rho$  è la resistività,  $\sigma$  la conducibilità elettrica,  $q$  la carica dell'elettrone (valore in modulo),  $\mu_{n,p}$  la mobilità di elettroni e buche rispettivamente, e  $n$  e  $p$  la densità di elettroni e buche. La (6.11) si riduce a quella dei metalli se si considera una sola specie carica. Si osservi come la conducibilità elettrica è funzione sia della mobilità dei portatori che della densità degli stessi. Poiché il coefficiente di Seebeck dipende dalla densità dei portatori e non dalla loro mobilità (si pensi a tal proposito all'interpretazione fisica data nel Capitolo 2), è impensabile caratterizzare un materiale termoelettrico con soli studi di mobilità. E' necessario fare anche studi di conducibilità elettrica, soprattutto se l'obiettivo finale è quello di ricavare la figura di merito del mezzo.

## 6.2 La misura a quattro punte

Si consideri lo schema in Fig. 6.1, in cui si fa fluire una corrente all'interno di un mezzo di cui si vuole conoscere la conducibilità. La misura della tensione  $V$  e della corrente  $I$  non è immediatamente collegabile alle proprietà del mezzo perchè il circuito equivalente fra le due punte è un resistore  $R$  dato da

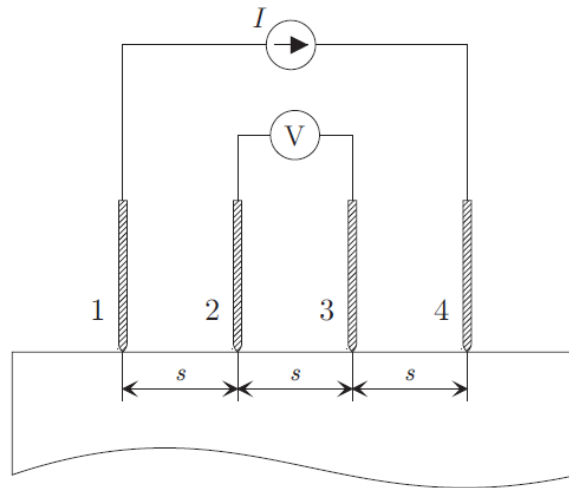
$$R = R_{C1} + R_{C2} + R_M \quad (6.12)$$

dove  $R_{C1,C2}$  sono le resistenze di contatto tra le punte e la superficie del campione, e solo  $R_M$  è la resistenza effettiva del campione. Proprio per evitare di incorrere in questo

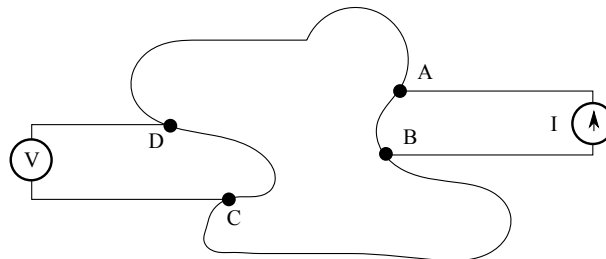


**Fig. 6.1.** Schema elettrico semplificato per la misura di conducibilità a due punte.

inconveniente si adotta un metodo di misura denominato *a quattro punte* (o *Kelvin*), del quale esistono due diverse configurazioni: la prima si avvale di quattro punte allineate, la seconda di quattro punte disposte ai vertici di un quadrato. Entrambe sfruttano due delle quattro punte per imporre una corrente nel campione e le altre due per misurare la tensione che cade sul campione. Se si suppone che il voltmetro sia caratterizzato da tensione di ingresso idealmente infinita, la misura della tensione risulta completamente disaccoppiata dalle resistenze di contatto  $R_C$ . Spesso è impossibile o comunque difficoltoso disporre di quattro contatti allineati, specialmente se il campione è di piccole dimensioni e/o presenta una geometria irregolare. Van Der Pauw affrontò il problema nel 1958 e elaborò una tecnica per il calcolo della conducibilità elettrica di un campione di forma irregolare.



**Fig. 6.2.** Schema elettrico semplificato per la misura di conducibilità con il metodo Kelvin con quattro punte allineate.



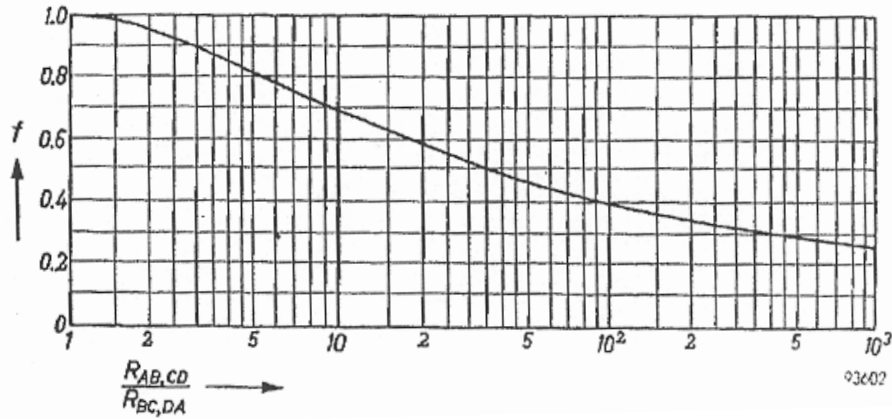
**Fig. 6.3.** Schema elettrico semplificato per la misura di conducibilità elettrica in configurazione Van Der Pauw.

### 6.3 Metodo di Van Der Pauw

Il metodo di Van Der Pauw è una tecnica per il calcolo della conducibilità elettrica di un campione di forma irregolare. E' un metodo che ben si applica a mezzi isotropi. La misura si estende anche a mezzi anisotropi, ma consente di determinarne solo la conducibilità elettrica media perdendo quindi informazioni sull'anisotropia del mezzo. E' quindi una tecnica valida nell'ambito di una teoria scalare. Si fonda sulle seguenti ipotesi

- uniformità dello spessore  $t_0$  del campione;
- disposizione di quattro contatti alla periferia esterna del campione;
- dimensioni dei contatti trascurabili rispetto alla dimensione del campione;
- campione semplicemente connesso (con analogia all'analisi matematica si intende un campione che sia un tutt'uno e non presenti "buchi");
- fronte di propagazione cilindrico della densità di corrente.

Con riferimento alla Fig. 6.3, si consideri un campione planare di forma generica con quattro contatti, indicati con le lettere A, B, C e D, disposti in punti arbitrari del perimetro



**Fig. 6.4.** Grafico in scala logaritmica della funzione  $f$  usata per calcolare la resistività del campione. In pratica  $f$  si riduce ad un fattore correttivo per geometrie non simmetriche<sup>[1]</sup>.

e tali da soddisfare le ipotesi sopra elencate. Si definisce la resistenza  $R_{AB,CD}$  come la caduta di tensione  $V_D - V_C$  tra i contatti D e C per unità di corrente che fluisce nel campione dal contatto A al contatto B. In formule

$$R_{AB,CD} = \frac{V_{CD}}{I_{AB}} \quad (6.13)$$

Analogamente si definisce la resistenza  $R_{BC,DA}$ . Nell'ambito delle ipotesi sopra formulate vale la seguente relazione (di Van Der Pauw)<sup>[1],[2]</sup>

$$\exp\left(-\frac{\pi R_{AB,CD} t_0}{\rho}\right) + \exp\left(-\frac{\pi R_{BC,DA} t_0}{\rho}\right) = 1 \quad (6.14)$$

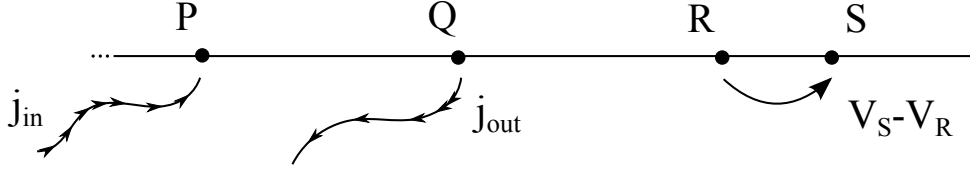
che, con una serie di passaggi algebrici può essere riscritta nella forma più convenzionale

$$\sigma^{-1} = \rho = \frac{\pi t_0}{\ln 2} \frac{(R_{AB,CD} + R_{BC,DA})}{2} f\left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}\right) \quad (6.15)$$

dove  $f\left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}\right)$  è una funzione che ha l'andamento riportato in Fig. 6.4. Dal grafico si osserva che per  $R_{AB,CD} = R_{BC,DA} \Rightarrow f = 1$ . Contatti disposti simmetricamente verificano questa condizione e consentono di semplificare notevolmente il calcolo della resistività. Ecco perché nella pratica si utilizzano geometrie simmetriche, la più nota ed usata delle quali è quella a pianta quadrata con contatti disposti ai vertici.

**DIMOSTRAZIONE della relazione di Van Der Pauw:** si dimostra prima la validità della relazione per una particolare geometria del campione e successivamente per una qualunque altra forma. Per i nostri scopi si consideri un semipiano infinito (di spessore  $t_0$ ) con contatti P, Q, R e S lungo la retta che ne definisce l'origine separati da una distanza a, b e c rispettivamente (si veda Fig. 6.5). Una corrente costante  $J$  è imposta nel campione attraverso il contatto P e viene prelevata dal contatto Q. Si vuole misurare





**Fig. 6.5.** Rappresentazione grafica di un campione a forma di sempiano infinito con quattro contatti (P, Q, R, S) lungo il bordo.

la caduta di tensione tra i contatti R e S. Si sfrutta il principio di sovrapposizione degli effetti e si valuta l'effetto combinato della corrente entrante in P e uscente da Q su R e S rispettivamente. L'equazione di Ohm per un mezzo isotropo in coordinate cilindriche si scrive

$$\mathbf{J} = -\sigma \left( \frac{dV(r)}{dr} \mathbf{e}_r \right) \quad (6.16)$$

dove il differenziale sull'angolo  $\theta$  e sulla coordinata  $z$  sono nulli per ipotesi di isotropia, e  $\mathbf{e}_r$  è il versore della coordinata radiale. Moltiplicando ambo i membri per una ipotetica superficie semicilindrica di raggio  $r$  e altezza  $t_0$ , supposta essere il fronte di propagazione della corrente iniettata, si ottiene l'equazione per la corrente

$$I \mathbf{e}_r = -\pi r t_0 \sigma \frac{dV(r)}{dr} \mathbf{e}_r \quad (6.17)$$

da cui, separando le variabili

$$\int_{V(r_0)}^{V(r)} V(r) dV = -\frac{I\rho}{\pi t_0} \int_{r_0}^r \frac{1}{r} dr \quad (6.18)$$

dove  $V(r_0)$  è la tensione in P. Quindi

$$V(r) - V(r_0) = -\frac{I\rho}{\pi t_0} \ln \left( \frac{r}{r_0} \right) \quad (6.19)$$

Seguendo lo stesso approccio per la corrente che esce dal contatto Q (è sufficiente definire la corrente uscente in segno opposto a quella entrante) si ottiene

$$V(r') - V(r'_0) = +\frac{I\rho}{\pi t_0} \ln \left( \frac{r'}{r'_0} \right) \quad (6.20)$$

dove l'apice indica che le distanze sono riferite al punto Q. Le tensioni sviluppate in R valgono dunque rispettivamente

$$V(a+b) = V(r_0) - \frac{I\rho}{\pi t_0} \ln \left( \frac{a+b}{r_0} \right) \quad (6.21)$$

$$V(b) = V(r'_0) + \frac{I\rho}{\pi t_0} \ln \left( \frac{b}{r'_0} \right) \quad (6.22)$$

Sommando le due algebricamente si ricava la tensione al contatto R, e per analogia al contatto S

$$V_R = V(r_0) + V(r'_0) + \frac{I\rho}{\pi t_0} \ln \left( \frac{b}{a+b} \frac{r_0}{r'_0} \right) \quad (6.23)$$

$$V_S = V(r_0) + V(r'_0) + \frac{I\rho}{\pi t_0} \ln \left( \frac{b+c}{a+b+c} \frac{r_0}{r'_0} \right) \quad (6.24)$$

e quindi infine la caduta di tensione

$$V_S - V_R = \frac{I\rho}{\pi t_0} \ln \frac{(a+b)(b+c)}{b(a+b+c)} \quad (6.25)$$

da cui la resistenza

$$R_{PQ,RS} = \frac{\rho}{\pi t_0} \ln \frac{(a+b)(b+c)}{b(a+b+c)} \quad (6.26)$$

Allo stesso modo, si può ricavare la resistenza

$$R_{QR,SP} = \frac{\rho}{\pi t_0} \ln \frac{(a+b)(b+c)}{ca} \quad (6.27)$$

Si osservi inoltre che vale la

$$b(a+b+c) + ca = (a+b)(b+c) \quad (6.28)$$

Combinando le (6.26),(6.27), (6.28) si ricava in pochi passaggi la (6.14), previa sostituzione delle lettere che identificano i contatti. Seguendo lo stesso approccio si può dimostrare la validità delle seguenti relazioni

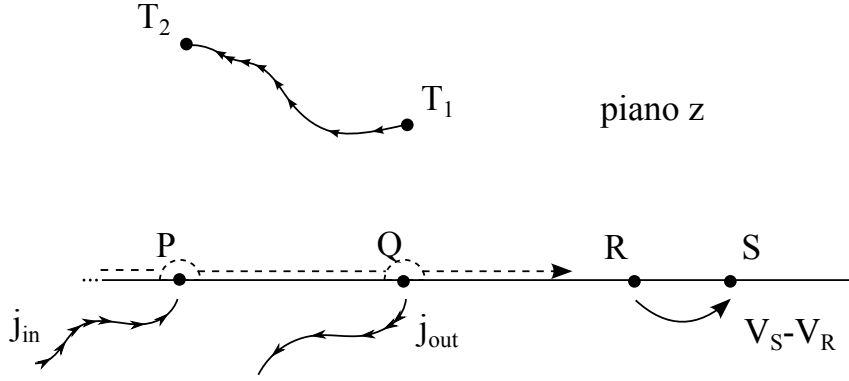
$$R_{PQ,RS} = R_{RS,PQ} \quad (6.29)$$

$$R_{QR,SP} = R_{SP,QR} \quad (6.30)$$

$$R_{PR,QS} = R_{QS,PR} \quad (6.31)$$

$$R_{PQ,SR} + R_{QR,SP} + R_{PR,QS} = 0 \quad (6.32)$$

Per dimostrare la validità della (6.14) per una qualunque geometria si ricorre al metodo delle mappe conformi di campi 2-dimensionali nel piano complesso. Si supponga che il campione semi infinito sopra considerato coincida con la parte superiore del piano complesso. Sia  $z = x + iy$  la variabile del piano complesso e  $\mathbf{E}(x, y) = u(x, y) + iv(x, y)$  il campo elettrico nel piano complesso. Per campi elettrostatici e in assenza di carica spaziale netta  $\nabla \times \mathbf{E} = \nabla \cdot \mathbf{E} = 0$ , da cui  $\frac{\partial u}{\partial x} = -\frac{\partial v}{\partial y}$  e  $\frac{\partial u}{\partial y} = \frac{\partial v}{\partial x}$ . Esiste allora una funzione analitica  $G(x, y) = \phi(x, y) + i\psi(x, y)$  scelta in modo tale che  $\phi(x, y)$  sia il potenziale elettrostatico. Si osservi la validità delle seguenti relazioni



**Fig. 6.6.** Rappresentazione grafica ove il campione coincide con il semipiano complesso superiore e i contatti P, Q, R e S sono rappresentati da poli sull'asse reale.

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = \frac{\partial \psi}{\partial y} \quad (6.33)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial y} = -\frac{\partial \psi}{\partial x} \quad (6.34)$$

Con riferimento alla (6.6), la densità di corrente netta che attraversa da destra verso sinistra un generico percorso interno al semipiano superiore è dato dalla

$$\begin{aligned} I_{T_2, T_1} &= \int_{T_1}^{T_2} \mathbf{J} \cdot \mathbf{n} dA \\ &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{\mathbf{E}}{\rho} \cdot \mathbf{n} t_0 ds \\ &= \frac{t_0}{\rho} \int_{T_1}^{T_2} -\frac{\partial \phi}{\partial y} dx + \frac{\partial \phi}{\partial x} dy \\ &= \frac{t_0}{\rho} \int_{T_1}^{T_2} \frac{\partial \psi}{\partial x} dx + \frac{\partial \psi}{\partial y} dy \\ &= \frac{t_0}{\rho} (\psi(T_2) - \psi(T_1)) \end{aligned} \quad (6.35)$$

Se l'integrale viene eseguito lungo il bordo del campione, da ragionamenti fisici è lecito aspettarsi che la corrente lungo la linea di integrazione sia nulla ovunque tranne nei punti corrispondenti ai contatti attraverso i quali si inietta e si preleva la corrente, e attraverso i quali deve scorrere (per ipotesi di stazionarietà) tutta la corrente. Quindi un percorso lungo l'asse reale da  $-\infty$  a  $+\infty$  è tale per cui il valore di  $\psi$  rimane costante fino a quando non si incontra il punto P. Per superare il punto P si esegue una semicirconfenza all'interno del semipiano superiore in modo tale che  $\psi$  aumenta di  $\rho I/t_0$ . Allo stesso modo nel superare il punto Q  $\psi$  diminuisce di  $\rho I/t_0$ .

Si consideri ora un campione di forma arbitraria nel piano complesso  $t$ . A meno di casi patologici che non hanno un corrispettivo nella realtà fisica, è sempre possibile trovare una funzione analitica  $t(z)$  che crei una corrispondenza tra il semipiano superiore del piano complesso  $z$  e il piano  $t$  del campione, ovvero esiste una mappa conforme dal piano complesso  $z$  nel piano complesso  $t$  tale che  $t(z) = r + is$ . Dunque, dati A, B, C e D i contatti nel piano  $t$ , la funzione  $t(z)$  proietta tali punti nei contatti P, Q, R e S nel piano  $z$  rispettivamente (e viceversa). Sia  $k(t) = l + im = G(z(t))$ , si può dimostrare che a parità di corrente iniettata e spessore dei campioni,  $l(t) = \phi(z)$ . Dalle proprietà di questa funzione si può dimostrare che  $\frac{t_0}{\rho} R_{AB,CD}$ ,  $\frac{t_0}{\rho} R_{BC,DA}$  sono quantità invarianti sotto tale trasformazione. Da ciò segue la generalità della validità della (6.14).

**OSSERVAZIONE:** per ottenere la (6.15) è sufficiente definire

$$x_1 = \pi t_0 R_{AB,CD} \quad (6.36)$$

$$x_2 = \pi t_0 R_{BC,DA} \quad (6.37)$$

da cui, sostituendo nella (6.14)

$$e^{-\frac{x_1}{\rho}} + e^{-\frac{x_2}{\rho}} = 1 \quad (6.38)$$

Riscrivendo  $x_1$  e  $x_2$  nel modo seguente

$$x_1 = \frac{1}{2} [(x_1 + x_2) + (x_1 - x_2)] \quad (6.39)$$

$$x_2 = \frac{1}{2} [(x_1 + x_2) - (x_1 - x_2)] \quad (6.40)$$

e raccogliendo risulta

$$e^{-\frac{x_1+x_2}{2\rho}} \left( e^{+\frac{x_1-x_2}{2\rho}} + e^{-\frac{x_1-x_2}{2\rho}} \right) = e^{-\frac{x_1+x_2}{2\rho}} 2\cosh\left(\frac{x_1-x_2}{2\rho}\right) = 1 \quad (6.41)$$

Definendo  $\frac{x_1+x_2}{2\rho} = \frac{\ln 2}{f}$  e sostituendo a  $x_1$  e  $x_2$  i corrispondenti valori di resistenza si ottiene proprio la (6.15).

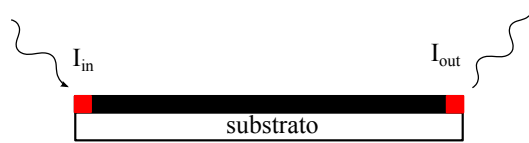
## 6.4 Accorgimenti pratici

$$\rho = \frac{\pi t_0 (R_{AB,CD} + R_{BC,DA})}{\ln 2} f \left( \frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}} \right) \quad (6.42)$$

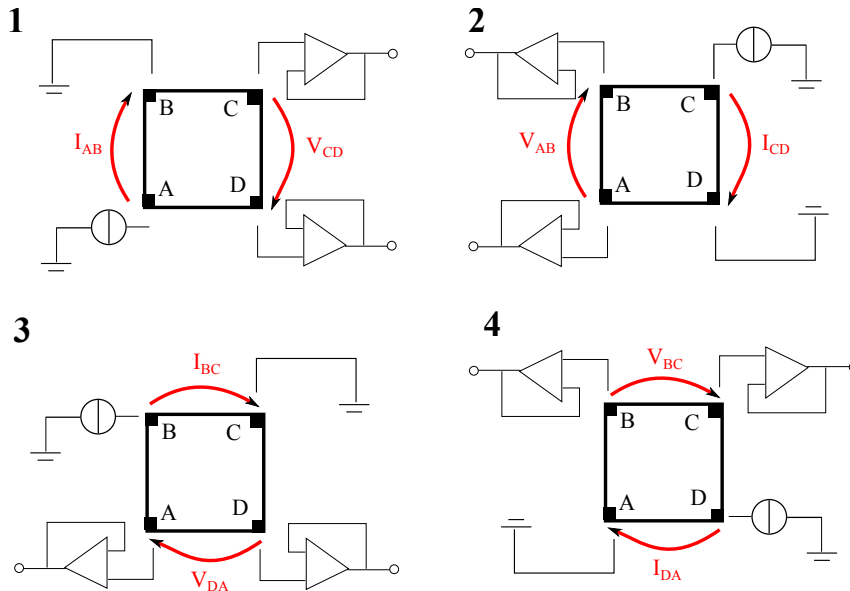
Noto lo spessore del campione e le resistenze  $R_{AB,CD}$ ,  $R_{BC,DA}$  si può calcolare la resistenza specifica e quindi la conducibilità elettrica. Per determinare le resistenze è sufficiente far fluire una corrente tra i contatti A e B (B e C) e misurare la caduta di tensione tra i contatti C e D (D e A) rispettivamente con un voltmetro ad altissima impedenza

(idealmente infinita). Accorgimenti pratici inerenti la geometria del campione e la tecnica realizzativa dei contatti metallici consentono di massimizzare l'efficienza della misura. Come già anticipato, le geometrie simmetriche sono tali che  $f = 1$ . Ciò semplifica notevolmente l'espressione per il calcolo della resistività rendendola in pratica fattibile. Tutte le geometrie non simmetriche non sono delle buone geometrie. Per ovviare all'ipotesi di isotropia ed estendere quindi la misura a campioni anisotropi (con la limitazione di poterne ricavare solo la conducibilità media), le misure vengono svolte in modo da mediare su tutte le possibili configurazioni di corrente iniettata e tensione misurata (in accordo con la disposizione sequenziale dei contatti richiesti dalla teoria), con l'ulteriore accortezza di invertire il verso di scorrimento della corrente in modo da eliminare eventuali effetti di offset presenti nello strumento. Si capisce che quando l'offset è dell'ordine delle decine di  $\mu V$  e la tensione misurata è maggiore del  $mV$ , quest'ultimo accorgimento risulta inutile all'atto pratico.

Anche i contatti metallici rivestono un ruolo fondamentale. Sempre per essere in accordo con la teoria devono assolutamente essere realizzati sul bordo esterno del campione ed essere al limite puntiformi. Si può stimare<sup>[3]</sup> l'errore relativo derivante dall'applicazione di contatti di dimensioni non trascurabili con il rapporto  $D/L$ , dove  $D$  è il diametro dei contatti e  $L$  la loro distanza. Contatti immersi nel campione (si veda Fig. 6.7) sicuramente migliorano l'affidabilità della misura, favorendo una diffusione della corrente con profilo preferenzialmente cilindrico. La realizzazione di tali contatti non sempre è possibile: è necessario prima depositarli sul substrato e poi, dopo averli opportunamente coperti, preparare il campione. Il tutto deve essere fatto controllando rigorosamente gli spessori. E' evidente che, ove possibile, può costituire un vero e proprio freno alle misure in termini di tempistiche. Le tecniche oggi adottate si affidano alla semplice saldatura o all'evaporazione, ove la prima si presta solo a materiali che supportano le temperature di fusione del materiale usato da contatto. L'evaporazione, tecnica adottata nell'ambito di questo progetto di tesi, si è quindi rivelata indispensabile per lo studio dei materiali organici, garantendo tra l'altro uniformità e controllo sugli spessori. E' dunque evidente che è il contesto a rendere obbligata la scelta di una o l'altra tecnica. Nell'ambito di questa tesi si è testata anche la tecnica di deposizione mediante magnetron sputtering (tecnica in fase di sviluppo nei laboratori del CNST di Milano) rivelatasi un'ottima tecnica di deposizione. Per quanto riguarda i materiali dei contatti, per questo si rimanda alla letteratura e all'esperienza pratica. Generalmente si utilizza oro, argento, leghe di nichel e alluminio, ma, si sottolinea, la scelta dipende strettamente dal materiale da contattare. Per i materiali organici studiati nel presente progetto di tesi, contatti in argento dello spessore di 50 nm si sono rivelati un ottimo compromesso tra qualità e costi di produzione.



**Fig. 6.7.** Schematizzazione della configurazione ideale; in rosso i contatti metallici, in nero il campione.



**Fig. 6.8.** Schema elettrico semplificato della misura di Van Der Pauw.  $R_{verticale}$  è calcolata mediando le resistenze misurate nelle configurazioni 1 e 2;  $R_{orizzontale}$  è invece la media delle resistenze misurate nelle configurazioni 3 e 4.

## 6.5 Set-up sperimentale

Per le misure di conducibilità in aria, in azoto e in vuoto si sono utilizzati diversi strumenti. In Fig. 6.8 è mostrato lo schema elettrico utilizzato per la misura di Van Der Pauw in vuoto nell'ambito di questo progetto di tesi. A fronte di tensioni rilevate dell'ordine del  $mV$ , e dopo aver verificato che gli offset dello strumento sono dell'ordine delle decine di  $\mu V$ , si è scelto di trascurare le misure con corrente invertita, riducendone il numero a 4 e velocizzando dunque l'intero processo di misura. A tal fine si è utilizzato un sistema (Agilent B1500A) con risoluzione di  $2\mu V$  interfacciato con una camera criogenica (Janis Research ST-500 Micromanipulated Probe Stations) adibita a misurazioni di resistività a quattro punte e dotata di quattro sensori di temperatura. Si è programmato un test software dedicato che eseguisse le 4 misure in cascata, iniettando una corrente crescente da 0 a  $100\mu A$  e visualizzando su un grafico la curva  $I - V$  e la resistenza  $R = \frac{V}{I}$ . La curva  $I - V$  presenta il tipico andamento lineare in un piccolo intervallo di correnti iniettate e tende a saturare al di fuori di tale intervallo. Per ogni misura la resistenza è stata determinata come media sulle acquisizioni effettuate nella regione di linearità. Sempre

con riferimento alla Fig. 6.8, la conducibilità è espressa dalla

$$\sigma^{-1} = \rho = \frac{\pi t_0}{\ln 2} \left( \frac{R_{verticale} + R_{orizzontale}}{2} \right) \quad (6.43)$$

dove

$$\begin{aligned} R_{verticale} &= \frac{|R_1| + |R_2|}{2} = \frac{|R_{AB,CD}| + |R_{CD,AB}|}{2} \\ R_{orizzontale} &= \frac{|R_3| + |R_4|}{2} = \frac{|R_{BC,DA}| + |R_{DA,BC}|}{2} \end{aligned} \quad (6.44)$$

sono le resistenze medie calcolate sulle configurazioni 1, 2 e 3, 4 rispettivamente, prese in modulo per ovviare ad eventuali segni negativi derivanti dal verso della corrente.

Per le misure di conducibilità in aria e in vuoto si è utilizzata una strumentazione completamente automatizzata (Microworld Hall Effect Measurement System HMS-5300). Tale strumento, in aggiunta alle quattro misurazioni effettuate per la misura in vuoto e indicate in Fig. 6.8, esegue le quattro misure complementari invertendo il verso di circolazione della corrente per ogni misura.

## 6.6 Bibliografia

- [1]. L. J. van der Pauw, A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape, Philips Research Reports, Vol. 13, No. 1, 1958;
- [2]. L. J. van der Pauw, A method of measuring specific resistivity and hall coefficient on lamellae of arbitrary shape, Philips Technical Review, Vol. 20;
- [3]. S. Sze, Semiconductor devices: physics and technology, Wiley, 2000;
- [4]. G. Isella, Appunti del corso di Nanostrutture a semiconduttore, Dipartimento di ingegneria fisica, Politecnico di Milano, 2011.

# Capitolo 7

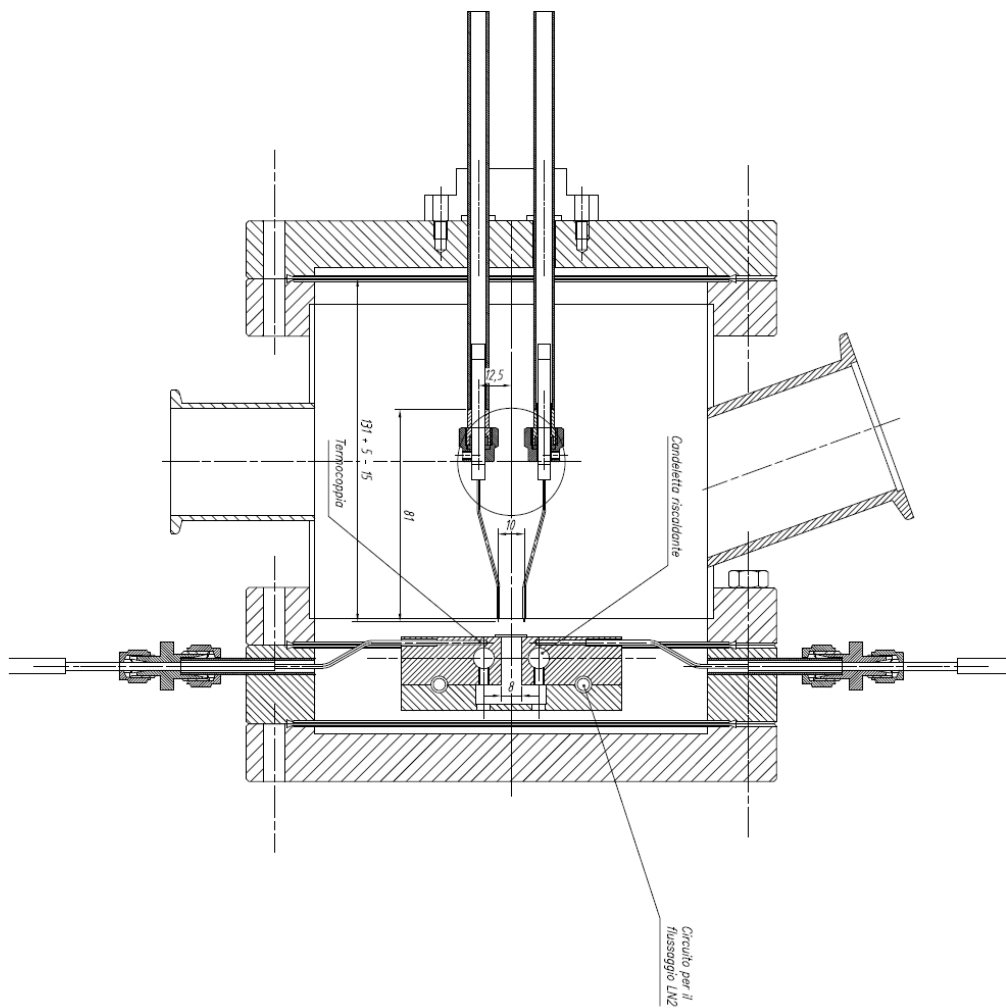
## Misura del coefficiente di Seebeck: progettazione e realizzazione dello strumento

I dispositivi che sfruttano gli effetti termoelettrici sono ottimizzati per lavorare in un determinato intervallo di temperatura. Un materiale che presenta un alto coefficiente di Seebeck nell'intervallo di temperatura per cui è stato pensato è da considerarsi un buon materiale termoelettrico. La caratterizzazione termoelettrica di un materiale prevede, oltre alla misura della sua conducibilità elettrica e termica, la misura del coefficiente Seebeck (in funzione della temperatura media del campione) nell'intervallo di temperatura di interesse (non è significativa la misura del coefficiente in corrispondenza di un solo valore di temperatura).

### 7.1 Progetto

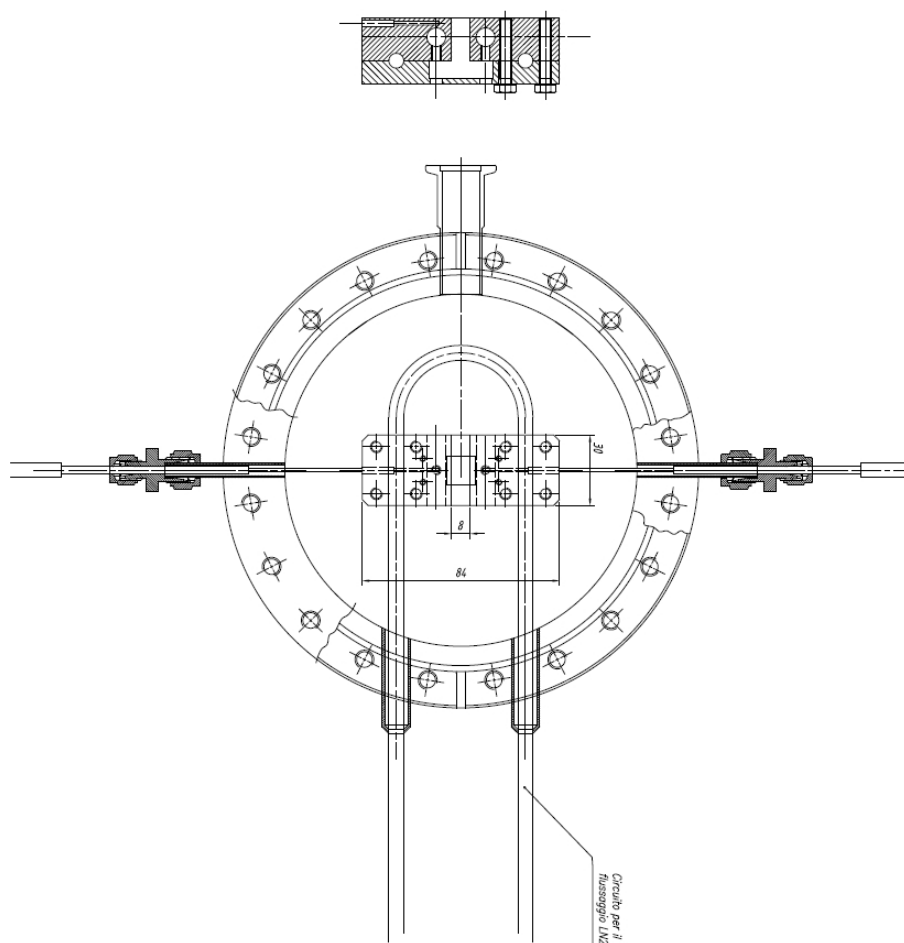
Una misura rigorosa del coefficiente di Seebeck richiede che la determinazione della differenza di temperatura e della tensione sviluppata dal campione vengano effettuate contemporaneamente sugli stessi punti di contatto. Effettuare le due misure in istanti di tempo differenti e/o utilizzando diversi punti di contatto falserebbe i risultati a causa della definizione stessa del coefficiente di Seebeck e per via di eventuali modificazioni strutturali del campione dovute alla temperatura. La misura deve essere effettuata all'equilibrio termodinamico onde evitare l'insorgere di correnti parassite aggiuntive che potrebbero introdurre ulteriori cadute di tensione. Si ricordi che il coefficiente di Seebeck è definito proprio in condizioni di equilibrio, ove tale condizione è raggiunta quando la corrente di diffusione indotta dal gradiente termico eguaglia in modulo la corrente di spostamento indotta dal campo elettrico generatosi per accumulo di carica ai capi del campione. Per favorire il raggiungimento dell'equilibrio e ridurre al minimo le fluttuazioni di temperatu-





**Fig. 7.1.** Camera a vuoto dello strumento per la misura del coefficiente Seebeck.

ra nel campione è indispensabile minimizzare tutti i possibili flussi termici eccetto quelli necessari ad imporre il gradiente sul campione, racchiudendo il sistema in un ambiente controllato. A tal scopo, nell'ambito di questa tesi, è stato progettato e realizzato il sistema criogenico in vuoto mostrato in Fig. 7.1, capace di lavorare nell'intervallo di temperatura compreso tra  $-100^{\circ}\text{C}$  e  $+300^{\circ}\text{C}$ . Il sistema si avvale di un portacampioni costituito da due supporti separati realizzati in rame in cui sono inseriti due riscaldatori a cartuccia (Crei serie HD) ad alta densità di potenza, alimentati separatamente da un circuito esterno. All'interno dei due supporti in rame è realizzato un circuito per il flussaggio di azoto liquido, indispensabile per sottrarre il calore generato dai riscaldatori e raggiungere quindi la condizione di equilibrio termico. I due riscaldatori a cartuccia sono controllati da due controllori di temperatura PID (West Instrument P6100+), esterni alla camera, i quali ricevono come segnale in ingresso la tensione sviluppata da due termocoppie saldate all'interno dei supporti in rame e in base ad essa aprono o chiudono



**Fig. 7.2.** Schema del portacampioni e del sistema di flussaggio di azoto liquido.

il canale dei relé a stato solido (SSR) a valle. Gli SSR sono alimentati da rete e sono in comunicazione diretta con i riscaldatori. I PID integrano un sistema di compensazione del giunto freddo delle termocoppie. In Fig. 7.2 è mostrato lo schema del portacampioni e del sistema di flussaggio di azoto liquido, nonché i vani di alloggiamento delle cartucce. Si osservi che a causa del sistema di flussaggio d'azoto, il portacampioni è in corto circuito con la flangia della camera a vuoto. Una misura di Seebeck su un campione metallico prevede quindi l'uso di un sottile isolante elettrico da interporre tra il campione e i supporti in rame. Nell'ambito di questo progetto di tesi, in particolare per il test di conformità a norma con il Nichel, si è utilizzato la carta di sigaretta (la cellulosa è un formidabile isolante elettrico). Come sensori il sistema si avvale di due termocoppie esposte (Tersid) di tipo T (rame (+), costantana (-)). Le termocoppie sono in contatto con il campione per pressione. Ciò è reso necessario dai materiali oggetto di studio: la saldatura sarebbe proibitiva nei materiali organici, poiché questi si distruggono a temperature tipicamente superiori ai 500 K (inferiori alle comuni temperature di saldatura). Le termocoppie sono

montate sue due microcontrollori di movimento indipendenti esterni alla camera a vuoto. Tale controllo si rivela indispensabile onde evitare che una movimentazione inaccurata possa causare eccessiva pressione delle punte delle termocoppie sul campione. Poiché i campioni oggetto di studio sono in forma di film sottili, una pressione troppo grande potrebbe distruggere o forare il campione e portare erroneamente ad una misura diretta del substrato su cui è depositato, nonché danneggiare le punte stesse delle termocoppie. Per la misura delle tensioni si utilizza un SourceMeter (Keithley 2612A), il quale garantisce una sensibilità dell'ordine di  $1\mu V$ . Il SourceMeter è quindi interfacciato ad un PC tramite software LabView, ove un programma appositamente realizzato consente l'acquisizione dei dati in tempo reale.

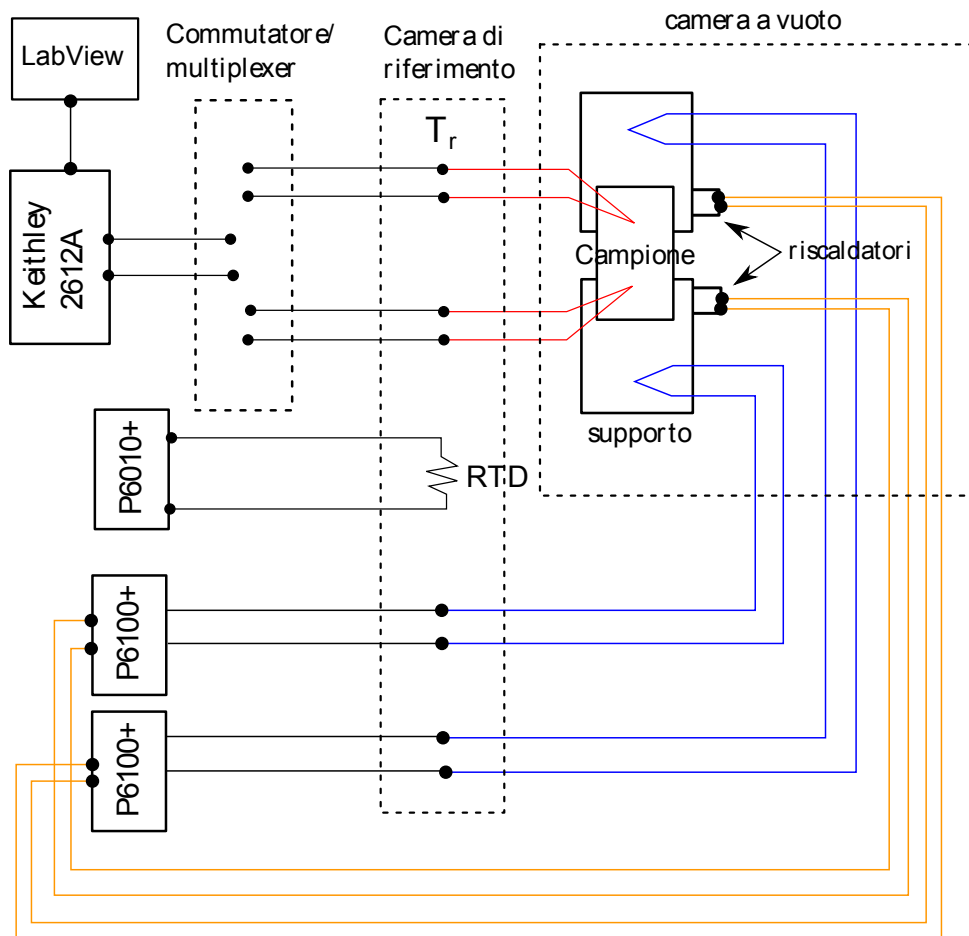
In Fig. 7.3 è illustrato lo schema del sistema, dove  $T_r$  è la temperatura di riferimento (del giunto freddo). Particolare attenzione merita la camera di riferimento, ovvero la parte del sistema in cui sono saldati i giunti freddi delle termocoppie usate come sensori. Affinché la misura sia corretta è indispensabile che i giunti freddi delle termocoppie siano esattamente alla stessa temperatura. Questo implica che la camera di riferimento sia realizzata in modo tale che le fluttuazioni termiche siano lentissime e si propaghino istantaneamente ad entrambi i giunti. Per soddisfare queste condizioni e per garantire un'ottima precisione nella misura i giunti freddi sono stati saldati direttamente ai cavi di prolungamento per termocoppie; le giunzioni sono state isolate elettricamente e immerse in una pasta termica conduttiva e elettricamente isolante; e il tutto è stato racchiuso in una scatola di ceramica (Macor). Una termoresistenza PT100 in collegamento a 3 cavi immersa nella pasta misura la temperatura  $T_r$  per mezzo di un rilevatore di temperatura hardware (West Instrument P6010+).

## 7.2 Fisica dello strumento

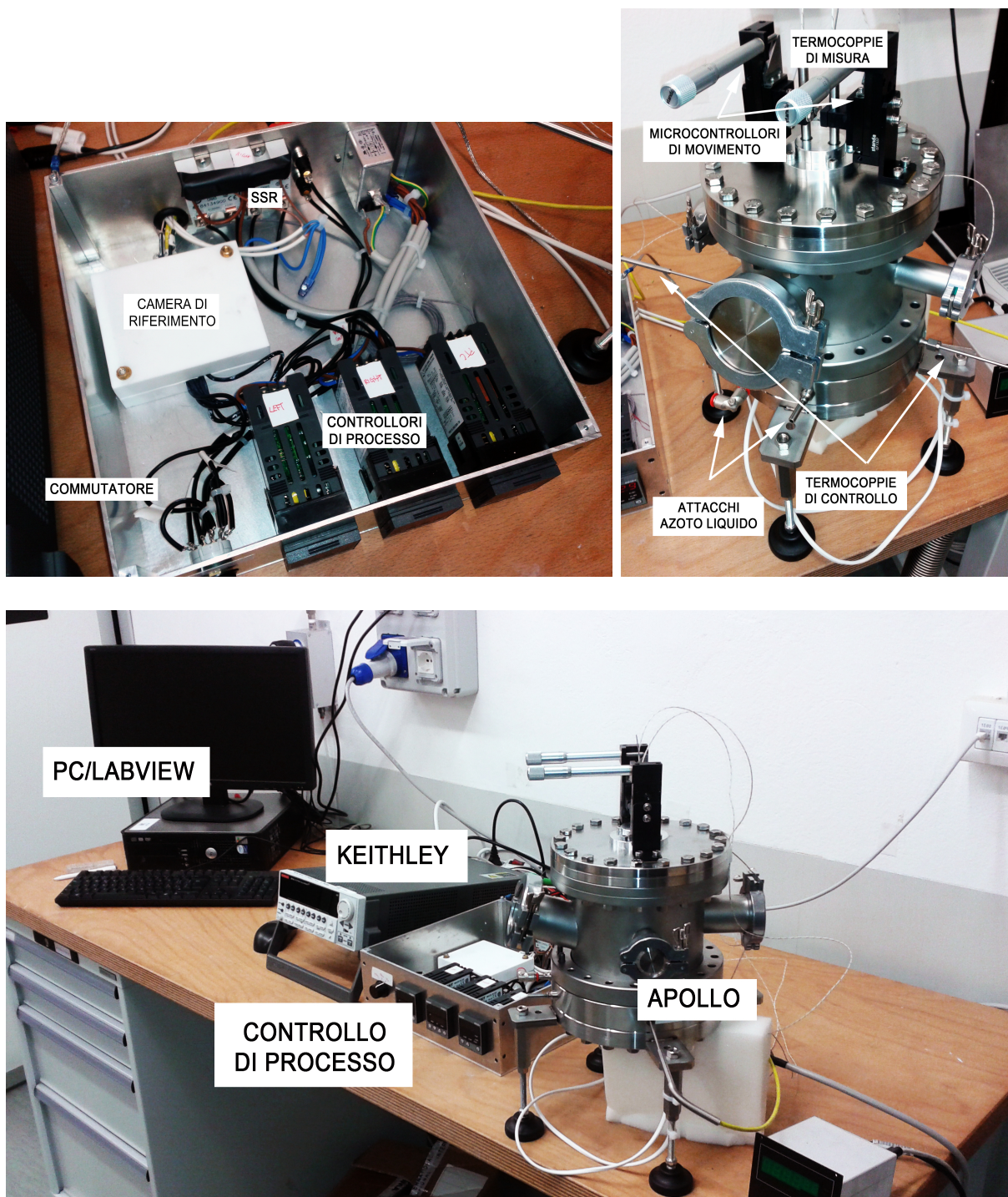
In questo paragrafo si dimostrano le relazioni fondamentali che consentono di determinare il coefficiente Seebeck di un film sottile prestando particolare attenzione alle approssimazioni e alle convenzioni internazionali. Con riferimento alla Fig. (7.5), noti i tre valori di tensione  $V_{th1}, V_{th2}, V_{Cu}$ , è possibile ricavare il coefficiente Seebeck in funzione della differenza di temperatura  $\Delta T$  tra gli estremi del campione e della temperatura media  $T_{av}$ . Indicando con  $L$  e  $R$  rispettivamente il lato sinistro (left) e destro (right) dello strumento/campione, le tensioni sviluppate dalle termocoppie sono

$$V_{Cu_L} = V_L + \int_{T_L}^{T_0} dV = V_L - \int_{T_L}^{T_0} S_{Cu}(T)dT \quad (7.1)$$

$$V_{Cu_R} = V_R + \int_{T_L}^{T_0} dV = V_R - \int_{T_L}^{T_0} S_{Cu}(T)dT \quad (7.2)$$



**Fig. 7.3.** Schema del sistema per la misura del coefficiente Seebeck. Ai fini di semplificare la rappresentazione si sono omessi i relé a stato solido (SSR), inglobandoli nei blocchi P6100+. Gli SSR mettono in comunicazione la rete con i riscaldatori e sono pilotati dai PID.



**Fig. 7.4.** In alto a sinistra una foto dell'elettronica realizzata per il controllo del processo. In alto a destra una foto della camera a vuoto, denominata Apollo per via del suo design. In basso una foto del set-up.

$$V_{Cu_R} = V_R + \int_{T_R}^{T_0} dV = V_R - \int_{T_R}^{T_0} S_{Cu}(T)dT \quad (7.3)$$

$$V_{Con_R} = V_R + \int_{T_R}^{T_0} dV = V_R - \int_{T_R}^{T_0} S_{Con}(T)dT \quad (7.4)$$

Una termoresistenza nella camera di riferimento e collegata ad un misuratore di temperatura permette di determinare con precisione la temperatura di riferimento  $T_r$  e di monitorarla per tutto il tempo della misura.

**I. Misura della differenza di temperatura:** sottraendo a due a due le equazioni per le tensioni sviluppate dai singoli terminali delle termocoppie, si ottiene la caduta di tensione ai giunti freddi, ovvero le tensioni sviluppate dalle termocoppie

$$V_{th_L} = - \int_{T_L}^{T_0} (S_{Cu}(T) - S_{Con}(T)) dT = - \int_{T_L}^{T_0} S_{Cu/Con}(T)dT \quad (7.5)$$

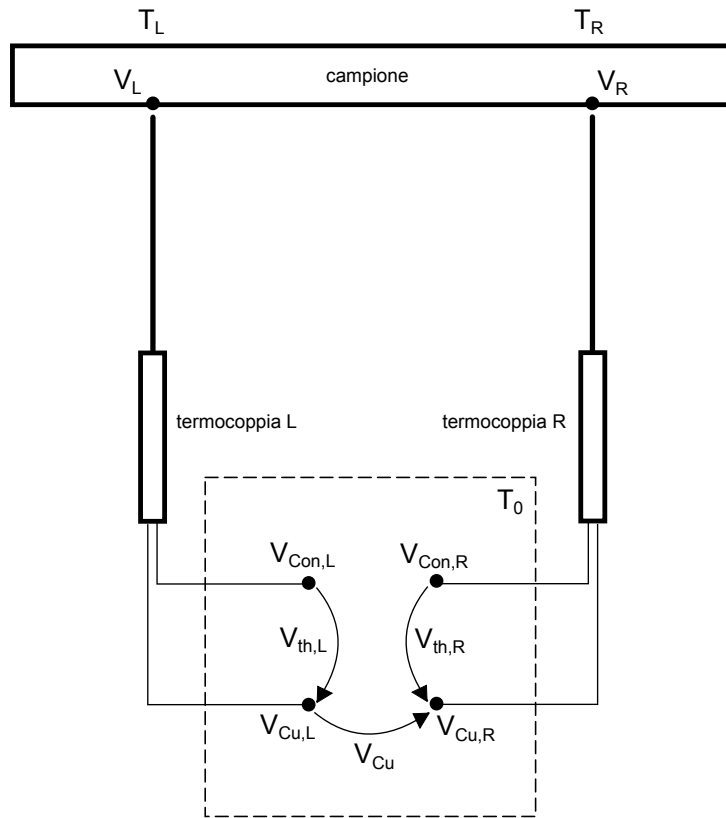
$$V_{th_R} = - \int_{T_R}^{T_0} (S_{Cu}(T) - S_{Con}(T)) dT = - \int_{T_R}^{T_0} S_{Cu/Con}(T)dT \quad (7.6)$$

dove  $S_{Cu/Con} = S_{Cu} - S_{Con}$ . Perché le equazioni possano essere risolte algebricamente sarebbe necessario ipotizzare che il coefficiente di Seebeck della termocoppia  $S_{Cu/Con}(T)$  non vari apprezzabilmente nell'intervallo di temperatura ( $T_L \div T_0; T_R \div T_0$ ). Si tratterebbe di una approssimazione brutale e soprattutto non giustificata sperimentalmente. Si osservi a tal proposito in Fig. 7.6 il coefficiente Seebeck relativo della coppia rame/costantina nell'intervallo di temperatura ( $-200 \div 400$ )°C, ricavato teoricamente dagli sviluppi polinomiali. E' evidente che non sarebbe corretto approssimare ad un valore costante il coefficiente di Seebeck della coppia. Il procedimento da adottare per determinare la temperatura dei punti di contatto si riassume allora in

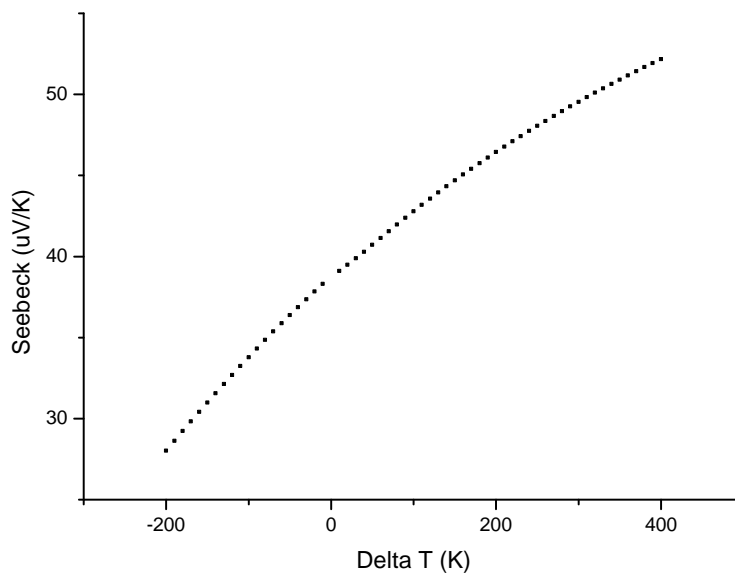
1. misura delle tensioni  $V_{th_L}$  e  $V_{th_R}$ ;
2. conversione della temperatura di riferimento  $T_r$  (misurata dalla termoresistenza) nella corrispondente tensione  $V_{corr}$  che svilupperebbe una termocoppia di tipo T con giunto freddo a 0°C;
3. correzione delle tensioni  $V_{th_L}$  e  $V_{th_R}$  in  $V_{th_L}^{corr} = V_{th_L} + V_{corr}$  e  $V_{th_R}^{corr} = V_{th_R} + V_{corr}$ , così da essere riferite ad un ipotetico giunto freddo posto a 0°C;
4. conversione delle tensioni  $V_{th_L}^{corr}$  e  $V_{th_R}^{corr}$  nei corrispondenti valori di temperatura  $T_L$  e  $T_R$  ricorrendo agli sviluppi polinomiali inversi per termocoppie di tipo T;
5. stima della temperatura media e della differenza di temperatura tramite le seguenti

$$T_{av} = \frac{T_L + T_R}{2} \quad (7.7)$$

$$\Delta T = T_L - T_R \quad (7.8)$$



**Fig. 7.5.** Schema elettronico dello strumento



**Fig. 7.6.** Coefficiente Seebeck della termocoppia di tipo T ricavato dagli sviluppi polinomiali. Il Delta T è riferito ad un giunto freddo imposto a  $0^\circ\text{C}$ .

**II. Misura della caduta di tensione:** si calcola la differenza di potenziale tra i fili di rame delle due termocoppie ricorrendo all'equazione della maglia

$$V_{Cu_L} + \int_{T_0}^{T_L} dV_{Cu} + \int_{T_L}^{T_R} dV_{sample} + \int_{T_R}^{T_0} dV_{Cu} = V_{Cu_R} \quad (7.9)$$

da cui

$$V_{Cu_R} - V_{Cu_L} = - \int_{T_0}^{T_L} S_{Cu} dT - \int_{T_L}^{T_R} S(T) dT - \int_{T_R}^{T_0} S_{Cu} dT \quad (7.10)$$

e quindi

$$-V_{Cu} = \int_{T_L}^{T_R} (S(T) - S_{Cu}) dT \quad (7.11)$$

L'intervallo di integrazione è esteso tra  $T_L$  e  $T_R$ , ovvero il  $\Delta T$  sul campione. Per  $\Delta T$  non troppo grandi ( $|\Delta T| \lesssim 10K$ ) si può a buona ragione ipotizzare che sia il coefficiente di Seebeck del campione che quello delle termocoppie non varino apprezzabilmente. Dunque l'equazione integrale si riduce ad una equazione algebrica di facile soluzione e risulta

$$S(T_{av}) = S_{Cu}(T_{av}) + \frac{V_{Cu}(T_{av})}{\Delta T} \quad (7.12)$$

dove si è volutamente esplicitata la dipendenza della tensione  $V_{Cu}$  dalla temperatura media del campione  $T_{av}$ . Le misure del coefficiente di Seebeck richiedono quindi la conoscenza del coefficiente di Seebeck di un materiale di riferimento. Per termocoppie di tipo T è il rame. Il coefficiente di Seebeck assoluto è ricavato a partire dal coefficiente Thomson del dato materiale e ricorrendo alle relazioni di Kelvin, dirette discendenti delle relazioni di reciprocità di Onsager. I dati raccolti nel tempo ci consentono oggi di stimare i coefficienti di Seebeck di alcuni materiali di riferimento tramite regressione lineare. Per il rame

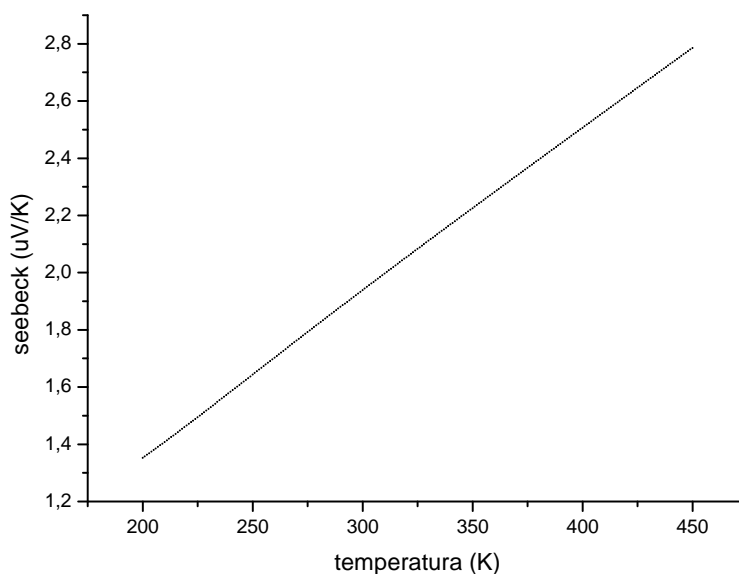
$$S_{Cu}(T_{av}) = 0.041T_{av} \left[ e^{-\frac{T_{av}}{93}} + 0.123 - \frac{0.442}{1 + \left(\frac{T_{av}}{172.4}\right)^3} \right] + 0.804 \quad (7.13)$$

con un'incertezza di  $\pm 0.1\mu V/K$  nel range di temperature comprese tra 70 e 900 K. In Fig. 7.7 è mostrato proprio il coefficiente di Seebeck del rame ricavato con tale formula.

**OSSERVAZIONE 1:** i nanovoltimetri utilizzati per la misura delle tensioni sono caratterizzati da una tensione di offset per ogni canale di acquisizione. Tale offset deve essere sottratto dalle tensioni misurate  $V_{th_L}$ ,  $V_{th_R}$  e  $V_{Cu}$ .

**OSSERVAZIONE 2:** affinché l'equazione della maglia per la misura della tensione sviluppata dal campione sia valida è necessario garantire una continuità elettrica tra le termocoppie e il campione. Ciò è reso possibile da termocoppie esposte.





**Fig. 7.7.** coefficiente di Seebeck del rame teorico.

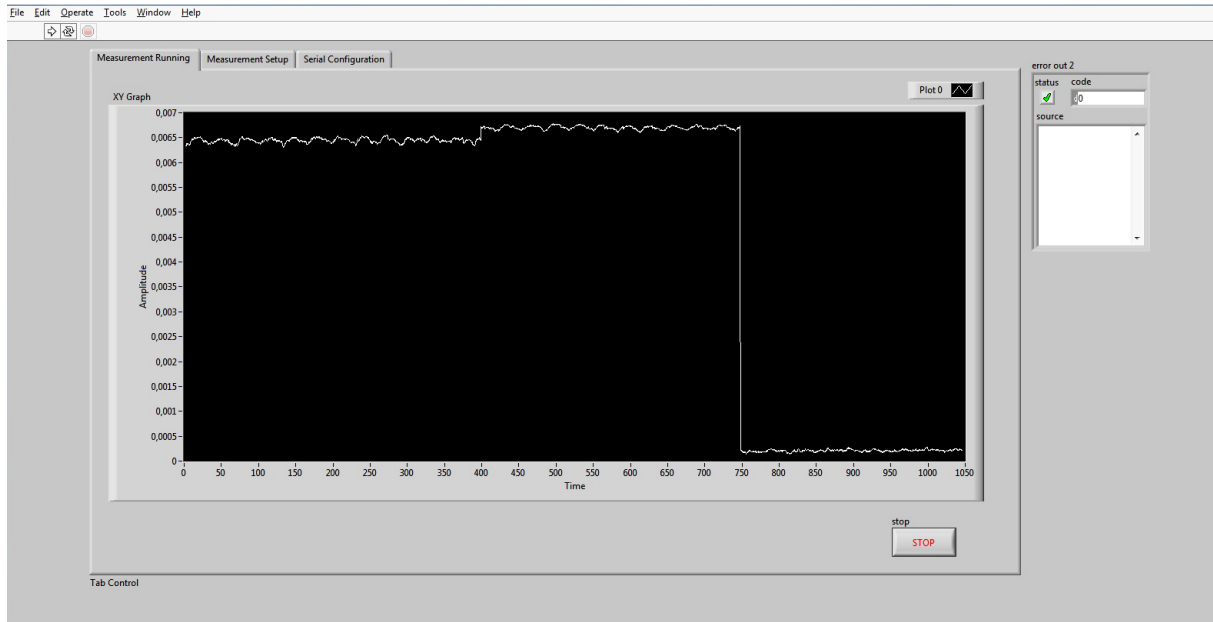
**OSSERVAZIONE 3:** la misura dei valori di tensione  $V_{th_L}$ ,  $V_{th_R}$  e  $V_{Cu}$  è determinata come media nel tempo dei valori acquisiti tramite software Labview. A titolo d'esempio, in Fig. 7.8 è mostrato il software Labview in fase di acquisizione dei valori di tensione  $V_{th_L}$  (fino 400 s),  $V_{th_R}$  (da 400 s a 750 s) e  $V_{Cu}$  (da 750 s) per la misura del coefficiente di Seebeck di un foglio di Nichel.

### 7.3 Ottimizzazione della risposta del sistema: scelta dei materiali

La scelta dei materiali con cui è stato realizzato lo strumento è stata peculiare al fine di velocizzare il raggiungimento dell'equilibrio termodinamico e quindi la risposta del sistema. Sono infatti le proprietà termiche dei materiali con cui si realizzano i supporti e lo scambiatore di calore con l'azoto che determinano la costante di tempo che caratterizza la risposta. Di seguito vengono spiegate le ragioni che hanno portato a realizzare i supporti in rame.

L'energia termica accumulata da un corpo solido è proporzionale alla differenza di temperatura raggiunta al tempo  $t$  secondo la

$$Q = H (T(t) - T(t_0)) = H\Delta T \quad (7.14)$$



**Fig. 7.8.** Schermata del software realizzato con Labview per l'acquisizione dei valori di tensione sviluppati dalle termocoppie.

dove  $H$  è la capacità termica del corpo solido ed è espressa in  $J/kg$ . Esperienza vuole che un generico riscaldatore a cui è applicata una tensione costante mostra un'andamento della temperatura del tipo

$$T(t) = T_f \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) \quad (7.15)$$

Quindi, supponendo  $H$  indipendente dalla temperatura risulta inevitabilmente

$$Q(t) = Q_f \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) \quad (7.16)$$

Con riferimento allo strumento progettato, il sink è un serbatoio di azoto liquido a temperatura fissata  $T_{sink} = 77K$  (temperatura di evaporazione dell'azoto liquido), supponendo che il campione (e il suo substrato) abbia una bassissima conducibilità termica (è il caso dei campioni organici depositati su vetro) e che la resistenza termica tra supporto e campione sia trascurabile (cosa praticamente realizzabile ricorrendo a opportune paste termiche ad alta conducibilità) si può scrivere la seguente equazione di bilancio energetico

$$W\delta t - G\delta t\Delta T = H\delta(\Delta T) \quad (7.17)$$

dove  $W = W(t) = \frac{dQ(t)}{dt} = Q_f \left(1 + \frac{1}{\tau}e^{-\frac{t}{\tau}}\right)$  è la potenza erogata dal riscaldatore,  $G$  è la conducibilità termica serie della coppia supporto più acciaio inox (materiale di cui è fatto il tubo in cui viene flussato l'azoto liquido),  $H$  è la capacità termica del supporto, e  $\Delta T = T_{campione} - T_{sink}$ . Facendo tendere a zero l'intervallo di tempo l'equazione di bilancio si riduce alla

$$\frac{d(\Delta T)}{dt} = \frac{Q_f}{H} \left(1 + \frac{1}{\tau}e^{-\frac{t}{\tau}}\right) - \frac{G}{H}\Delta T \quad (7.18)$$

Si tratta di un'equazione differenziale non omogenea con termine dato dalla somma di una costante con un esponenziale. Supponendo una soluzione del tipo  $\Delta T = \Delta T_0 + \Delta T_f e^{-\frac{t}{\tau}}$  si può dimostrare (è evidente per sostituzione) che risulta

$$\Delta T = Q_f \left( \frac{1}{G} + \frac{e^{-\frac{t}{\tau}}}{G\tau - H} \right) \quad (7.19)$$

Poiché in  $t = 0 \implies \Delta T = 0$ , risulta  $\tau = \frac{H-G}{G}$ , e quindi infine

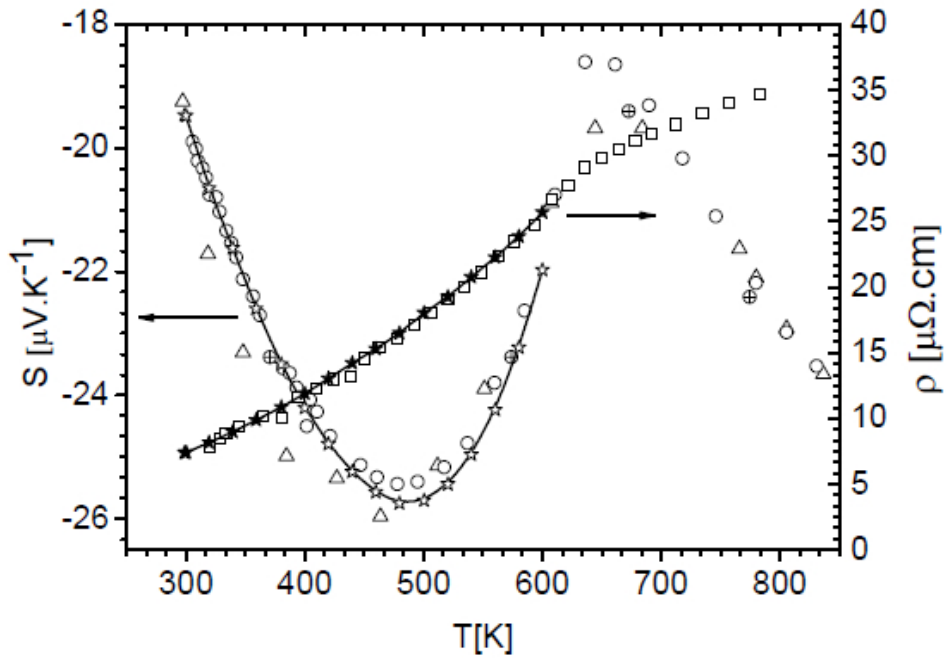
$$\Delta T = \frac{Q_f}{G} \left( 1 + e^{-\frac{t}{\tau}} \right) \quad (7.20)$$

Ai fini pratici risulta importante massimizzare la variazione di temperatura  $\Delta T$ , così da migliorare la sensibilità del sistema, e minimizzare  $\tau$ , così da rendere più veloce la risposta. La minimizzazione di  $\tau$  corrisponde a trovare i minimi della funzione a due variabili  $\tau = \tau(G, H)$ , assicurandosi che  $\tau > 0$ . Si può dimostrare velocemente che ciò corrisponde a  $G \rightarrow +\infty$  e  $H \rightarrow G^+$ . La massimizzazione della sensibilità corrisponde invece alla minimizzazione della conduttanza termica  $G$ . Le due richieste sono palesemente conflittuali in  $G$ , per cui si rende necessario trovare un compromesso. Poiché per le misure su campioni organici non ha senso coprire intervalli di temperatura grandi (un campione organico si distrugge sopra i 200 °C) si è optato per la massimizzazione della conduttanza termica: grandi variazioni di tensione inducono piccole variazioni di temperatura, ma dovendo coprire un intervallo di temperatura limitato, non si incorre nel rischio che la tensione applicabile non sia sufficiente a raggiungere il limite superiore di temperatura desiderato. Da qui la scelta di realizzare i supporti in rame, materiale che garantisce capacità termica prossima alla conduttanza.

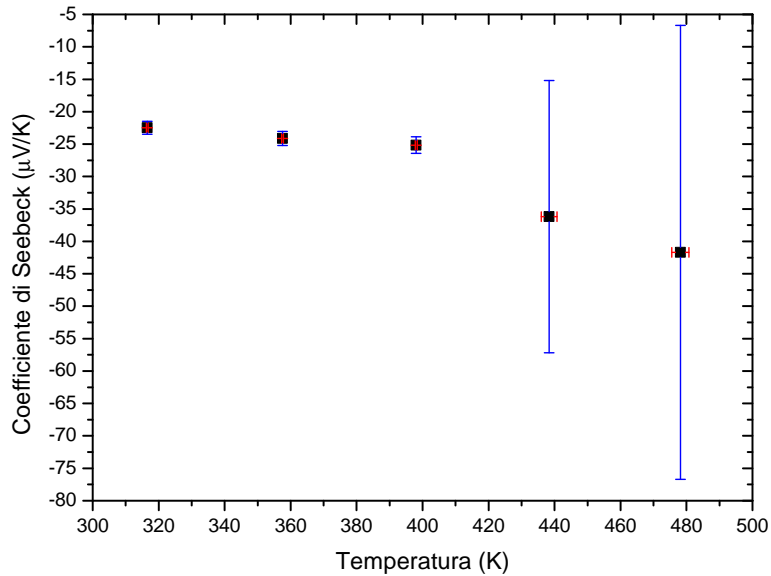
## 7.4 Test di conformità a norma

Ai fini di dimostrare che lo strumento realizzato per la misura del coefficiente di Seebeck sia conforme a norma, la comunità termoelettrica internazionale richiede che venga eseguita la misura su un campione di Nichel. Affinché lo strumento sia ritenuto affidabile, i valori misurati devono essere in buon accordo con quelli oggi riconosciuti come standard. In Fig. 7.9 sono mostrati i risultati sperimentali di Bottner et al. sul coefficiente di Seebeck di un foglio di Nichel puro al 99,9%.

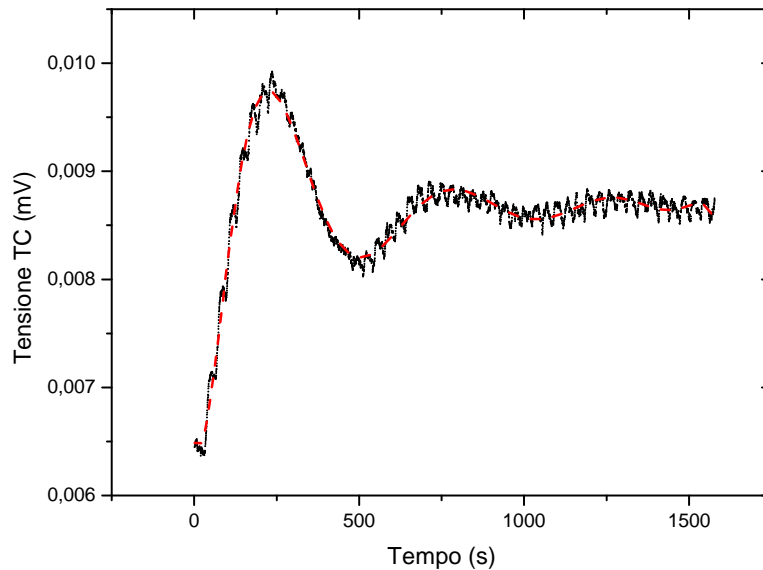
Si vuole sottolineare fin da subito che, in questo progetto di tesi, non si è potuto eseguire i test in vuoto a causa di alcuni problemi tecnici. Ciò ha reso la misura in sé molto più complicata, introducendo un margine di errore significativo già alle basse temperature, dovuto alle fluttuazioni termiche. Queste, alle alte temperature, diventano talmente grandi da rendere le misure di fatto fisicamente non significative.



**Fig. 7.9.** Curve sperimentali del coefficiente di Seebeck e della resistività di un campione di Nichel, misurate rispettivamente da Beylin et al. (triangolo), Burkov et al. (cerchio), Bottner et al. (stella).

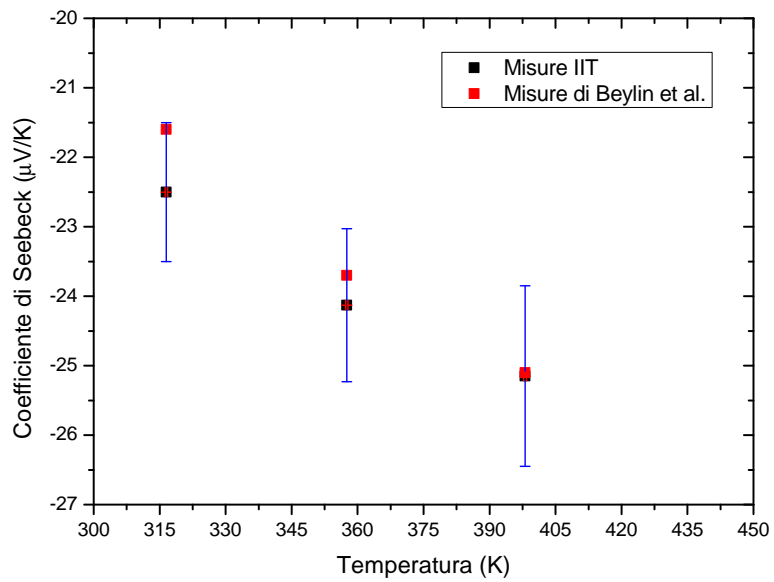


**Fig. 7.10.** Misura del coefficiente di Seebeck di un campione di Nichel puro al 99,9%, dello spessore di 1 mm, e di area 12 mm x 12mm, su cui è stato indotto un gradiente di temperatura  $4 < |\Delta T| < 10$  K.



**Fig. 7.11.** Curva di assestamento della tensione sviluppata da una delle due termocoppie a diretto contatto con il campione a circa 480 K. A transitorio esaurito (oscillazioni a bassa frequenza) persistono grandi fluttuazioni termiche (oscillazioni ad alta frequenza).

In Fig. 7.10 sono mostrati i dati misurati in questa sede, ottenuti inducendo un gradiente di temperatura  $4 < |\Delta T| < 10$  K su un campione di Nichel puro al 99,9% di dimensioni  $1 \times 12 \times 12$  mm<sup>3</sup>. Le barre blu rappresentano l'errore approssimativo commesso sul calcolo del valore del coefficiente di Seebeck; le barre rosse l'errore sulla temperatura media del campione. Si osservi che, se fino a 425 K le fluttuazioni termiche, e quindi gli errori, sono limitati; al contrario, per temperature maggiori di 425 K le fluttuazioni diventano talmente grandi che l'errore sulla misura è circa del 100%. L'entità di queste fluttuazioni termiche sono evidenti in Fig. 7.11 dove è mostrata la curva di assestamento della tensione sviluppata da una delle due termocoppie di misura a diretto contatto con il campione a circa 480 K. Si osservi che anche a transitorio esaurito, persistono oscillazioni di tensione dell'ordine di  $200 \mu V$ . Ritenendo quindi gli ultimi due punti riportati sul grafico di Fig. 7.10 non significativi, in Fig. 7.12 si mettono a confronto i primi tre punti misurati con quelli riportati in letteratura e riconosciuti come standard internazionale. Si osservi che i valori standard cadono all'interno della barra di errore dei dati sperimentali misurati nell'ambito di questo progetto di tesi. Poiché la misura in vuoto non può che ridurre le fluttuazioni termiche, e quindi l'errore commesso sulla singola misura, si può concludere che lo strumento realizzato è conforme a norma. Il vuoto risulta indispensabile per misure ad alta temperatura.



**Fig. 7.12.** Confronto tra il coefficiente di Seebeck di un campione di Nichel misurato nell'ambito di questo progetto di tesi (nero), e quello misurato da Beylin et al. (rosso). I dati in rosso cadono all'interno della barre di errore dei dati misurati in questa sede, confermando la conformità a norma dello strumento.

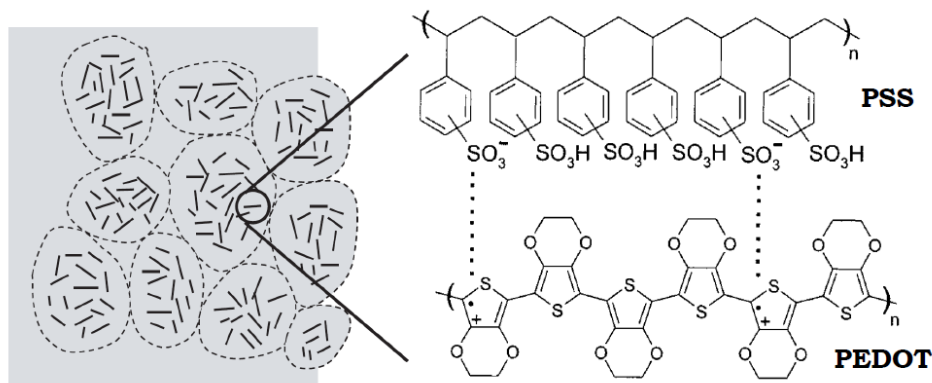
# Capitolo 8

## Misure sperimentali delle proprietà termoelettriche del PEDOT:PSS

In questo capitolo si presentano i risultati sperimentali della caratterizzazione delle proprietà termoelettriche (conducibilità elettrica e coefficiente di Seebeck) dei film di PEDOT:PSS preparati per spin-coating a temperatura ambiente. Si è scelto di descrivere in primo luogo i dati relativi alle misure elettriche (Paragrafo 8.2) e successivamente quelli relativi alle misure di Seebeck (Paragrafo 8.3), in quanto alcuni dei dati ottenuti nella caratterizzazione elettrica possono essere utili nella comprensione delle proprietà di trasporto. Le proprietà di trasporto elettrico vengono analizzate presentando i risultati delle misure di conducibilità compiute secondo le modalità descritte nel Paragrafo 6.4, considerando sia gli effetti dei parametri di deposizione che quelli dei trattamenti termici successivi alla deposizione. A seguire vengono presentati i risultati delle misure di Seebeck a temperatura ambiente e in funzione della temperatura, in termini di densità e tipo di portatori, sempre analizzando gli effetti delle condizioni di sintesi e post-trattamento dei film. Si determina infine la figura di merito di tali materiali nell'intervallo di temperatura 293 K - 473 K analizzato. Allo scopo di associare ai parametri di deposizione le corrispondenti caratteristiche strutturali, e dunque interpretare i dati sperimentali in una maniera più critica, la sezione introduttiva (sezione 8.1) è dedicata ad un breve sunto delle principali caratteristiche morfologiche e strutturali del pedot:pss seguito da una schematica trattazione della procedura di preparazione dei campioni adottata nell'ambito di questo lavoro di tesi.

### 8.1 IL PEDOT:PSS

La possibilità di affiancare alla processabilità, alla leggerezza, alla versatilità e alla resistenza dei materiali polimerici proprietà tipiche di conduttori e semiconduttori inorganici, fondamentali nell'elettronica e nell'ottica moderna, ha portato, a partire dagli anni 80, ad



**Fig. 8.1.** A sinistra è mostrata una vista dall'alto schematica di un film sottile di PEDOT:PSS. Le barre rappresentano i polimeri di PEDOT e sono evidentemente circondate da PSS. A destra sono mostrate le strutture chimiche dei due polimeri.

un intenso studio sui polimeri conduttivi. Tra i più recenti il Poli(3,4-etilenediossitiufene) (PEDOT), la cui struttura è rappresentata in Fig. 8.1. Il PEDOT è costituito da monomeri di etilenediossitiufene (EDOT) ed è caratterizzato da scarsa solubilità nella maggior parte dei solventi, nonché elevata instabilità in aria a causa della rapida ossidazione<sup>[1]</sup>. Per renderlo solubile in acqua, e quindi utilizzabile in applicazioni per cui è destinata una produzione su larga scala (ad esempio processi di stampa ad inchiostro, o inkjet printing), viene dissolto in una soluzione di un polielettrolita, ovvero il polistirene sulfonato (PSS). Il PSS, oltre a rendere il PEDOT solubile in acqua, agisce da ossidante, costituendo di fatto un dopante per il PEDOT. Il PSS è quindi un elemento fondamentale per rendere il PEDOT un polimero coniugato conduttivo. In Fig. 8.1 è mostrata la struttura chimica del PEDOTO:PSS e, in modo schematico, il suo arrangiamento molecolare. Si osservi che ogni anello fenile del monomero di PSS presenta un gruppo  $SO_3H$ . Il PSS ha un peso molecolare maggiore del PEDOT e di solito si distribuisce tra le catene di PEDOT separandole, in modo che queste si organizzino in regioni ad alta concentrazione, ovvero formando degli aggregati di PEDOT circondati da molecole di PSS.

## 8.2 Tecnica di preparazione dei campioni

In questo paragrafo si presenta in modo schematico la tecnica adottata nell'ambito di questo progetto di tesi per la preparazione dei campioni di PEDOT:PSS.

**Materiale attivo:** AGFA Orgacon ICP 1050 High-Conductive PEDOT:PSS. Si tratta di un prodotto commerciale ad alta conducibilità venduto in soluzione acquosa all'1,1% di concentrazione in volume.

**Substrati:** Corning 1737F Glass. Vetro per la microelettronica di dimensioni  $12 \times 12 \times 1 \text{ mm}^3$ . La caratterizzazione termoelettrica dei materiali si basa su misure elettriche



in temperatura. Per velocizzare la risposta del campione alle sollecitazioni termiche e garantire buone proprietà elettriche al film depositato si sono utilizzati substrati molto sottili e deionizzati.

**Pulizia dei substrati:** è un processo a 4 step: a) sonicazione per 10 minuti in acqua distillata; b) sonicazione per 10 minuti in acetone; c) sonicazione per 10 minuti in isopropanolo; d) plasma etching per 10 minuti. La tecnica di pulizia dei substrati è risultata fondamentale per garantire uniformità nella deposizione del campione.

**Deposizione:** 50  $\mu$ l di PEDOT:PSS per spin coating in aria (Laurell Technologies Corporation Model WS-400BZ-6NPP/LITE) alla velocità di 4000 rpm per 60 secondi. Lo spessore dei campioni preparati con questa tecnica è di circa 65 nm. Gli spessori sono stati misurati utilizzando un profilometro (Gambetti Alpha Step-IQ Surface Profiler).

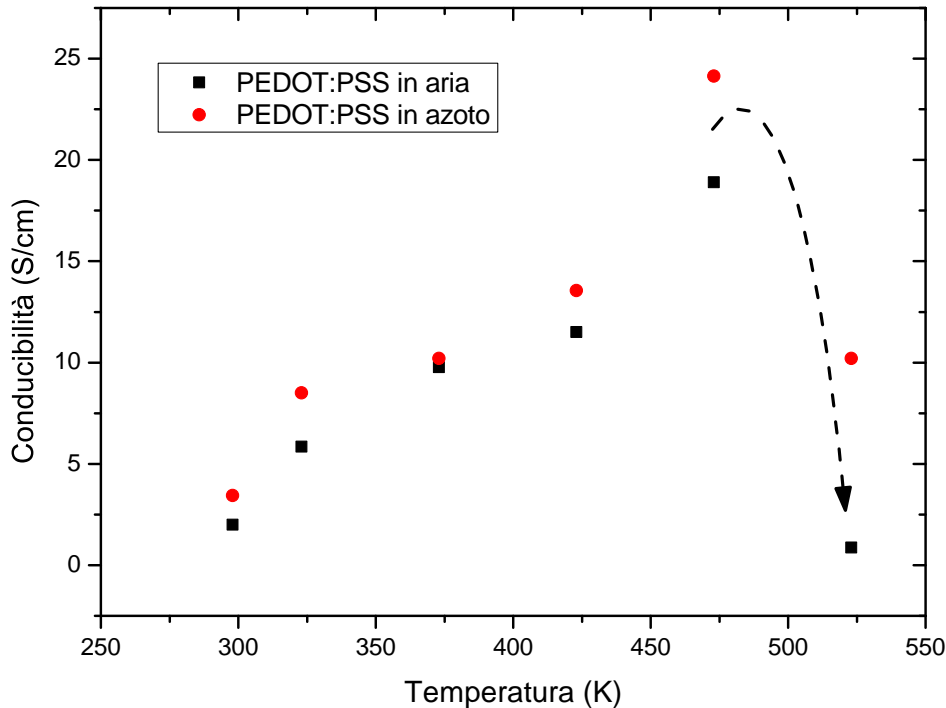
**Trattamento termico:** riscaldamento per 30 minuti a 130 °C in aria. Il trattamento termico serve a fare in modo che il film si distribuisca in modo uniforme sul substrato riducendo di fatto la sua rugosità superficiale. Ciò previene alterazioni geometriche dei contatti in seguito a rimodellamento superficiale del mezzo attivo durante le misure di conducibilità in rampa di temperatura.

**Contatti:** evaporazione (MBraun 200B) di contatti in argento con spessore di 50 nm.

**Trattamento termico:** riscaldamento 1 ora a 150 °C in ambiente ad ossigeno controllato. Il trattamento termico si rivela indispensabile per ottimizzare l'efficienza del materiale. Le ragioni saranno spiegate nei prossimi paragrafi.

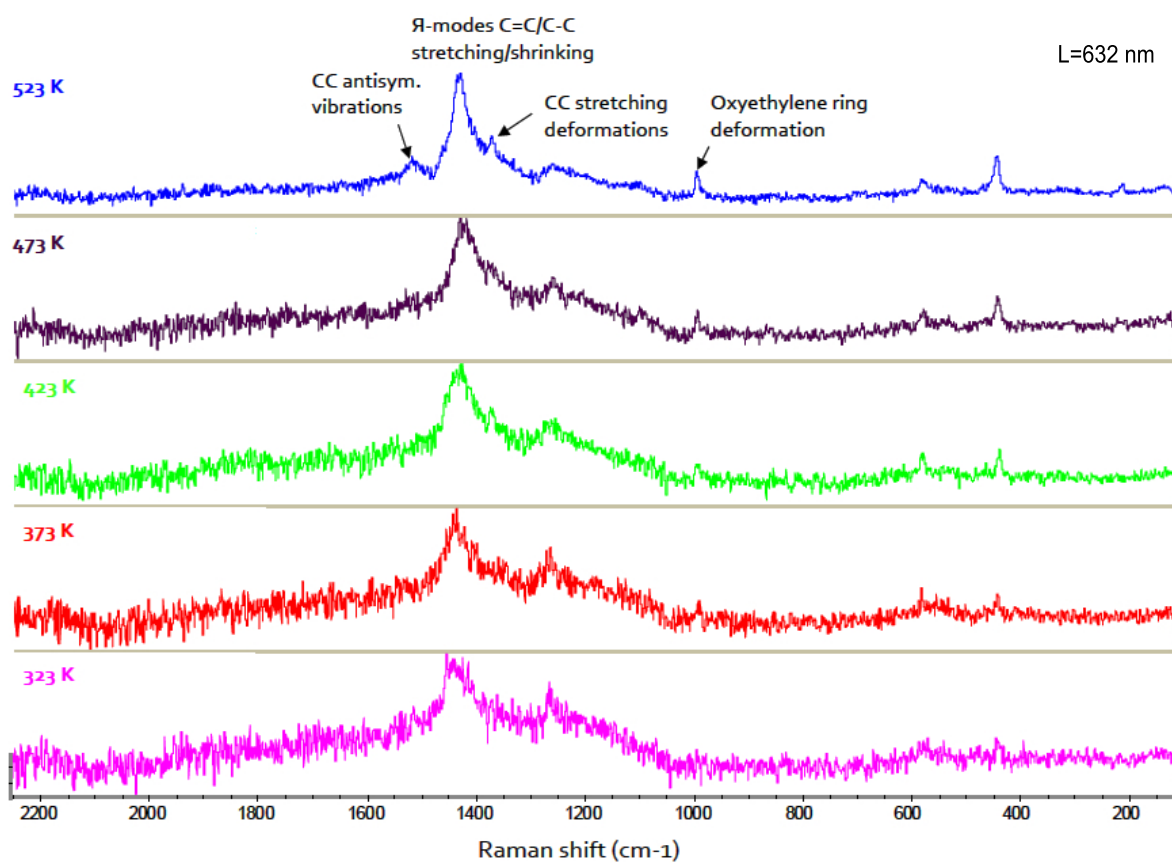
### 8.3 Conducibilità elettrica del PEDOT:PSS

Nel Capitolo 4 si è mostrato come il coefficiente di Seebeck dei polimeri coniugati dipende solo marginalmente dal meccanismo di conducibilità elettrica, mantenendo un andamento lineare quasi costante in un ampio intervallo di temperatura nell'intorno della temperatura ambiente. Ciò dipende dal fatto che il coefficiente di Seebeck è funzione della densità di concentrazione dei portatori e non della loro mobilità. Da ciò segue che l'ottimizzazione della figura di merito di un materiale termoelettrico può essere raggiunta incrementando la sua conducibilità elettrica attraverso un drogaggio secondario, ovvero per mezzo di un trattamento termico prolungato volto a conferire un ordinamento parziale alla sua struttura. Nell'ambito di questo progetto di tesi si è studiato l'effetto del riscaldamento prolungato sulla conducibilità elettrica del PEDOT:PSS in aria e in azoto, misurando la conducibilità elettrica di campioni non pretrattati termicamente a temperatura ambiente,



**Fig. 8.2.** Conducibilità elettrica di un film di 65 nm di PEDOT:PSS in funzione della temperatura. I dati sono stati presi in seguito a stabilizzazione del valore della conducibilità elettrica alle rispettive temperature. La freccia indica una diminuzione indefinita della conducibilità per temperature superiori a 473 K.

a 323, 375, 423, 475 e 523 K rispettivamente. I valori riportati in Fig. 8.2 sono ottenuti mantenendo il campione alle corrispondenti temperature fino al raggiungimento di un valore di equilibrio della conducibilità elettrica, ovvero fino a quando i valori di conducibilità elettrica di due misurazioni effettuate a 3 minuti di distanza l'una dall'altra non differiscono in valore assoluto di circa 1/100. Si trova che la conducibilità elettrica cresce all'aumentare della temperatura, raggiungendo un valore massimo nell'intorno di 423 K, sia in aria che in azoto. Se il campione viene portato sopra i 473 K, la sua conducibilità precipita costantemente senza mai raggiungere un valore limite. Ciò si ritiene essere dovuto ad una modifica nella morfologia del solido: in particolare si ritiene che a tali temperature il PSS si distacchi dal PEDOT, riducendone di fatto l'ossidazione, e quindi il drogaggio. Questa ipotesi è stata supportata dall'analisi di spettroscopia Raman eseguita a temperatura ambiente su campioni di PEDOT:PSS riscaldati fino alle corrispondenti temperature. Com'è noto, la spettroscopia Raman è in grado di fornire informazioni a proposito dei modi vibrazionali che interessano il campione e conseguentemente sulla sua struttura locale. Tale analisi, condotta in collaborazione con il Dipartimento di Chimica del Politecnico di Milano (Dott.sa Giussani, Dott. Fazi), ha messo in evidenza come

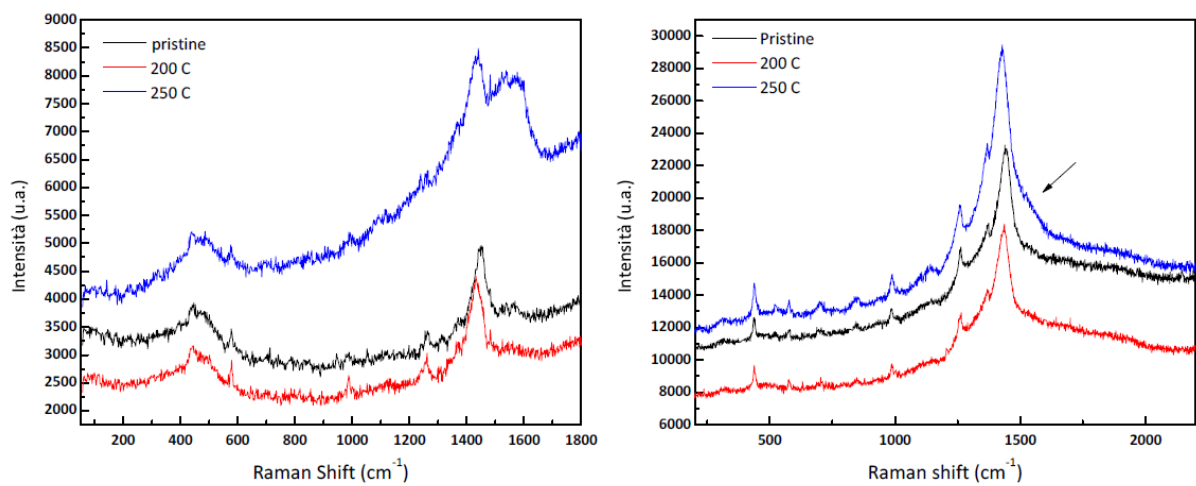


**Fig. 8.3.** Spettri raman di un film di circa 80 nm di PEDOT:PSS in funzione del trattamento termico (eccitazione a 633 nm). Gli spettri sono stati presi in seguito a raffreddamento a temperatura ambiente del campione.

nel caso di campioni riscaldati ad alte temperature gli spettri Raman sembrano mostrare una maggior risoluzione dei picchi. In particolare, lo spettro Raman del PEDOT:PSS a 523 K ricorda molto lo spettro Raman del PEDOT cristallino. Ciò significa che a temperature elevate il PEDOT:PSS tende ad ordinarsi, rompendo il legame con il PSS, e perdendo dunque la sua ossidazione. I campioni sono stati sottoposti a un'ulteriore fase di caratterizzazione strutturale tramite spettroscopia Raman confocale. L'andamento degli spettri (acquisiti dalla Dott.ssa Bruno dell'Istituto Italiano di Tecnologia) in funzione della temperatura, nell'intervallo tra 300 K e 523 K, è mostrato in Fig. 8.4 per le frequenze di eccitazione laser 785 e 532 nm (Raman pre e risonante rispettivamente). Si possono evidenziare i seguenti risultati derivanti dall'analisi degli spettri:

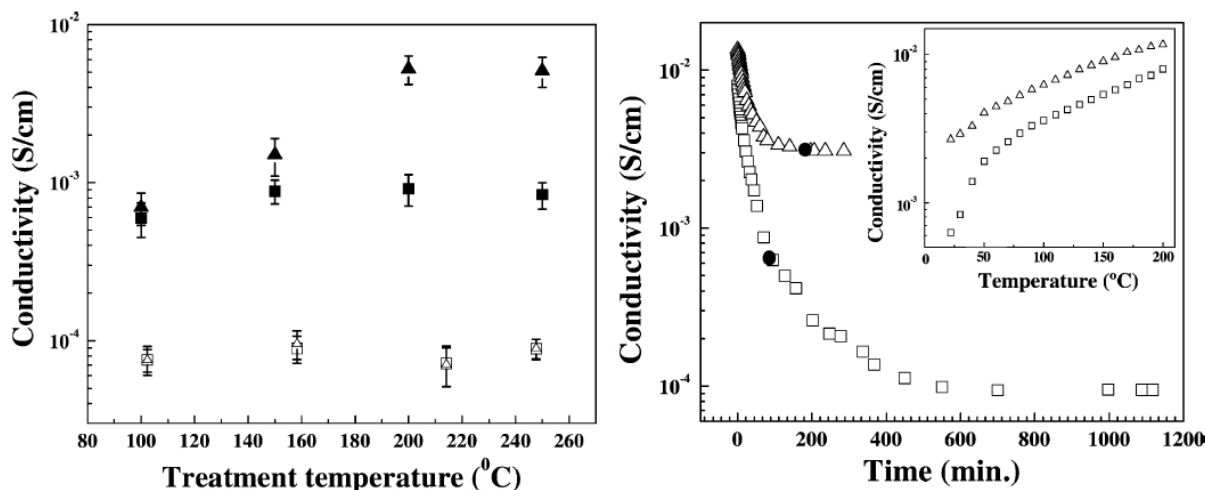
- i film che hanno subito riscaldamento in azoto a 473 K mostrano una serie di picchi più strutturati e più separati rispetto ai film non trattati, riconducibili ai modi fononici propri di PEDOT:PSS. L'osservazione negli spettri dei modi tipici di una struttura più ordinata, nonostante il disordine su scala micrometrica visibile dalle immagini di un semplice microscopio, può essere legata alla diminuzione delle molecole di acqua e a un'eventuale ricostruzione della struttura ordinata del materiale. Questo è piuttosto evidente negli spettri corrispondenti alla frequenza di eccitazione laser nel visibile (532 nm). In aggiunta, rispetto al film non trattato, la variazione più importante si osserva per il film riscaldato a 473 K (quello con la conducibilità elettrica più elevata), il quale presenta la struttura neutra del picco centrato a  $1437\text{ cm}^{-1}$ , mentre la specie ossidata mostra il picco centrato a  $1455\text{ cm}^{-1}$ ;
- in seguito al trattamento termico in azoto a 523 K tutti gli spettri acquisiscono una forma meno strutturata che suggerisce un notevole aumento dei difetti nei film dovuta agli effetti della ricottura.

L'informazione più importante che si può trarre dagli spettri ai fini della caratterizzazione elettrica è la seguente: all'aumentare della temperatura di riscaldamento fino a 473 K si verifica un aumento del grado di ordinamento strutturale e parallelamente la conducibilità elettrica dei film aumenta. Oltre i 473 K, e in particolare a 523 K, concordemente al diminuire della conducibilità elettrica dei materiali, la spettroscopia Raman rivela una rilevante diminuzione di ordine strutturale e l'insorgenza di picchi aggiuntivi caratteristici di una struttura che inizia a disordinarsi in maniera importante. Questo è particolarmente evidente negli spettri ottenuti in condizione di risonanza (laser 532 nm), ove la differenza più evidente si manifesta nell'insorgere dei picchi di stretching asimmetrici dei legami C=C (zona intorno ai  $1500\text{-}1570\text{ cm}^{-1}$ ). Quindi se il riscaldamento a temperature inferiori ai 473 K favorisce un ordinamento delle catene polimeriche con conseguente aumento della conducibilità elettrica (per hopping), un riscaldamento eccessivo conferisce al mezzo energia sufficiente a rompere i legami con il PSS, determinandone una perdita di efficienza.



Raman Shift (cm <sup>-1</sup> )	Assegnazione picchi
1370	Stretching C-C
1440	Stretching simmetrico C=C (struttura ridotta)
1456	Stretching simmetrico C=C (struttura ossidata)
1508	C=C stretching asimmetrico del (anello tiofene nel mezzo della catena)
1540	Splitting streching C=C asimmetrici
1570	C=C stretching asimmetrico del (anello tiofene alla fine della catena)

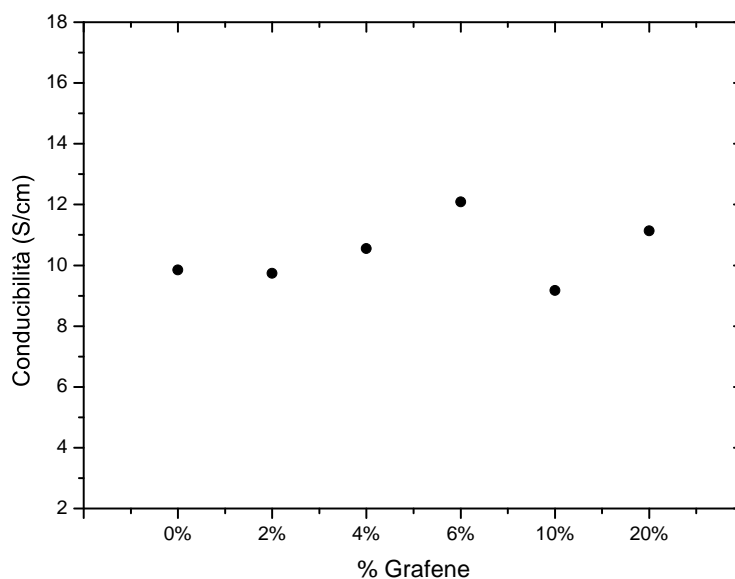
**Fig. 8.4.** A alto a sinistra gli spettri Raman confocale a 532 nm; a alto a destra gli spettri Raman confocale a 785 nm; in basso l'assegnazione dei picchi.



**Fig. 8.5.** A sinistra la conducibilità elettrica di film (spessore circa 50 nm) di PEDOT:PSS prima (quadrati) e dopo (triangoli) il trattamento termico in azoto (simboli pieni) e in aria (simboli vuoti). A destra la conducibilità elettrica in funzione del tempo di film di PEDOT:PSS in seguito a trattamento termico a 200  $^{\circ}\text{C}$ . Il pallino nero pieno indica l'istante in cui il campione raggiunge temperatura ambiente<sup>[2]</sup>.

La Fig. 8.2 mostra inoltre come la conducibilità elettrica dei campioni misurati in azoto è sempre superiore a quella dei campioni misurati in aria, rivelando di fatto l'esistenza di una correlazione tra la conducibilità elettrica del mezzo e la quantità di acqua e umidità in esso presenti: l'acqua e l'umidità sono un fattore limitante alle proprietà di trasporto del PEDOT:PSS. Il flesso nell'andamento della conducibilità a temperature prossime a 373 K va a supporto di questa osservazione: l'evaporazione dell'acqua assesta la conducibilità elettrica nell'intorno di 10 S/cm. Riscaldamenti a temperature superiori ai 373 K sono caratterizzati da un rapido aumento della conducibilità, e proprio nell'intervallo 373 K - 423 K si manifesta maggiormente la differenza di conducibilità tra i due ambienti di misura (aria e azoto), indizio del fatto che l'umidità, assente in ambienti controllati, sia anch'essa un fattore limitante alla conducibilità elettrica del PEDOT:PSS.

L'influenza dell'acqua e dell'umidità sulla conducibilità elettrica del PEDOT:PSS è stata confermata da J. Huang et al.<sup>[2]</sup>. In Fig. 8.5 sono mostrati i risultati ottenuti in suddetto lavoro. Il PEDOT:PSS è un composto igroscopico, e in quanto tale la conducibilità elettrica ad alte temperature non è un valore stabile. Il mezzo, raffreddandosi fino a temperatura ambiente, assorbe acqua dall'ambiente, e lo fa tanto più quanto maggiore è la concentrazione di umidità nell'aria. Una misura di conducibilità elettrica nel tempo a temperatura ambiente rivela che i campioni in azoto si assestano su un valore più alto di quanto non facciano i campioni in aria, e che impiegano un tempo decisamente inferiore nel farlo. A ciò si aggiunge l'osservazione sul valore di conducibilità su cui i campioni si assestano in funzione della temperatura di riscaldamento: solo per temperature superiori ai 423 K si rivela una differenza sostanziale tra la conducibilità misurata prima e dopo il riscaldamento. Ciò va a supporto ulteriore del riordinamento cristallino caratteristico

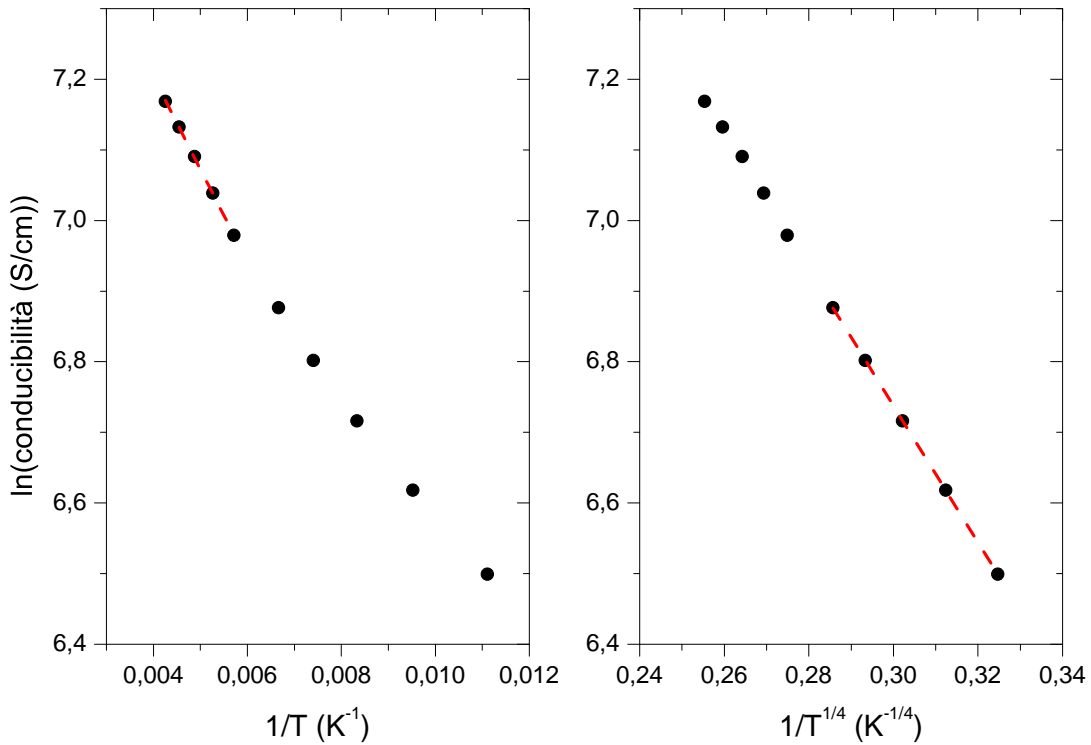


**Fig. 8.6.** Conducibilità elettrica di film di PEDOT:PSS con diverse percentuali di grafene.

alle alte temperature, ovvero di un drogaggio secondario indipendente dal tasso di acqua presente nel campione e conferma quanto ipotizzato in merito all'effetto dell'acqua sulla conducibilità elettrica del PEDOT:PSS.

Nell'ambito di questo progetto di tesi si è studiato l'effetto dell'aggiunta del grafene sulle proprietà termoelettriche del PEDOT:PSS. A tal fine si sono realizzati campioni con le seguenti concentrazioni di grafene: 0%, 1%, 2%, 4%, 6%, 10%, 20% in volume. Il grafene utilizzato era una formula di grafene disperso in una soluzione di sapone. I campioni hanno subito lo stesso trattamento riportato nel Paragrafo 8.2, con l'accortezza di sonicare in acqua le soluzioni di PEDOT:PSS con grafene per 15 minuti prima di depositarli per spin coating, in modo tale da disperdere la soluzione contenente grafene in quella di PEDOT:PSS. In Fig. 8.6 è mostrato l'andamento della conducibilità elettrica in funzione della concentrazione percentuale di grafene. I dati rivelano che la conducibilità non sembra essere affetta in alcun modo dalla presenza di grafene. Le fluttuazioni di conducibilità sono da imputarsi solo ed esclusivamente alla variabilità intrinseca del processo di preparazione dei campioni. Per quanto l'aggiunta di grafene abbia indiscutibilmente aumentato il numero di portatori nel mezzo, si ritiene che il mancato aumento di conducibilità sia dovuto ad una riduzione della loro mobilità dovuta alla presenza del sapone. Allo stato attuale sono in programma studi volti ad ottimizzare la dispersione del grafene (in solvente o in polvere) in PEDOT:PSS.

Ai fini di determinare se esiste una correlazione tra il coefficiente di Seebeck e la conducibilità elettrica nel PEDOT:PSS, si sono studiati i meccanismi di conduzione elettrica in un ampio intervallo di temperatura (90 K – 473 K). Come dimostrato nel Capitolo



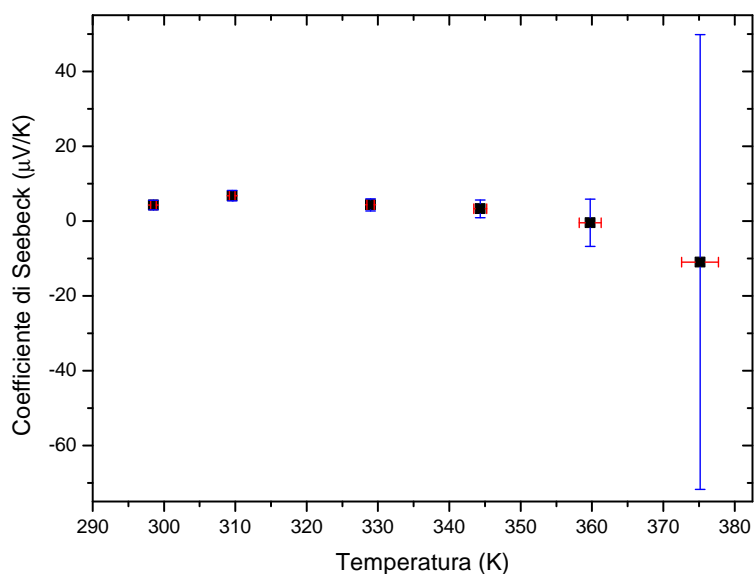
**Fig. 8.7.** Grafico di Arrhenius per la conducibilità elettrica di un film di PEDOT:PSS di spessore circa 65 nm nell'intervallo di temperatura 90 K – 235 K. La conducibilità elettrica è per hopping per  $T \gtrsim 150$  K, è per variable range hopping per  $T \lesssim 150$  K.

5, per determinare se un materiale disordinato conduce per *hopping* o per *variable range hopping*, si costruisce il grafico di Arrhenius ( $\ln\sigma - 1/T^\alpha$ ) e si cerca la retta che meglio interpola il grafico. Nell'ambito di questo progetto di tesi, con lo scopo di discriminare la conducibilità elettrica per *hopping* e per *variable range hopping*, e con l'obiettivo di determinare le potenzialità del PEDOT:PSS per applicazioni a bassa temperatura, si è suddiviso lo studio della conducibilità elettrica nello studio alle basse e alle alte temperature. In Fig. 8.7 sono mostrati i grafici di Arrhenius  $\frac{1}{T}$  e  $\frac{1}{T^{1/4}}$  nell'intervallo di temperatura 90 K – 235 K. Si osserva un cambiamento del meccanismo di conducibilità elettrica tra i 150 K e i 175 K. La conducibilità elettrica è per hopping per  $T \gtrsim 150K$ , è per variable range hopping per  $T \lesssim 150K$ .

## 8.4 Coefficiente di Seebeck del PEDOT:PSS

Per rendere più efficiente il contatto elettrico tra il campione e i giunti caldi delle termocoppie, e quindi ridurre l'errore sulla misura della tensione  $V_{Cu}$  (si veda il Capitolo 7 per la definizione di  $V_{Cu}$ ), si è depositato due strisce di argento dello spessore di 20 nm alle due estremità del campione. Le misure sono dunque state effettuate contattando il

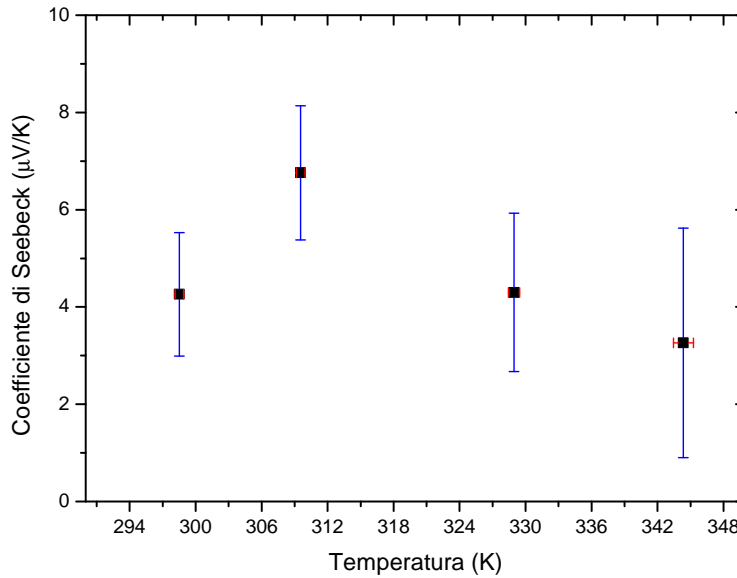




**Fig. 8.8.** Coefficiente di Seebeck del PEDOT:PSS in funzione della temperatura media. I dati sono fisicamente significativi solo per  $T < 350$  K.

campione indirettamente per mezzo dei contatti metallici. Si ritiene che, avendo scelto uno spessore dei contatti di soli 20 nm, non si abbia introdotto una resistenza termica aggiuntiva significativa.

Nel Capitolo 7, testando lo strumento su un campione di Nichel, si è dimostrato come lo strumento, in aria, sia capace di fornire risultati fisicamente significativi solo per temperature inferiori a 425 K. Lo studio del coefficiente di Seebeck del PEDOT:PSS è stato pertanto limitato all'intervallo  $T_{ambiente} - 400$  K. Le misure sono state eseguite imponendo sul campione un  $4 < |\Delta T| < 7$  K. In Fig. 8.8 sono mostrati i risultati delle misure. Le barre blu sono relative all'errore sul coefficiente di Seebeck, le barre rosse all'errore sulla temperatura media. L'errore a temperature superiori a 350 K diventa talmente grande da rendere la misura fisicamente non significativa. Si osservi che le misure sul Nichel risultano significative in un intervallo più ampio di quanto non accade per il PEDOT:PSS. Si ritiene che ciò sia dovuta alla natura intrinseca dei materiali: il Nichel è un metallo e scambia e conduce il calore molto meglio di quanto non faccia il PEDOT:PSS. Ovvero il raggiungimento dell'equilibrio termico è più rapido per i metalli di quanto non sia per i mezzi organici. Limitando l'analisi dei risultati all'intervallo 290 - 350 K si trova che (si veda Fig. 8.9) il coefficiente di Seebeck è positivo, in accordo con il segno dei portatori del PEDOT:PSS. A causa dell'errore sulle singole misure non è possibile dedurre un eventuale andamento del coefficiente di Seebeck in funzione della temperatura media. Si rimanda questi studi a quando sarà possibile fare le misure in vuoto. Una prima analisi, seppur piuttosto approssimativa, mostra però che il coefficiente di Seebeck non varia sostanzialmente con la temperatura, mantenendo un valore pressoché



**Fig. 8.9.** Coefficiente di Seebeck del PEDOT:PSS in funzione della temperatura nell'intervallo di validità fisica.

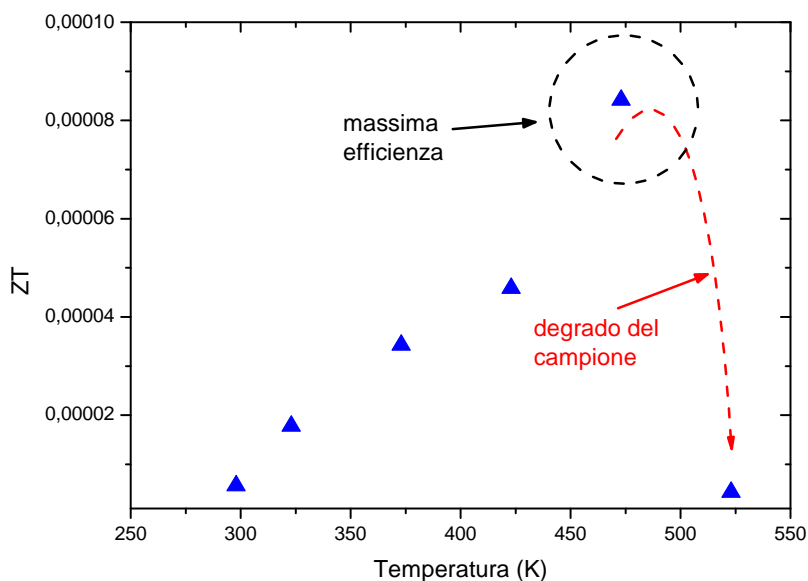
costante nell'intorno di  $4 \mu V/K$ . Il risultato è in accordo con quanto segue dalla teoria microscopica della termoelettricità: il PEDOT:PSS è un materiale organico conduttivo, i cui portatori non aumentano sensibilmente con la temperatura. Poiché il coefficiente di Seebeck è funzione della densità di portatori e non della loro mobilità, ecco spiegata la costanza del coefficiente di Seebeck alle alte temperature. Da ciò segue che l'aumento di conducibilità elettrica con il crescere della temperatura media cui è oggetto il campione è causato principalmente dall'aumento della mobilità dei portatori, e solo marginalmente dal crescere del loro numero per attivazione termica.

## 8.5 Figura di merito del PEDOT:PSS

La figura di merito adimensionale di un materiale termoelettrico è stata ricavata nel Capitolo 3. È definita nel modo seguente

$$ZT = \frac{\sigma S^2}{\kappa} T \quad (8.1)$$

dove  $\sigma$  è la conducibilità elettrica,  $S$  il coefficiente di Seebeck,  $\kappa$  la conducibilità termica, e  $T$  la temperatura media del campione. Nell'ambito di questo progetto di tesi si è misurato il coefficiente di Seebeck del PEDOT:PSS nell'intervallo di temperatura 290 - 350 K e la conducibilità elettrica nell'intervallo di temperatura 290 - 473 K. Non è stato possibile determinare la conducibilità termica, per la quale si assume un valore di riferimento di  $0,17 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , generalmente accettato dalla comunità termoelettrica internazionale.



**Fig. 8.10.** Figura di merito adimensionale del PEDOT:PSS. Si osservi che l'efficienza termoelettrica del PEDOT:PSS precipita indefinitamente per temperature superiori a 500 K come conseguenza del degrado del materiale.

Nel Paragrafo precedente si è inoltre osservato come il valore del coefficiente di Seebeck si mantiene pressoché costante fino a 350 K. Ipotizzando che rimanga costante anche a temperature superiori a 350 K, il che è in buon accordo con quanto effettivamente misurato nei solidi organici (si veda il Capitolo 4), è possibile ricavare la figura di merito  $ZT$  del PEDOT:PSS nell'intervallo di temperatura 290 - 473 K. I risultati sono mostrati in Fig. 8.10. Per le ipotesi sopracitate sul coefficiente di Seebeck e sulla conducibilità termica adottate nell'ambito di questo progetto di tesi, la figura di merito del PEDOT:PSS segue l'andamento della conducibilità elettrica, e presenta un massimo nell'intorno di 473 K. Poiché la variazione percentuale tra il valore minimo e quello massimo della figura di merito è del 5 %, si può concludere che il massimo è poco significativo, e che la figura di merito del PEDOT:PSS nell'intervallo di temperatura compreso tra 300 K e 500 K è circa pari a  $4 \cdot 10^{-5}$ . In definitiva, l'analisi ha concluso che il PEDOT:PSS ICP 1050 non trattato è un ottimo materiale termoelettrico di partenza, attraverso il cui drogaggio è possibile ottenere dei buoni materiali termoelettrici. L'analisi di questi materiali è oggetto di studi futuri.

## 8.6 Bibliografia

- [1]. Alexandre Mantovani Nardes, On the conductivity of PEDOT:PSS thin films, Eindhoven, 2007;

- [2]. J. Huang, P. F. Miller, J. C. de Mello, A. J. de Mello, D. D. C. Bradley, Influence of thermal treatment on the conductivity and morphology of PEDOT/PSS films, *Synthetic Metals*, No. 139, pagg. 569-572, 2003;

# Conclusioni

I conduttori e i semiconduttori organici sono materiali termoelettrici molto promettenti visto il loro alto coefficiente di Seebeck e la loro bassa conducibilità termica. In particolare, sono molto interessanti in quelle applicazioni di largo consumo ove la potenza richiesta è piuttosto limitata (ad esempio l'abbigliamento elettronico e/o l'elettronica flessibile). Allo stato attuale solo pochi materiali organici sono stati caratterizzati da un punto di vista termoelettrico. Ecco perché la determinazione del coefficiente di Seebeck e della conducibilità elettrica di questi materiali è ancora un punto fondamentale per individuare tra di essi quelli più promettenti e quindi delle linee guida per ricerche future. La misura del coefficiente di Seebeck di materiali organici è una tecnica che richiede una grande capacità di controllo sui flussi termici che interessano il sistema di misura. In questo progetto di tesi si è progettato e realizzato uno strumento per la misura del coefficiente di Seebeck di film organici depositati su vetro, capace di imporre sul campione una data temperatura media e un dato gradiente di temperatura, e si sono quindi testate le potenzialità termoelettriche del PEDOT:PSS (conduttore organico di tipo p), un materiale che per la facilità di sintesi e le proprietà di conducibilità elettrica di cui gode è oggi oggetto di studio nei più svariati ambiti dell'elettronica a base organica. La temperatura e la tensione sviluppata dal campione è stata misurata tramite due soli punti di contatto alle due estremità del campione. Un software realizzato in ambiente LabView ha consentito il monitoraggio in tempo reale della tensioni sviluppate dalle termocoppie di misura al fine di riconoscere la situazione di equilibrio termodinamico, avviare la misura effettiva ed esportare i dati in un file di testo. Il sistema realizzato è stato testato su un campione di riferimento di Nichel, e i risultati presentati dimostrano che lo strumento è conforme a norma. Il sistema è stato quindi utilizzato per determinare il coefficiente di Seebeck del PEDOT:PSS, rivelando in definitiva la capacità dello strumento di fare misure di Seebeck su film organici.

Le proprietà termoelettriche del PEDOT:PSS sono state determinate combinando le misure di conducibilità elettrica con quelle di Seebeck nell'intervallo di temperatura 300-400 K. Seppur si disponesse di un più ampio intervallo di valori di conducibilità elettrica, la limitazione della validità delle misure di Seebeck fatte in aria all'intervallo sopracitato non ha consentito l'esplorazione delle proprietà termoelettriche del PEDOT:PSS a più alte temperature. La figura di merito del PEDOT:PSS si è rivelata consistente con i dati

raccolti in letteratura e riproducibile. A fronte del lavoro fatto si vuole precisare che qualunque misura volta a determinare la figura di merito di un materiale termoelettrico organico deve essere effettuata in vuoto. Il vuoto si rivela l'unico sistema realmente efficiente per ridurre le fluttuazioni termiche.

In futuro, il set-up sperimentale consentirà la misurazione del coefficiente di Seebeck in vuoto, così da abbattere le fluttuazioni termiche e ridurre notevolmente l'errore commesso su ogni singola misurazione. Il collegamento ad un sistema di flussaggio di azoto liquido consentirà infine la misurazione anche a bassissime temperature, estendendo di fatto l'intervallo di misurazione del coefficiente di Seebeck, e quindi della figura di merito, da 150 K a 600 K. Inoltre si intende studiare diversi film organici al fine di determinare l'effetto del drogaggio sull'efficienza dei materiali. Di sicuro interesse saranno le misure di conducibilità termica, volte a correlare il grado di disordine del mezzo con le sue proprietà termoelettriche, nonché le misure di conducibilità cross plane, capaci di rivelare, quando complementari a quelle in plane, eventuali anisotropie del mezzo.

Parte III  
Appendici

## Capitolo 9

# Appendice A: l'equazione del trasporto di Boltzmann

Boltzmann descrive<sup>[1]</sup> il moto di una singola molecola come il moto di un punto rappresentativo in uno spazio  $\mu$  a sei dimensioni costituito dalle tre componenti del vettore posizione  $\mathbf{x}$  e dalle tre componenti del vettore velocità  $\mathbf{v}$ . Si tratta di una specie di “spazio delle fasi individuale” dove il momento è sostituito dalla velocità. L'obiettivo è quello di determinare come varia la funzione di distribuzione  $f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t, T(\mathbf{x}))$ , definita assumendo che il numero di molecole che si trovano in un volumetto  $dV = d^3x d^3v$  dello spazio  $\mu$  ad un dato istante di tempo  $t$  e alla temperatura  $T$  è proprio pari a  $f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t, T(\mathbf{x}))dV$ . Ovvero, detto  $N$  il numero totale di molecole del sistema,  $\frac{1}{N}f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t, T(\mathbf{x}))$  è la densità di probabilità di trovare la molecola al tempo  $t$  in un intorno di  $d^3x$  di  $\mathbf{x}$  e  $d^3v$  di  $\mathbf{v}$ . La funzione di distribuzione determina completamente lo stato del sistema. Ad esempio la densità locale  $\rho(\mathbf{x}, t)$  di molecole, qualunque sia la loro velocità, la si ottiene integrando sulle velocità  $\rho(\mathbf{x}, t) = \int d^3v f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$ .

La funzione di distribuzione cambierà nel tempo sia per la presenza di forze esterne (anche la temperatura è da considerarsi come una forza esterna), sia per effetto delle collisioni. In particolare, seguendo un elemento di volume  $dV$  nello spazio  $\mu$  per un tempo  $dt$  da  $dV(t - dt) \rightarrow dV(t)$ , e trascurando le collisioni, la funzione di distribuzione cambierà sia perché dipende esplicitamente dal tempo, sia perché ne dipende implicitamente tramite coordinate di posizione e velocità. Dunque, supponendo che la temperatura dipenda solamente dalla posizione e non dal tempo

$$f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t, T(\mathbf{x})) = f(\mathbf{x}(t - dt), \mathbf{v}(t - dt), t - dt, T(\mathbf{x} - \mathbf{v}dt)) + \frac{\partial f}{\partial t} dt + (\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{x}}) f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t, T(\mathbf{x})) + \frac{1}{m} (\mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{v}}) f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t, T(\mathbf{x})) \quad (9.1)$$

dove  $\mathbf{F}$  è la risultante delle forze esterne (da notare la natura operatoriale di  $\nabla_{\mathbf{x}}$ , ragione per cui non compare l'effetto della derivata della funzione di distribuzione rispetto alla



temperatura). Ciò equivale a dover valutare la derivata totale rispetto al tempo  $\frac{Df}{Dt}$ . In assenza di collisioni il numero di particelle all'interno del volume può cambiare solo perché vi è un flusso netto attraverso la superficie di contorno del volumetto  $dV$ , ossia nello spazio  $\mu$  vale un'equazione di continuità del tutto analoga a quella per la conservazione della massa o della carica nello spazio reale. Così come, sfruttando il teorema della divergenza, un'equazione di continuità nello spazio fisico si scrive

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \nabla \cdot (f\mathbf{v}) = 0 \quad (9.2)$$

nello spazio  $\mu$  questa equazione diventa

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \nabla_{\mathbf{x}} \cdot (f\mathbf{v}) + \frac{1}{m} \nabla_{\mathbf{v}} \cdot (f\mathbf{F}) = 0 \quad (9.3)$$

Sviluppando e tenendo conto della (9.1) si arriva alla

$$\frac{Df}{Dt} + f \left( \nabla_{\mathbf{x}} \cdot \mathbf{v} + \frac{1}{m} \nabla_{\mathbf{v}} \cdot \mathbf{F} \right) = 0 \quad (9.4)$$

Per una particella libera in presenza di forze conservative si ottiene infine

$$\frac{Df}{Dt} = 0 \quad (9.5)$$

equazione che definisce l'evoluzione della funzione di distribuzione in assenza di collisioni. Rilassando l'ipotesi sulle collisioni ci si trova obbligati a dover considerare i fenomeni di urto che nel tempo possono portare (o rimuovere) particelle dall'elemento di volume  $dV$  nello spazio  $\mu$ . In generale le collisioni si indicano nel modo seguente

- $\Delta^-$ : è il decremento di  $f$  dovuto a quelle particelle che, per effetto delle collisioni con altre particelle (anche di diversa natura) nel volume  $dV$ , si trovano ad avere una velocità finale diversa da  $\mathbf{v}$ ;
- $\Delta^+$ : è l'incremento di  $f$  dovuto a quelle particelle che con una velocità iniziale diversa da  $\mathbf{v}$ , per effetto dell'urto con altre particelle (anche di diversa natura) si trovano ad avere la velocità  $\mathbf{v}$ .

L'equazione di Boltzmann diventa quindi

$$\frac{Df}{Dt} = \Delta^+ + \Delta^- \quad (9.6)$$

La difficoltà nella risoluzione dell'equazione di Boltzmann risiede proprio nei termini di incremento (creazione) e decremento (distruzione). Si usa spesso ricorrere all'ipotesi del tempo di rilassamento medio, definendo  $\tau_c$  il tempo medio che intercorre tra due fenomeni di urto successivi e individuando nelle collisioni la causa che tende a riportare il

sistema verso l'equilibrio termodinamico. Si può allora ipotizzare che quando la funzione di distribuzione viene perturbata (di poco) rispetto al valore di equilibrio  $f_0$ , l'effetto del termine collisionale sia di fatto quello di far rilassare  $f \rightarrow f_0$  in modo esponenziale con un tempo caratteristico  $\tau_c$ . La scelta dell'andamento esponenziale è solo una ipotesi fatta ad hoc e sicuramente motivata da questioni di carattere computazionale. L'equazione di Boltzmann si riduce allora alla

$$\frac{Df}{Dt} = -\frac{f - f_0}{\tau_c} \quad (9.7)$$

che è un'equazione lineare nota con il nome di *equazione di Boltzmann nell'approssimazione del tempo di rilassamento medio*.

## Bibliografia

- [1]. R. Piazza, Note di fisica statistica, Springer, 2011.

# Capitolo 10

## Appendice B: l'equazione per la densità di corrente

In un solido ordinato caratterizzato da una struttura cristallina gli stati elettronici sono descritti dal vettore d'onda  $\mathbf{k}$ . Il teorema della forza nello spazio di Fourier determina una corrispondenza tra la velocità di una particella e il suo vettore d'onda. La distribuzione di probabilità sarà allora<sup>[1],[2]</sup>  $f(\mathbf{x}, \mathbf{k}, t, T(\mathbf{x}))$  e il corrispondente "spazio delle fasi individuale" sarà lo spazio  $\mathbf{x}, \mathbf{k}$ . All'equilibrio termodinamico  $f(\mathbf{x}, \mathbf{k}, t, T(\mathbf{x}))$  coincide con la distribuzione di Fermi-Dirac  $f_F(\mathbf{x}, \mathbf{k}, t, T(\mathbf{x})) = \left[ \exp\left(\frac{E-E_f}{k_B T(\mathbf{x})}\right) + 1 \right]^{-1}$ . Poiché la corrente che scorre in un solido cristallino è espressa dalla seguente equazione

$$\mathbf{J} = q \int_{1BZ} 2 \frac{dk^3}{(2\pi)^3} f(\mathbf{x}, \mathbf{k}, t, T(\mathbf{x})) \mathbf{v}(\mathbf{k}) \quad (10.1)$$

dove l'integrale è sulla prima zona di Brillouin,  $q$  è la carica (definita con segno) dei portatori,  $2 \frac{dk^3}{(2\pi)^3} f(\mathbf{x}, \mathbf{k}, t, T(\mathbf{x}))$  rappresenta il numero di stati occupati da elettroni, e  $\mathbf{v}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})$  è la velocità degli elettroni nel mezzo; nota la densità degli stati, la densità di corrente è determinata per una data distribuzione di probabilità  $f(\mathbf{x}, \mathbf{k}, t, T(\mathbf{x}))$ . Nel nuovo spazio  $\mathbf{x}, \mathbf{k}$ , in assenza di collisioni, risulta (in analogia alla (9.5))

$$\frac{Df(\mathbf{x}, \mathbf{k}, t, T(\mathbf{x}))}{Dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{x}}) f + (\dot{\mathbf{k}} \cdot \nabla_{\mathbf{k}}) f = 0 \quad (10.2)$$

Dal teorema della forza nello spazio di Fourier

$$\hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = \mathbf{F} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \times \mathbf{B}) \implies \dot{\mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar} q(\mathbf{E} + \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \times \mathbf{B}) \quad (10.3)$$

dove  $\mathbf{E}, \mathbf{B}$  sono rispettivamente il campo elettrico e magnetico per ipotesi funzioni solo della posizione e non del tempo. Quindi sostituendo

$$\frac{Df(\mathbf{x}, \mathbf{k}, t, T)}{Dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{x}}) f + \left( \frac{1}{\hbar} q(\mathbf{E} + \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \times \mathbf{B}) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} \right) f = 0 \quad (10.4)$$

Per le note identità vettoriali  $\frac{1}{\hbar}(\mathbf{v}_k \times \mathbf{B}) \cdot \nabla_k f(\mathbf{x}, \mathbf{k}, t, T) \sim B \cdot (\mathbf{v}_k \times \mathbf{v}_k) = 0$ , il campo magnetico non influisce sull'evoluzione della distribuzione, in accordo con il fatto che si sono trascurate le proprietà magnetiche della materia. Si ottiene quindi l'equazione di Boltzmann in una struttura periodica in assenza di collisioni

$$\frac{\partial f}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla_x) f + \left( \frac{1}{\hbar} q \mathbf{E} \cdot \nabla_k \right) f = 0 \quad (10.5)$$

Il termine collisionale è determinato dai fenomeni di scattering portatore(di carica)-fonone, portatore-portatore, e portatore-difetto, ovvero transizioni da uno stato iniziale, caratterizzato dal vettore d'onda  $\mathbf{k}$ , ad uno stato finale  $\mathbf{k}'$ . In teoria perturbativa tempo dipendente arrestata al primo ordine le transizioni sono date dalla regola d'oro di Fermi. Nell'equazione di Boltzmann allora, per la (9.6), le collisioni sono descritte dalla relazione che segue

$$\frac{Df(\mathbf{x}, \mathbf{k}, t, T)}{Dt} = V \int \frac{dk_f^3}{(2\pi)^3} \{ f(\mathbf{x}, \mathbf{k}', t, T)[1 - f(\mathbf{x}, \mathbf{k}, t, T)]W_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} \quad (10.6)$$

$$- [1 - f(\mathbf{x}, \mathbf{k}', t, T)]f(\mathbf{x}, \mathbf{k}, t, T)W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \} \quad (10.7)$$

dove  $W$  è la probabilità di transizione. Il primo integrando tiene conto del numero di portatori che passano da un stato iniziale occupato  $\mathbf{k}'$  ad uno stato libero  $\mathbf{k}$ , e quindi è il termine di creazione (incremento); il secondo integrando tiene invece conto del processo opposto, e quindi è il termine di distruzione (decremento). L'equazione del trasporto si presenta dunque in forma integro-differenziale. In approssimazione del tempo di rilassamento medio, dove l'intervallo di tempo medio che intercorre tra due urti successivi è in generale una funzione delle coordinate dello spazio delle fasi  $(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ , risulta

$$\frac{Df(\mathbf{x}, \mathbf{k}, t, T)}{Dt} = - \frac{f(\mathbf{x}, \mathbf{k}, t, T) - f_0(\mathbf{k}, t, T)}{\tau_c(\mathbf{r}, \mathbf{k})} = - \frac{g(\mathbf{x}, \mathbf{k}, t, T)}{\tau_c(\mathbf{r}, \mathbf{k})} \quad (10.8)$$

dove  $g(\mathbf{x}, \mathbf{k}, t, T)$  rappresenta la deviazione della distribuzione da quella all'equilibrio termodinamico. Quindi in definitiva l'equazione del trasporto di Boltzmann nello spazio di Fourier in approssimazione del tempo di rilassamento medio è

$$\frac{\partial f}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla_x) f + \left( \frac{1}{\hbar} q \mathbf{E} \cdot \nabla_k \right) f = - \frac{f(\mathbf{x}, \mathbf{k}, t, T) - f_0(\mathbf{k}, t, T)}{\tau(\mathbf{r}, \mathbf{k})} = - \frac{g(\mathbf{x}, \mathbf{k}, t, T)}{\tau_c(\mathbf{r}, \mathbf{k})} \quad (10.9)$$

OSSERVAZIONE 1: l'equazione del trasporto di Boltzmann è ricavata sotto ipotesi di particelle localizzate e con un preciso valore del momento. Poiché dal principio di indeterminazione di Heisenberg  $\Delta r \Delta k \sim \pi$ , l'equazione nello spazio di Fourier richiede il rilassamento di tale principio.

OSSERVAZIONE 2: il tempo di rilassamento medio dipende anche dalla temperatura, infatti all'aumentare della temperatura aumenta il numero di fononi attivi e quindi la probabilità di scattering elettrone-fonone. Nel modello proposto si suppone di poter trascurare questa dipendenza.

OSSERVAZIONE 3: l'equazione di Boltzmann è ricavata in approssimazione di singola particella, e quindi non prevede effetti che potrebbero derivare dalla mutua interazione tra particelle.

Si vuole ora risolvere la (10.9) in condizioni stazionarie, ossia  $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$ , e sotto ipotesi di piccola perturbazione, ovvero  $f(\mathbf{x}, \mathbf{k}, t, T) - f_0(\mathbf{k}, t, T) \ll f_0(\mathbf{k}, t, T)$ . Si tratta dunque di risolvere l'equazione

$$(\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{x}}) f + \left( \frac{1}{\hbar} q \mathbf{E} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} \right) f = -\frac{f - f_F}{\tau_c} \iff f = f_F - (\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{x}}) f \tau_c - \frac{q}{\hbar} (\mathbf{E} \cdot \nabla_{\mathbf{k}}) f \tau_c$$

A tal fine si ricorre al metodo iterativo, ovvero si sostituisce  $f$  con  $f^{(0)} = f_F$  nel membro di destra ottenendo la soluzione al primo ordine  $f^{(1)}$ . Successivamente si sostituisce  $f^{(1)}$  nell'equazione per  $f^{(2)}$ , ottenendo la correzione al secondo ordine, e così via per le correzioni di ordine  $(n)$ -esimo. Si può dimostrare matematicamente che  $\lim_{n \rightarrow \infty} \sum_n f^{(n)} = f$  converge alla soluzione esatta del problema. Limitandosi alla correzione al primo ordine, poiché  $E = E(\mathbf{k})$  e  $E_F = E_F(\mathbf{x})$ , segue immediatamente la validità delle seguenti

$$(\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{x}}) f_F = \mathbf{v} \cdot \left[ -\nabla_{\mathbf{x}} E_F - \frac{E - E_F}{T} \nabla T \right] \frac{\partial f_F}{\partial E} \qquad \left( \frac{1}{\hbar} q \mathbf{E} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} \right) f_F = q \mathbf{E} \cdot \mathbf{v} \frac{\partial f_F}{\partial E}$$

da cui

$$f = f_F + \mathbf{v} \cdot \left[ \nabla_{\mathbf{x}} E_F + \frac{E - E_F}{T} \nabla T \right] \frac{\partial f_F}{\partial E} \tau_c - q \mathbf{E} \cdot \mathbf{v} \frac{\partial f_F}{\partial E} \tau_c \quad (10.10)$$

La (10.10) è detta *equazione di Boltzmann linearizzata*, dove sifa uso del termine "lineare" per sottolineare che la funzione di distribuzione dipende dal campo elettrico solo per mezzo della distribuzione di equilibrio e non dalle correzioni di ordine successive. La densità di corrente risulta dunque

$$\mathbf{J} = 2q \int_{1BZ} \frac{dk^3}{(2\pi)^3} \mathbf{v} \cdot \left\{ f_F + \mathbf{v} \cdot \left[ \left( \nabla_{\mathbf{x}} E_F + \frac{E - E_F}{T} \nabla T \right) \frac{\partial f_F}{\partial E} - q \mathbf{E} \frac{\partial f_F}{\partial E} \right] \tau_c \right\} \quad (10.11)$$

L'integrale può essere spezzato nella somma dei due seguenti

$$\mathbf{J}' = 2q \int_{1BZ} \frac{dk^3}{(2\pi)^3} \mathbf{v} \cdot \left( f_F + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{x}} E_F \frac{\partial f_F}{\partial E} - q \mathbf{E} \frac{\partial f_F}{\partial E} \right) \tau_c$$

$$\mathbf{J}'' = 2q \int \frac{dk^3}{(2\pi)^3} \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} \cdot \frac{E - E_F}{T} \nabla_{\mathbf{x}} T \tau_c$$

Si analizza nel seguito il significato dei due termini presi separatamente

- Nel primo integrale, poiché  $f_F(\mathbf{k}) = f_F(-\mathbf{k})$  la distribuzione di equilibrio non dà contributo e risulta

$$\mathbf{J}' = -2q^2 \int_{1BZ} \frac{dk^3}{(2\pi)^3} [v(\mathbf{k})]^2 \mathbf{E}' \frac{\partial f_F}{\partial E} \tau_c(\mathbf{k}) \quad (10.12)$$

dove si è definito il campo elettrico equivalente (o campo elettrochimico)  $\mathbf{E}' = \mathbf{E} - \frac{1}{q} \nabla_{\mathbf{x}} E_F$  che tiene conto, oltre del campo elettrico esterno, anche del campo intrinsecamente definito nel gradiente di concentrazione dei portatori (ovviamente definito con segno opposto). Poiché la distribuzione di Fermi-Dirac varia apprezzabilmente solo in un intervallo di  $4k_B T$  nell'intorno di  $E_F$ ,  $\frac{\partial f_F}{\partial E} \approx -\delta(E - E_F)$ . Quindi

$$\mathbf{J}' \sim \left\{ 2q^2 \int_{1BZ} \frac{dk^3}{(2\pi)^3} [v(\mathbf{k})]^2 \tau_c(\mathbf{k}) \delta(E - E_F) \right\} \mathbf{E}' \quad (10.13)$$

dove il simbolo  $\sim$  deriva dal fattore moltiplicativo omissso che garantisce la conservazione dell'area nella delta di Dirac. La densità degli stati  $DOS$  è definita<sup>[3]</sup> come il numero di stati per unità di volume

$$DOS(E)dE = \int 2 \frac{d^3k}{8\pi^3} \times \begin{cases} 1 & , E \leq E(\mathbf{k}) \leq E + dE \\ 0 & , altrimenti \end{cases}$$

Definito  $d^3k = dk_{\perp} dk_{\parallel}$ , dove  $k_{\perp}$  e  $k_{\parallel}$  sono rispettivamente il vettore d'onda normale e parallelo alle superfici isoenergetiche nello spazio di Fourier,  $dE = |\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})| dk_{\perp} = |\hbar \mathbf{v}| dk_{\perp}$  e  $dk_{\parallel} = dA_E$  (dove  $dA_E$  è un elemento infinitesimo di superficie isoenergetica ad energia  $E$ ), allora

$$DOS(E)dE = \left( \int_{A_E} 2 \frac{dA_E}{8\pi^3} \frac{1}{\hbar |\mathbf{v}|} \right) dE$$

Sostituendo nell'espressione della densità di corrente si ottiene

$$\begin{aligned} \mathbf{J}' &\sim q^2 \left\{ \int_{1BZ} DOS(E)dE [v(\mathbf{k})]^2 \tau_c(\mathbf{k}) \delta(E - E_F) \right\} \mathbf{E}' \\ &= \underline{\sigma} \mathbf{E}' \end{aligned} \quad (10.14)$$

dove si è considerato il carattere tensoriale della conducibilità elettrica  $\underline{\sigma}$ .  $\underline{\sigma}$  è definito a elementi positivi e/o nulli. Si può dimostrare che questa equazione si riduce alla legge di Ohm in approssimazione di elettroni quasi liberi (metalli), ovvero dove la superficie di Fermi nello spazio di Fourier è una sfera. Infatti, esplicitando nella (10.14) l'espressione della *DOS*

$$\begin{aligned} \mathbf{J}' &\sim 2 \frac{q^2}{8\pi^3 \hbar} \left\{ \int_{1BZ} dE dA_E \frac{[v(\mathbf{k})]^2}{|\mathbf{v}(\mathbf{k})|} \tau_c(\mathbf{k}) \delta(E - E_F) \right\} \mathbf{E}' \\ &= 2 \frac{q^2}{8\pi^3 \hbar} \left\{ \int_{E=E_F} dA_{E_F} \frac{[v(\mathbf{k})]^2}{|\mathbf{v}(\mathbf{k})|} \tau_c(\mathbf{k}) \right\} \mathbf{E}' \end{aligned} \quad (10.15)$$

$\frac{[v(\mathbf{k})]^2}{|\mathbf{v}(\mathbf{k})|} \tau_c(\mathbf{k})$  è in generale una funzione della posizione nello spazio di Fourier. Per semplificare l'equazione si può però considerare un valore medio valutato sulla superficie di Fermi (non si entrerà nel merito dei metodi adottati per determinare tale valore). Ciò consente di scrivere

$$\begin{aligned} \mathbf{J}' &= 2 \frac{q^2}{8\pi^3 \hbar} \left\langle \frac{[v(\mathbf{k})]^2}{|\mathbf{v}(\mathbf{k})|} \tau_c(\mathbf{k}) \right\rangle_{E=E_F} \left\{ \int_{E=E_F} dA_{E_F} \right\} \mathbf{E}' \\ &= 2 \frac{q^2}{8\pi^3 \hbar} \left\langle \frac{[v(\mathbf{k})]^2}{|\mathbf{v}(\mathbf{k})|} \tau_c(\mathbf{k}) \right\rangle_{E=E_F} A_F \mathbf{E}' \end{aligned} \quad (10.16)$$

dove  $A_F$  è l'area della superficie di Fermi nello spazio di Fourier. In approssimazione di elettroni quasi liberi la superficie di Fermi è una sfera e quindi  $\left\langle \frac{[v(\mathbf{k})]^2}{|\mathbf{v}(\mathbf{k})|} \tau_c(\mathbf{k}) \right\rangle_{E=E_F} = \frac{v(E_F)\tau(E_F)}{3}$  e  $A_F = 4\pi k_F^2$ . Inoltre il numero di stati contenuti nella sfera è  $n = 2\frac{4}{3}\pi k_F^3 / (2\pi)^3$ . Supponendo il campo polarizzato lungo  $x$  risulta

$$\begin{aligned} \mathbf{J}' &= q^2 \frac{\tau(E_F)}{m^*} n \mathbf{E}'_x \\ &= \sigma_x \mathbf{E}'_x \end{aligned} \quad (10.17)$$

dove  $\sigma_x$  è la conducibilità elettrica nella direzione  $x$ . Quando il campo elettrico nel mezzo è costante il potenziale elettrochimico si riduce a quello elettrico, e l'equazione per la corrente diventa la nota legge di Ohm.

- Il secondo è una correzione che deriva dalla non uniformità della funzione di distribuzione causata dal gradiente di temperatura. E' quest'ultimo termine a contenere gli effetti termoelettrici

$$\mathbf{J}'' = 2q \int \frac{dk^3}{(2\pi)^3} v^2 \frac{E - E_F}{T} \nabla_x T \frac{\partial f_F}{\partial E} \tau_c \quad (10.18)$$

Ancora, dall'espressione della densità degli stati,

$$\begin{aligned}\mathbf{J}'' &= \left\{ 2q \int DOS(E) dE v^2 \frac{E - E_F}{T} \frac{\partial f_F}{\partial E} \tau_c \right\} \nabla_{\mathbf{x}} T \\ &= -q \underline{\Lambda} \nabla_{\mathbf{x}} T\end{aligned}\tag{10.19}$$

dove il segno meno è introdotto per convenzione. Si osservi che se si sostituisce  $\frac{\partial f_F}{\partial E} \approx -\delta(E - E_F) \implies \mathbf{J}'' \rightarrow 0$ . Ciò rende conto dell'entità delle correnti generate da effetti termici, molto più piccole di quelle dovute all'applicazione di campi esterni.  $\underline{\Lambda}$  è il tensore di proporzionalità che lega la corrente generata termicamente al gradiente di temperatura. I suoi elementi sono definiti positivi. In letteratura si è soliti trovare la carica  $q$  inglobata nel tensore  $\underline{\Lambda}$  e molto spesso erroneamente gli elementi di matrice vengono comunque definiti positivi. Gli elementi di matrice sono positivi solo se la carica  $q$  (definita con segno) viene esplicitata. Si noti che nel caso più generale  $\underline{\Lambda}$  è una funzione della posizione, dimostrando che gli effetti termoelettrici sono effetti locali.

Dunque in definitiva la corrente sviluppata per effetto dei campi esterni e del gradiente di temperatura è

$$\mathbf{J} = \underline{\sigma} \mathbf{E}' + q \underline{\Lambda} (-\nabla_{\mathbf{x}} T)\tag{10.20}$$

dove gli elementi di matrice associati alla descrizione tensoriale sono da intendersi positivi e funzioni della superficie di Fermi.

## Bibliografia

- [1]. H. Ibach, H. Luth, Solid state physics, Springer, 2009;
- [2]. J. Singh, Electronic and optoelectronic properties of semiconductors structures, Cambridge University Press, 2003;
- [3]. Ashcroft, Mermin, Solid State Physics, Brooks/Cole, 1975.



# Capitolo 11

## Appendice C: l'equazione per la densità di energia termica

L'equazione di Boltzmann può essere usata per calcolare anche il flusso di energia termica<sup>[1]</sup> dovuto al moto degli elettroni immersi in un campo elettrico  $\mathbf{E}$  e soggetti ad un gradiente di temperatura  $\nabla_{\mathbf{x}}T$ . Dalle relazioni termodinamiche

$$\delta Q = TdS \quad (11.1)$$

$$dU = -PdV + TdS + \mu dN \quad (11.2)$$

in assenza di lavoro meccanico, segue

$$\delta Q = dU - \mu dN \quad (11.3)$$

Derivando rispetto al tempo ed esprimendo tutto in unità di area ottengo l'equazione per il flusso termico

$$\mathbf{J}^Q = \mathbf{J}_E - \mu \mathbf{J}_n \quad (11.4)$$

dove

$$\mathbf{J}_E = \int_{1BZ} \frac{dk^3}{(2\pi)^3} E(\mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k}) f(\mathbf{x}, \mathbf{k}, t, T(\mathbf{x})) \quad (11.5)$$

è il flusso di energia termica, mentre  $\mathbf{J}_n$  è il termine di creazione e distruzione, esattamente uguale al termine collisionale nell'equazione di trasporto per la densità di corrente. Sostituendo l'espressione linearizzata della distribuzione di non equilibrio, e svolgendo i conti nello stesso modo di quanto fatto sopra, si arriva alla seguente equazione per il flusso di energia termica valida in condizioni stazionarie

$$\mathbf{J}^Q = \underline{\sigma}^Q \mathbf{E}' + q \underline{\Lambda}^Q (-\nabla_{\mathbf{x}}T) \quad (11.6)$$

dove gli elementi di matrice di  $\underline{\sigma}^Q$  e di  $\underline{\Lambda}^Q$  sono definiti positivi e  $\mathbf{E}'$  è il campo elettrochimico.

## Bibliografia

- [1]. H. Ibach, H. Luth, Solid state physics, Springer, 2009.

# Capitolo 12

## Appendice D: il formalismo di Kubo-Greenwood

Il formalismo di Kubo-Greenwood si rivela estremamente potente per descrivere la conducibilità elettrica in mezzi fortemente disordinati. Si supponga di conoscerne le autofunzioni elettroniche normalizzate  $\psi_E(x, y, z)$ . Per determinare la conducibilità elettrica del solido si ricorre alla teoria perturbativa tempo dipendente ipotizzando che il portatore stia interagendo con un campo elettrico  $F = F_x \cos \omega t$  polarizzato lungo  $x$ <sup>[1],[2]</sup>. Nella Gauge di Coulomb il potenziale vettore corrispondente è  $A_x = \frac{F_x}{\omega} \sin \omega t$  e l'Hamiltoniana di perturbazione di interazione radiazione materia risulta  $H' = -\frac{q}{m} A_x \mathbf{e}_x \cdot \hat{p}$ . Si calcola la probabilità di transizione per un campo a frequenza  $\omega$ , quindi si ricava la conducibilità elettrica in funzione della frequenza  $\sigma(\omega)$ , e infine la conducibilità elettrica per campi costanti per  $\omega \rightarrow 0$ .

In approssimazione semiclassica la probabilità di transizione da uno stato a energia  $E$  ad uno qualunque con energia  $E + \hbar\omega$  è

$$W_{E \rightarrow E+\hbar\omega} = \frac{\pi q^2 \hbar}{2m^2 \omega^2} F^2 |D_{E+\hbar\omega, E}| \Omega N(E + \hbar\omega) \quad (12.1)$$

dove  $\Omega$  è il volume in cui vive il portatore,  $N(E + \hbar\omega)$  è la densità di stati ad energia  $E + \hbar\omega$ , e  $|D_{E+\hbar\omega, E}|_{av}^2 = \left\langle \left| \int \psi_{E+\hbar\omega}^* \frac{\partial}{\partial x} (\psi_E) d^3x \right|^2 \right\rangle$  è l'elemento di matrice responsabile della transizione mediato sull'ensemble di tutte le possibili configurazioni. La conducibilità elettrica è definita per un mezzo isotropo come la costante di proporzionalità tra la densità di corrente e il campo elettrico medio applicato  $J = \sigma(\omega) \langle E \rangle$ . In meccanica quantistica la conducibilità è determinata dall'assorbimento di un quanto di energia del campo elettrico (il moto del portatore avviene a spese del campo elettrico esterno e l'assorbimento di energia avviene per quanti di energia  $\hbar\omega$ ), tale che la potenza media assorbita può essere scritta come  $\sigma(\omega) \langle E \rangle = \sigma(\omega) \frac{F^2}{2}$ . Allora  $\sigma(\omega) = \frac{\langle P_{abs} \rangle}{F^2/2}$ . Ma la potenza assorbita è  $P_{abs} = \hbar\omega W_{E \rightarrow E+\hbar\omega}$  e l'assorbimento (al netto dell'emissione stimolata) dipende dall'occupazione

degli stati di partenza e arrivo. La conducibilità elettrica si esprime nel modo seguente

$$\begin{aligned}\sigma(\omega) &= \frac{\pi q^2 \hbar^2 \Omega}{m^2 \omega} \int [f(E) \{1 - f(E + \hbar\omega)\} - f(E + \hbar\omega) \{1 - f(E)\}] \times \\ &\quad |D_{E+\hbar\omega, E}|_{av}^2 N(E) N(E + \hbar\omega) dE \\ &= \frac{2\pi q^2 \hbar^2 \Omega}{m^2 \omega} \int [f(E) - f(E + \hbar\omega)] |D_{E+\hbar\omega, E}|_{av}^2 N(E) N(E + \hbar\omega) dE \quad (12.2)\end{aligned}$$

dove  $f(E)$  è la distribuzione di Fermi-Dirac e  $N(E)$  è la densità degli stati all'energia  $E$  che tiene già conto della degenerazione in spin. A temperatura  $T = 0K$  gli stati a energia minore dell'energia di Fermi sono tutti occupati, dunque l'equazione si riduce a

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi q^2 \hbar^3 \Omega}{m^2} \int_{E_F - \hbar\omega}^{E_F} \frac{|D_{E+\hbar\omega, E}|_{av}^2 N(E) N(E + \hbar\omega)}{\hbar\omega} dE$$

La conducibilità elettrica in continua si ottiene per  $\omega \rightarrow 0$  e risulta

$$\sigma(0) = \lim_{\omega \rightarrow 0} \sigma(\omega) = \frac{\pi q^2 \hbar^3 \Omega}{m^2} |D_{E_F, E_F}|_{av}^2 \{N(E_F)\}^2$$

Ovvero

$$\sigma(0) = \sigma(0)_{E=E_F} \quad (12.3)$$

la conducibilità elettrica a temperatura zero è pari alla conducibilità elettrica dei portatori al livello di Fermi. Si osservi che la conducibilità elettrica dipende fortemente dall'elemento di matrice  $D_{E', E} = \int \psi_{E'}^* \frac{\partial}{\partial x} \psi_E d^3x$ , e quindi dal grado di sovrapposizione delle funzioni d'onda di arrivo e di partenza. Se gli stati sono localizzati la sovrapposizione è piccola e la conducibilità elettrica anch'essa è piccola. Questo risultato è di fondamentale importanza poiché consente di spiegare la capacità di un solido di condurre corrente in funzione delle caratteristiche spaziali dei suoi stati elettronici, indipendentemente dalla temperatura.

## Bibliografia

- [1]. N. F. Mott, E. A. Davis, *Electronic Processes in non-crystalline materials*, Oxford university press, 1970;
- [2]. J. Singh, *Electronic and optoelectronic properties of semiconductor structures*, Cambridge university press, 2003;

# Capitolo 13

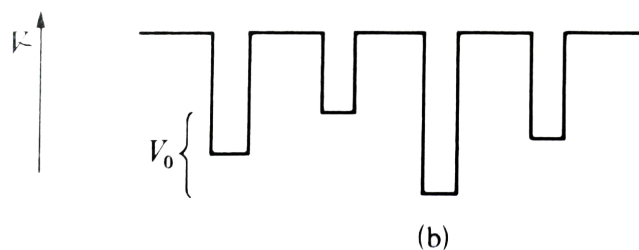
## Appendice E: la localizzazione di Anderson

La teoria di Anderson<sup>[1]</sup> porta alla determinazione di una condizione di soglia sul grado di disordine di un solido, superata la quale segue la completa localizzazione degli stati elettronici. La teoria non esplora la regione intermedia al completo ordinamento e al completo disordine, ma costituisce la base di tutte le teorie di conducibilità per hopping successivamente sviluppate.

Un solido disordinato è caratterizzato da un potenziale non periodico. Tale potenziale può essere costruito in due diversi modi

1. spostando i centri degli atomi di una quantità casuale in una direzione casuale, ovvero rilassando l'ipotesi di ordinamento a lungo e corto raggio;
2. aggiungendo o sottraendo un potenziale casuale (con una certa distribuzione di probabilità, ad esempio gaussiana o costante) compreso tra  $\pm V_0/2$  ad ogni buca di potenziale.

La teoria di Anderson usa un modello di disordine che si rifà al secondo sopracitato. L'Hamiltoniana di un sistema non periodico di questo tipo si scrive nella seguente forma



**Fig. 13.1.** potenziale di un solido disordinato costruito aggiungendo un potenziale casuale alle buche di potenziale sostitutive degli atomi della struttura<sup>[2]</sup>.

generica

$$H = \sum_i H_i^{atom} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} H_{ij}^{pert} \quad (13.1)$$

dove  $i, j$  scorrono sui siti atomici e  $H_{ij}^{pert}$  è l'Hamiltoniana di interazione tra coppie di atomi supposta piccola rispetto alle Hamiltoniane atomiche  $H_n$ . Per studiare le proprietà elettroniche di un tale sistema Anderson ricorre alla teoria perturbativa determinando l'evoluzione temporale della funzione d'onda elettronica associata ad un portatore supposto in un dato stato localizzato all'istante iniziale  $t_0$ . Se la funzione d'onda nel sito di riferimento tende a zero per  $t \rightarrow \infty$  allora la probabilità che l'elettrone si trovi in tale stato tende a zero, e ciò è sinonimo di delocalizzazione del portatore; se invece tende ad un valore finito il portatore rimane nel sito e lo stato è localizzato. Il problema si traduce nel trovare una condizione di soglia superata la quale tutti gli stati diventano localizzati. Dalla teoria perturbativa tempo dipendente in unità energetiche di frequenza ( $\hbar = 1$ ) risulta che

$$i\dot{a}_j = E_j a_j + \sum_{k \neq j} V_{jk} a_k \quad (13.2)$$

dove  $a_j$  è l'ampiezza dello stato  $j$ -esimo. Trasformando secondo Laplace si ottiene la corrispondente equazione nel piano complesso

$$i[sf_j(s) - a_j(0)] = E_j f_j(s) + \sum_{k \neq j} V_{jk} f_k(s)$$

dove  $f_j(s) = \mathfrak{L}\{a_j(t)\}(s)$ , e  $s$  è la variabile complessa definita nel semipiano superiore. Si suppone di conoscere la distribuzione di probabilità all'istante iniziale  $t = 0$ , tale che  $a_j(0) = 1 \Leftrightarrow j = 0$ . Per le proprietà della trasformata di Laplace, il problema per  $t \rightarrow \infty$  si riduce allo studio della convergenza del  $\lim_{s \rightarrow 0^+} s f_0(s)$ , dove

$$f_0(s) = \frac{i}{is - E_0} + \sum_{k \neq 0} \frac{1}{is - E_0} V_{0k} f_k(s) \quad (13.3)$$

L'equazione è risolta ricorrendo alla tecnica iterativa, ovvero sostituendo ricorsivamente  $f_0(s)$  al posto degli  $f_k(s)$ . Si può dimostrare che ciò porta alla

$$f_0(s) = \frac{i}{is - E_0} + \sum_k \frac{1}{is - E_0} V_{0k} \left( \frac{V_{k0}}{is - E_k} + \sum_l \frac{1}{is - E_k} V_{kl} \frac{1}{is - E_l} V_{l0} + \dots \right) f_0(s)$$

Definendo

$$\sum_k \frac{(V_{0k})^2}{is - E_k} + \sum_{k,l} \frac{V_{0,k} V_{k,l} V_{l,0}}{(is - E_k)(is - E_l)} + \dots = V_C(0)$$

si può riscrivere il problema nel modo seguente

$$f_0(s) = \frac{1}{is - E_0} (i + V_C(0)) f_0(s)$$

Lo studio della convergenza diventa da qui estremamente complessa: poiché si è scelto di cominciare con stati localizzati di energia casuale  $E_j$  descritti da una certa distribuzione di probabilità, ognuno di questi stati è accoppiato con una infinità di stati da elementi di matrice infinitesimi  $V_{jk}$  nessuno dei quali è trascurabile a priori. La convergenza (che deve essere studiata in termini probabilistici) implica che  $f_0(s \rightarrow 0)$  è finito, ovvero che la probabilità di trovare l'elettrone nello stato di partenza è diversa da zero, e quindi lo stato è localizzato. Risulta inevitabile che la convergenza del limite sia funzione della forma della distribuzione degli stati (in particolare dell'ampiezza della distribuzione) e del grado di sovrapposizione delle funzioni d'onda dei singoli siti, essendo proprio questi i due parametri in competizione per la definizione del grado di disordine. In particolare, risulta che gli stati del mezzo sono tutti localizzati se è soddisfatta la condizione di Anderson

$$\frac{V_0}{I} \gtrsim 2z$$

dove  $V_0$  è l'ampiezza della funzione di distribuzione energetica degli stati localizzati,  $z$  è il numero di coordinazione medio degli atomi che compongono la struttura, e  $I$  è l'integrale di trasferimento tra stati primi vicini. Poiché il numero di coordinazione medio di una struttura amorfa è funzione della densità del solido, la condizione sulla localizzazione degli stati elettronici dipende dalla densità del solido.

La teoria di Anderson non fornisce nessuna indicazione sul comportamento di un solido con ordinamento solo parziale. E' stato però dimostrato da Mott<sup>[2]</sup> che all'aumentare del disordine il sistema comincia a creare degli stati localizzati al bordo delle bande elettroniche, e solo successivamente questi stati si estendono al centro della banda. Esiste in altri termini un valore critico dell'energia, chiamato *mobility edge*, dove si osserva una transizione brusca tra stati elettronici delocalizzati e stati localizzati.

L'importante contributo di Anderson dato alla fisica risiede dunque nell'aver identificato una condizione di soglia oltre la quale gli stati elettronici di un sistema sono tutti localizzati spazialmente. Studi teorici successivi<sup>[2]</sup> hanno trovato valori del punto di soglia più o meno in accordo a seconda del particolare sistema studiato. A fronte di ciò, il solo risultato che si ritiene di grande importanza è l'aver trovato matematicamente una dipendenza della tipologia degli stati elettronici da quantità quali il numero di coordinazione (e quindi la densità) e l'integrale di trasferimento.

Dunque se la condizione di Anderson risulta verificata gli stati elettronici del mezzo disordinato si scrivono

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_n A_n \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) e^{-\alpha r}$$

dove  $n$  scorre su tutti gli atomi della struttura,  $A_n$  è un coefficiente ad ampiezza e fase casuale,  $\mathbf{R}_n$  la posizione dell'atomo  $n$ -esimo,  $\phi$  la funzione d'onda elettronica, e  $\alpha$  è il coefficiente di Liapunov che quantifica l'estensione dello stato localizzato. Si osservi l'assenza del vettore d'onda  $\mathbf{k}$ , sinonimo di non coerenza di fase dell'onda.

E' lecito a questo punto soffermarsi sul significato del livello di Fermi: che cos'è il livello di Fermi in un solido disordinato? Se trattassimo gli atomi come entità indipendenti il livello di Fermi coinciderebbe con l'energia dell'orbitale occupato più esterno (a temperatura zero). Ma anche nei solidi disordinati gli atomi sono accoppiati, ed è proprio la debolezza dell'accoppiamento a determinare la localizzazione degli stati elettronici. Poiché ogni atomo vede intorno a se una configurazione atomica differente e del tutto casuale, i suoi livelli energetici sono leggermente modificati (per effetto Stark) in modo casuale. Ne consegue che il livello atomico  $i$ -esimo è spazialmente distribuito in energia con una distribuzione tipicamente Gaussiana. Quindi in un solido non drogato costituito da una sola specie atomica il livello di Fermi giace al centro di questa distribuzione e non è a priori coincidente con l'energia di Fermi dell'atomo isolato. In generale, per un solido qualunque, il livello di Fermi giace dunque all'interno della banda degli stati localizzati.

OSSERVAZIONE: in questo paragrafo ci si è sempre riferiti a solidi la cui unità base è costituita da atomi, situazione più appropriata ad una descrizione per solidi inorganici. Nei solidi organici l'unità strutturale è costituita da una o più molecole. La trattazione fatta è comunque valida per entrambi i casi.

## Bibliografia

- [1]. P. W. Anderson, Absence of diffusion in certain random lattices, Physical review letter, Vol. 109, No. 5;
- [2]. N. F. Mott, E. A. Davis, Electronic Processes in non-crystalline materials, Oxford university press, 1970;