

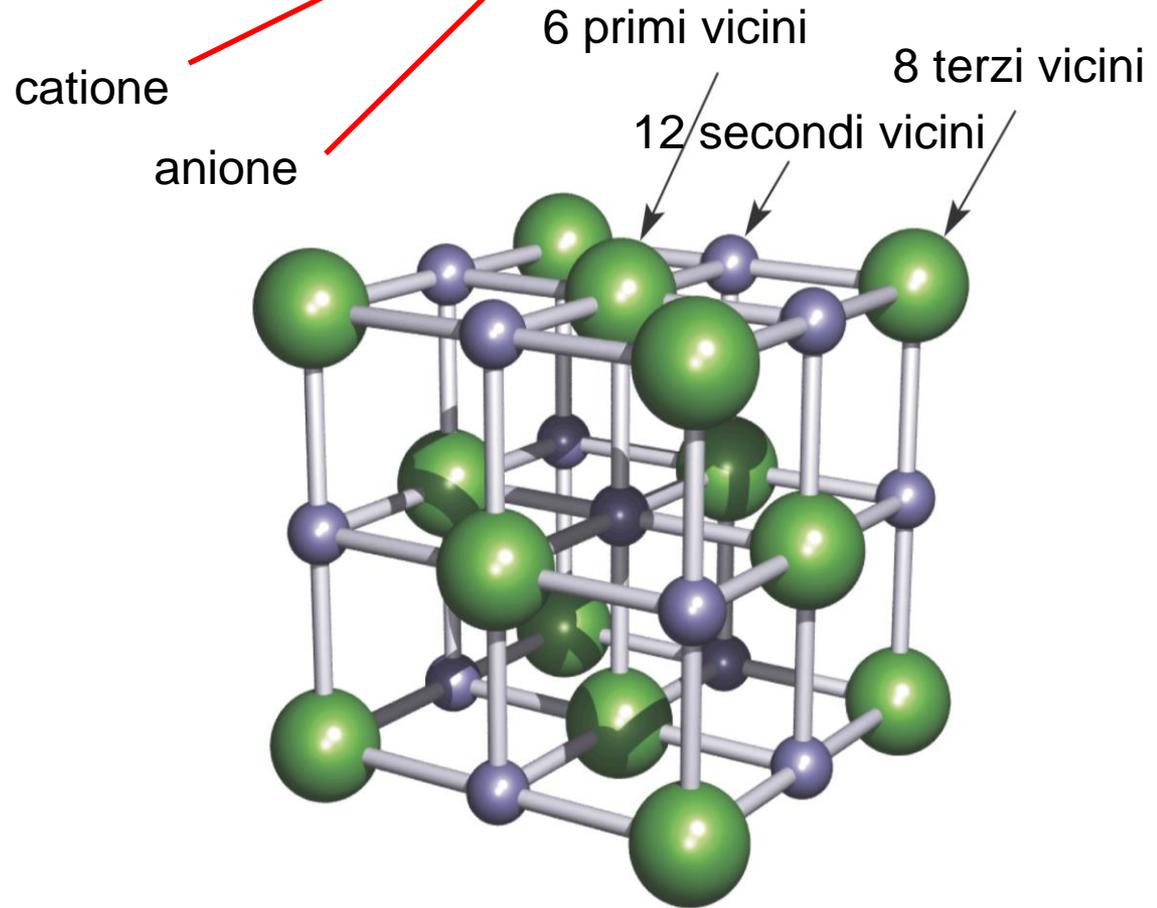
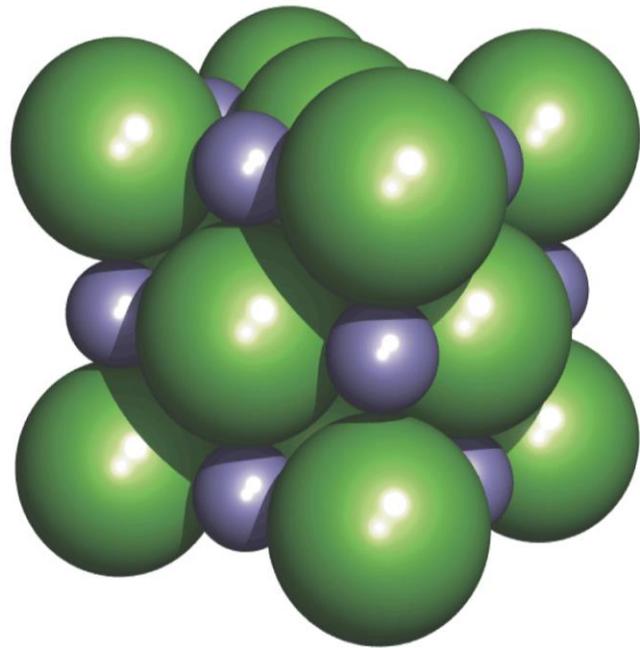
# Solidi ionici

*Molte delle strutture dei solidi ionici semplici possono essere considerate derivanti da reticoli nei quali gli ioni più grandi, usualmente gli anioni, si impaccano tra loro formando strutture ccp o hcp (espresse) e i contro-ioni più piccoli, normalmente i cationi, occupano gli interstizi ottaedrici e/o tetraedrici nel reticolo*

# Strutture tipiche di solidi ionici (prototipi)

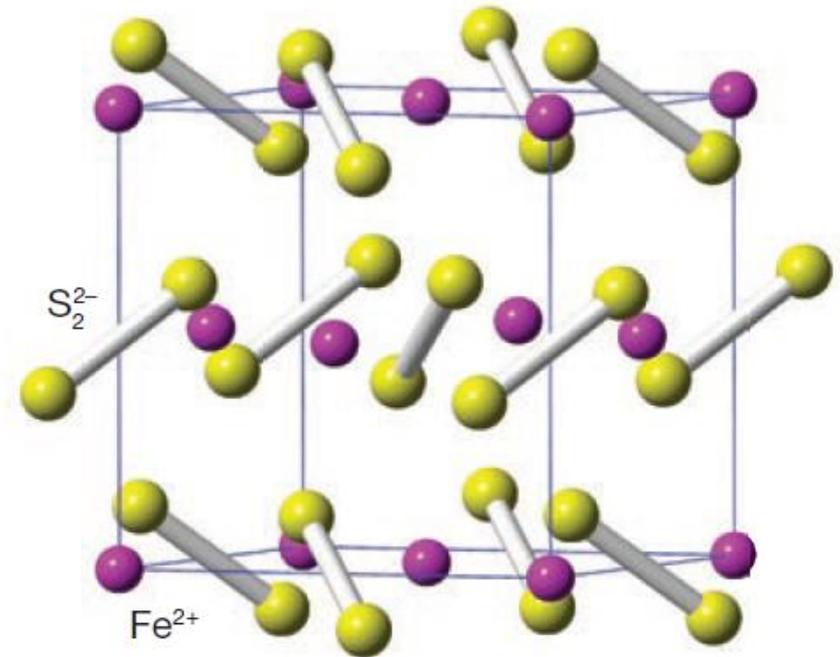
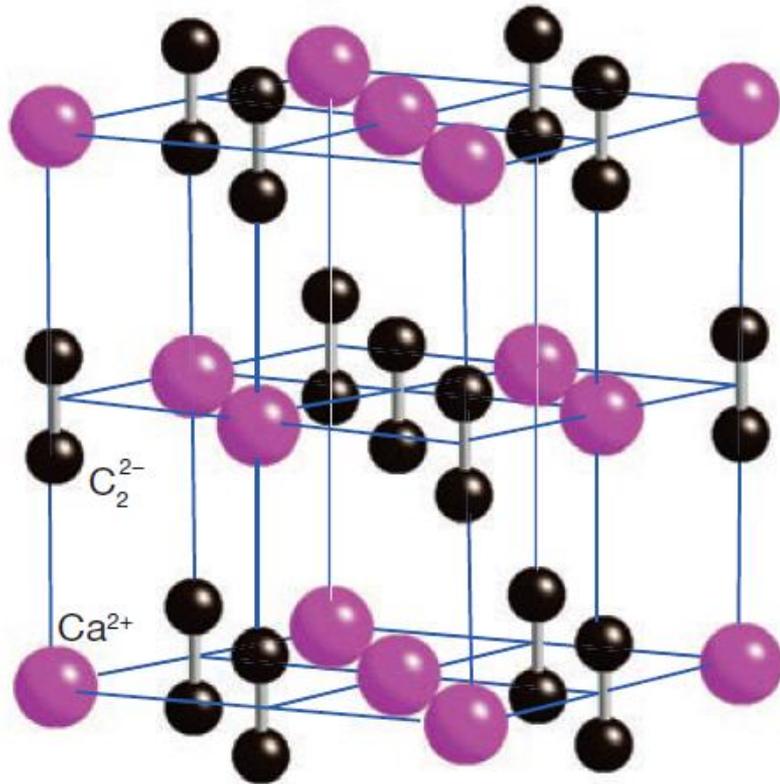
Struttura cristallina	Esempi*
Antifluorite	$K_2O$ , $K_2S$ , $Li_2O$ , $Na_2O$ , $Na_2Se$ , $Na_2S$
Cloruro di cesio	<b>CsCl</b> , TlI (bassa $T$ ), CsAu, CsCN, CuZn, NbO
Fluorite	<b>CaF<sub>2</sub></b> , $UO_2$ , $HgF_2$ , $LaH_2$ , $PbO_2$ (alta pressione, > 6 GPa)
Arseniuro di nichel	<b>NiAs</b> , NiS, FeS, PtSn, CoS
Perovskite	<b>CaTiO<sub>3</sub></b> (distorta), $SrTiO_3$ , $PbZrO_3$ , $LaFeO_3$ , $LiSrH_3$ , $KMnF_3$
Salgemma	<b>NaCl</b> , KBr, RbI, AgCl, AgBr, MgO, SrO, TiO, FeO, NiO, SnAs, UC, ScN
Rutilo	<b>TiO<sub>2</sub></b> (un polimorfo), $MnO_2$ , $SnO_2$ , $WO_2$ , $MgF_2$ , $NiF_2$
Sfalerite (blenda di zinco, cubica)	<b>ZnS</b> (un polimorfo), CuCl, CdS (il polimorfo Hawleyite), HgS, GaP, AgI (ad alta pressione, > 6 GPa, si trasforma nella struttura del salgemma), InAs, ZnO (alta pressione, > 6 GPa)
Spinello	<b>MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b> , $ZnFe_2O_4$ , $ZnCr_2S_4$
Wurtzite (esagonale)	<b>ZnS</b> (un polimorfo), ZnO, BeO, MnS, AgI (un polimorfo, iodargirite), AlN, SiC, $NH_4F$ , CdS (il polimorfo Greenockite)

# Fasi binarie AX: struttura del **salgemma** coordinazione-(6,6)



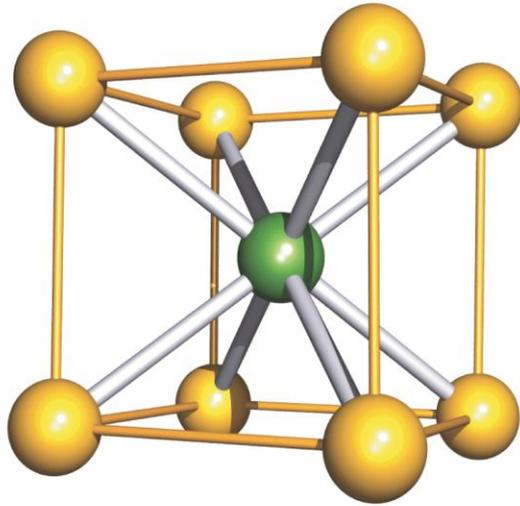
Reticolo ccp dei  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$  in tutti i siti ottaedrici,  $Z = 4$

# Struttura del salgemma in $\text{CaC}_2$ e $\text{FeS}_2$

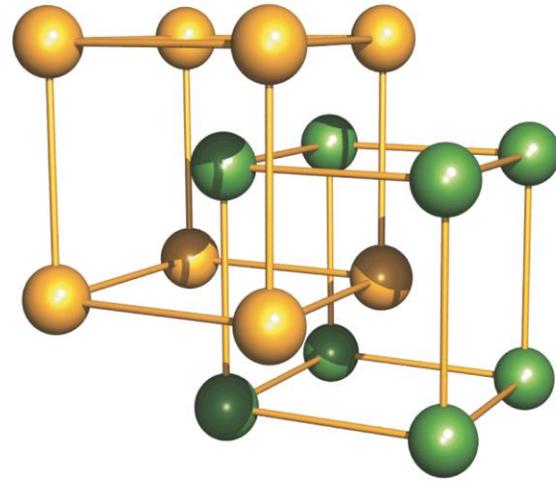


$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{TiCl}_6]$ ,  $\text{LiNiO}_2$  (o  $(\text{Li}_{1/2}\text{Ni}_{1/2})\text{O}$ )

# Fasi binarie AX: struttura del **cloruro di cesio** coordinazione-(8,8)



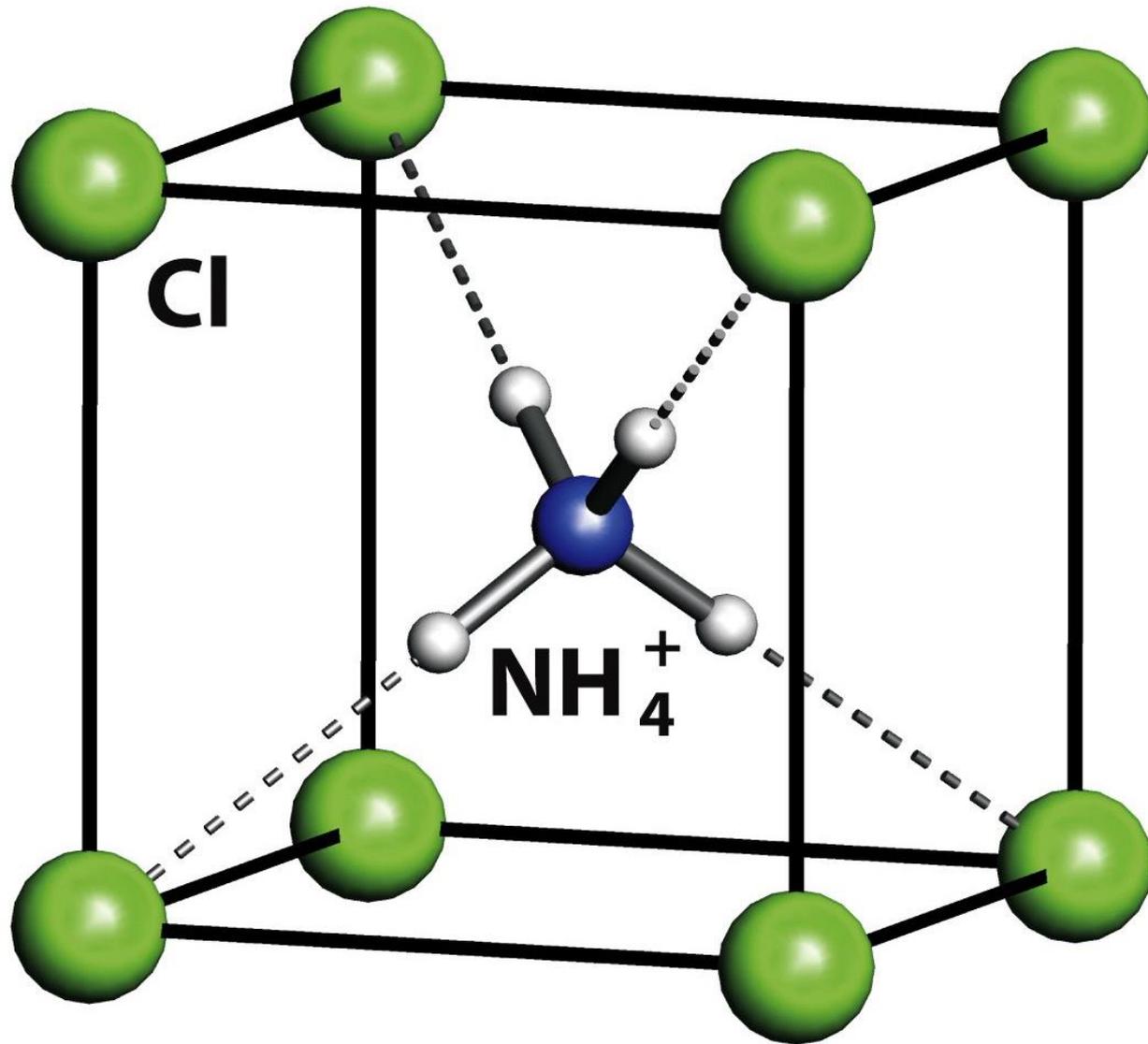
(a)



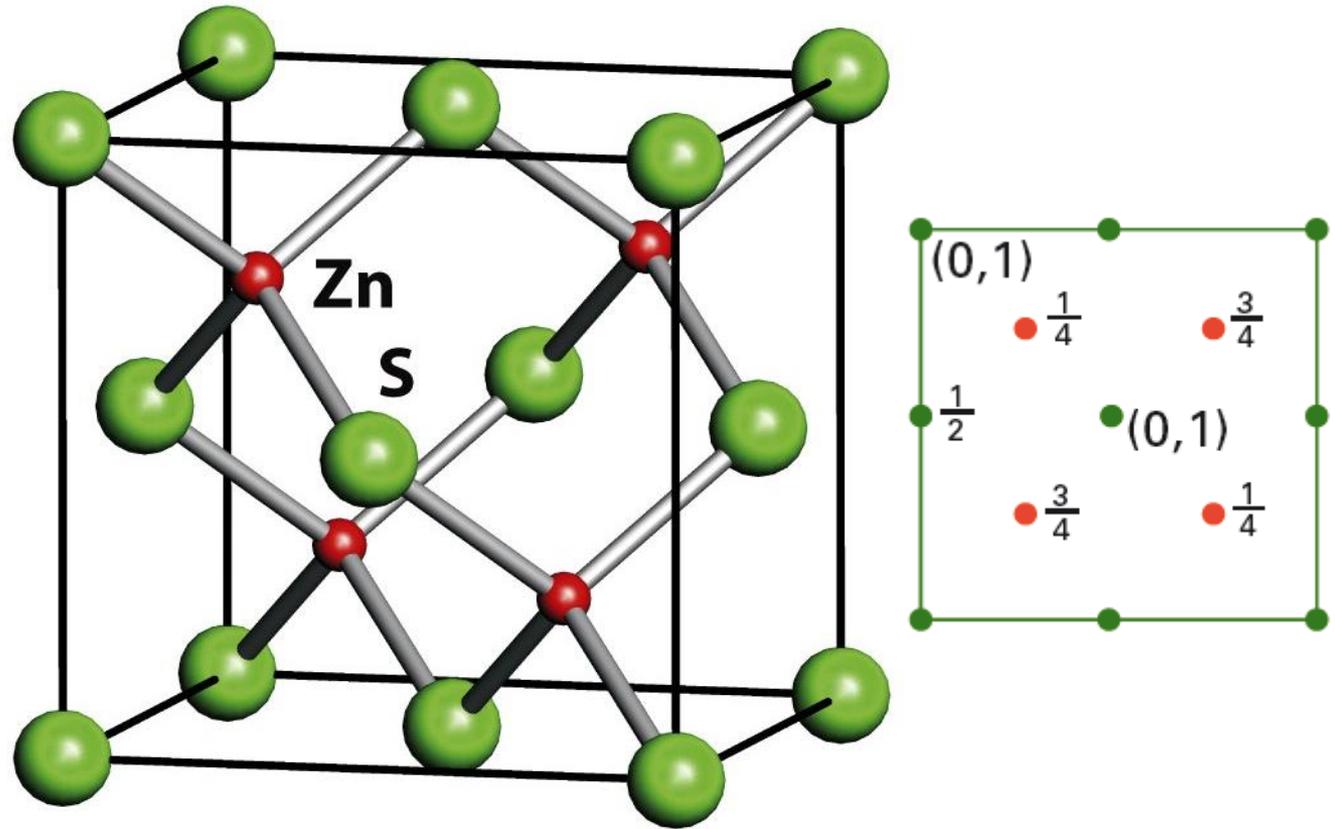
(b)

Per ioni con raggi simili,  $Z = 1$

# Struttura del cloruro di cesio in $\text{NH}_4\text{Cl}$

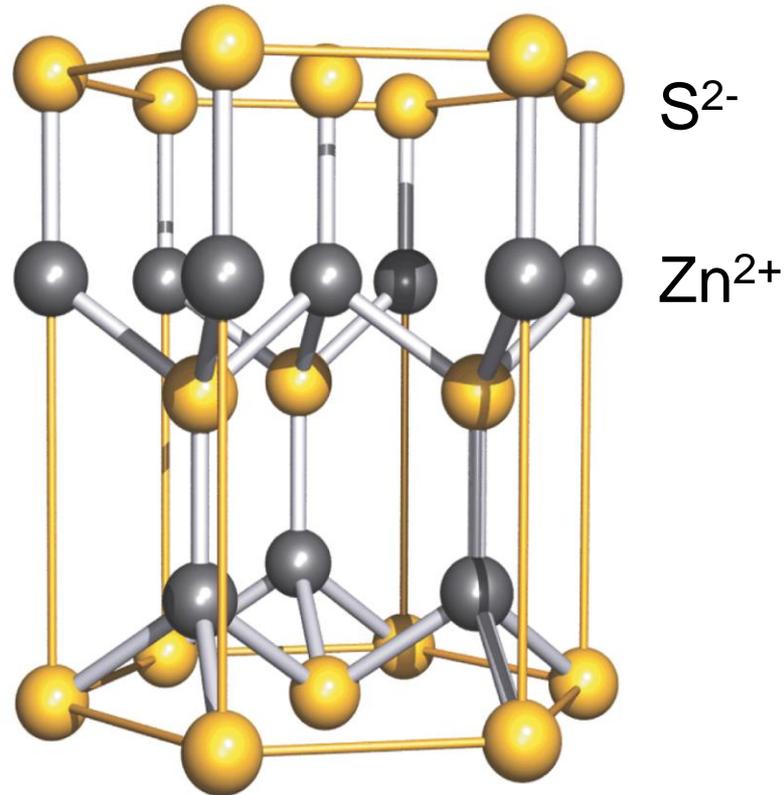


# Fasi binarie AX: struttura della **sfalerite** (ZnS) coordinazione-(4,4)



Reticolo ccp degli anioni, cationi in metà dei siti tetraedrici,  $Z = 4$

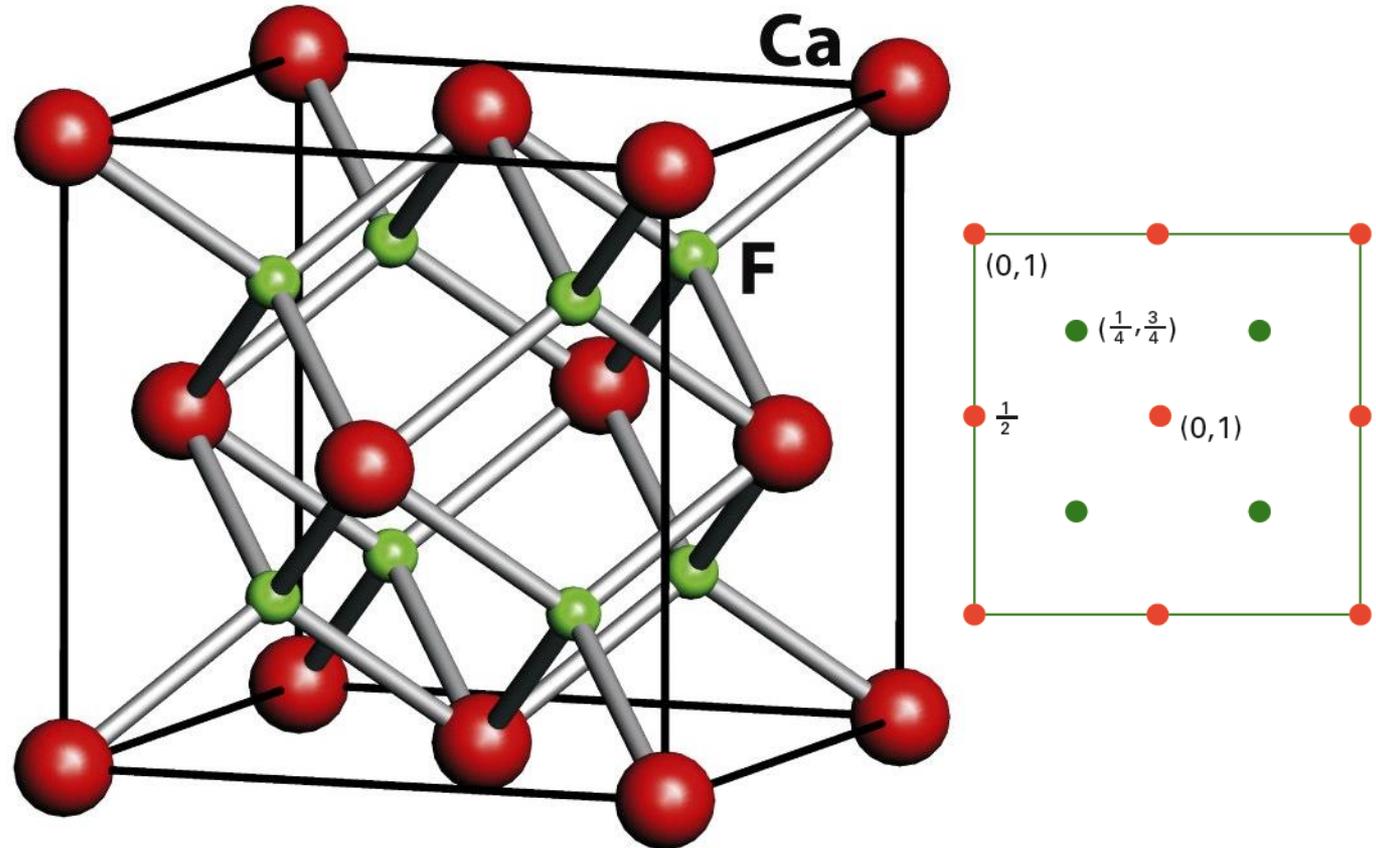
# Fasi binarie AX: struttura della **wurtzite** (ZnS) coordinazione-(4,4)



Reticolo hcp degli anioni, cationi in metà dei siti tetraedrici

*Nella wurtzite e nella sfalerite (polimorfi) le simmetrie locali degli anioni e dei cationi sono identiche, ma differiscono a livello dei secondi vicini*

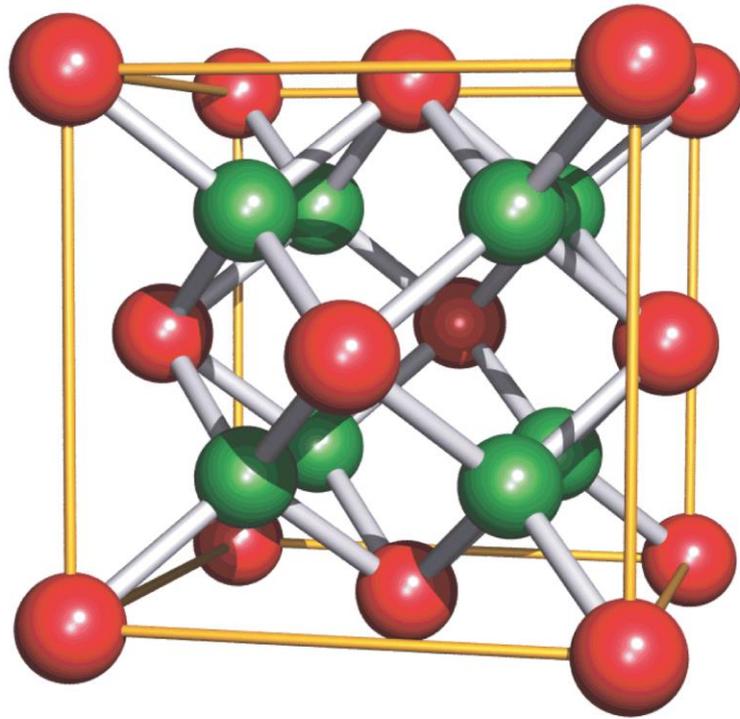
# Fasi binarie $AX_2$ : struttura della **fluorite** ( $CaF_2$ ) coordinazione-(8,4)



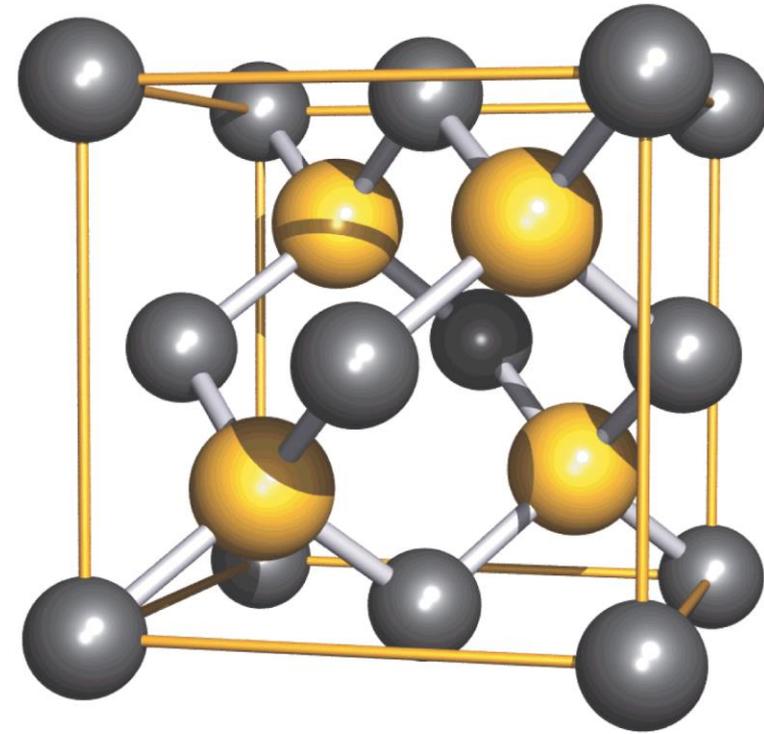
Reticolo ccp dei cationi, anioni in tutti i siti tetraedrici

Struttura della **antifluorite**, e.g.  $Li_2O$ , coordinazione-(4,8)

# Strutture della fluorite e della blenda di zinco a confronto



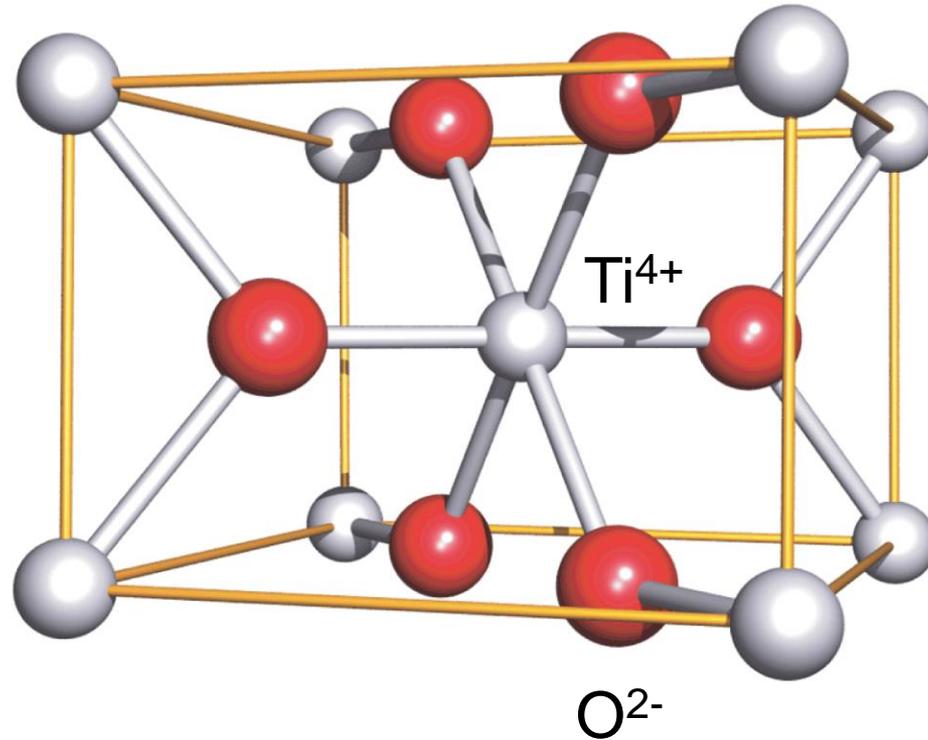
(a)



(b)

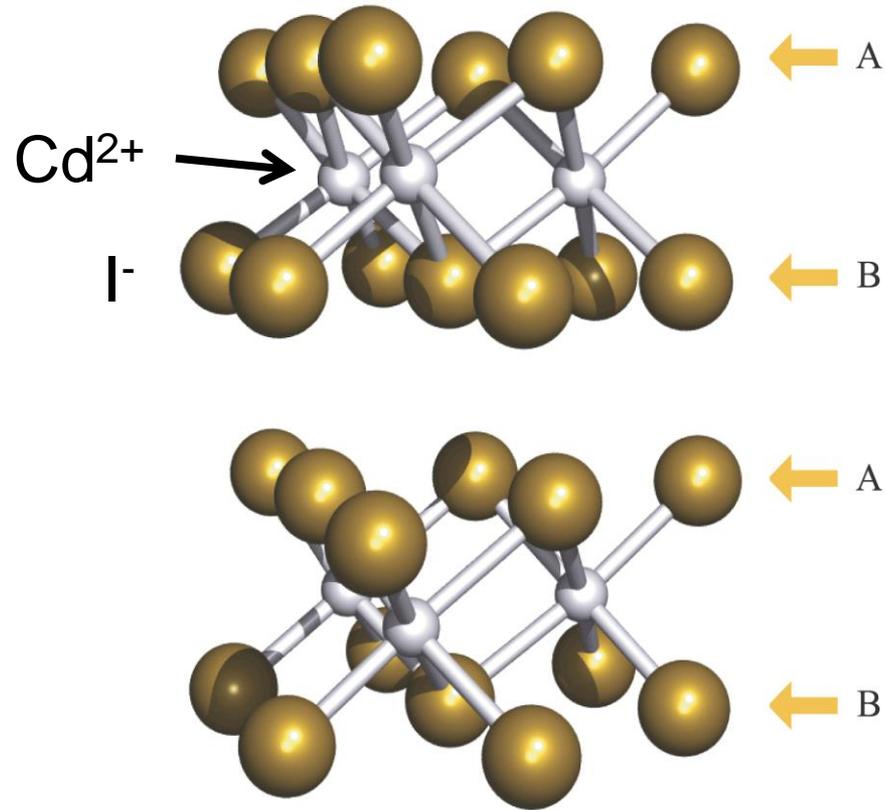


Fasi binarie  $AX_2$ : struttura del **rutilo** ( $TiO_2$ )  
coordinazione-(6,3) o (4+2,3)



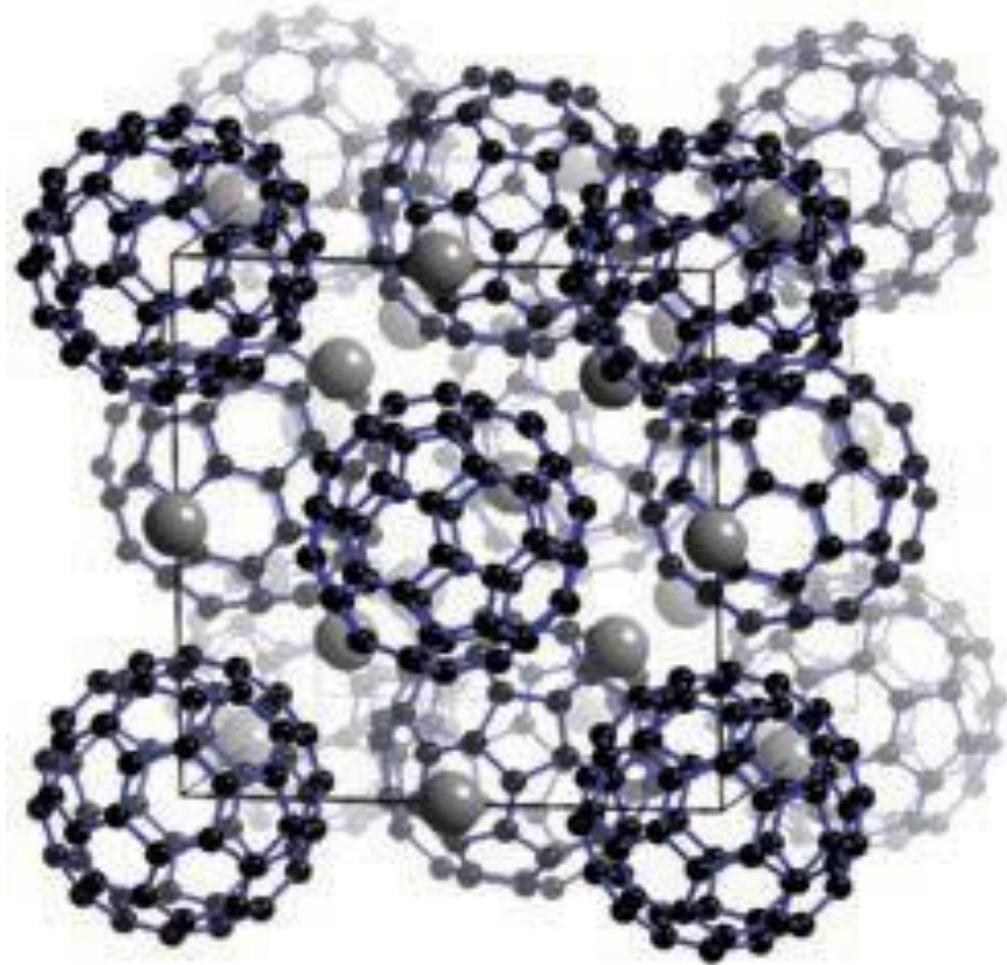
Reticolo hcp degli anioni, cationi in metà dei siti ottaedrici

# Fasi binarie $AX_2$ : struttura a strati del $CdI_2$ coordinazione-(6,3)



Reticolo hcp degli anioni, cationi in metà dei siti ottaedrici

# Esempio di fase binaria $AX_3$ : struttura di $K_3C_{60}$



Reticolo ccp di ioni  $C_{60}^{3-}$  e tutti gli interstizi ottaedrici e tetraedrici riempiti dagli ioni  $K^+$

# Relazione fra struttura dei solidi ionici e riempimento degli interstizi

Close-packing type	Hole filling	Structure type (exemplar)
Cubic (ccp)	All octahedral	Rock salt (NaCl)
	All tetrahedral	Fluorite (CaF <sub>2</sub> )
	Half tetrahedral	Sphalerite (ZnS)
Hexagonal (hcp)	All octahedral	Nickel arsenide (NiAs); with some distortion from perfect hcp
	Half octahedral	Rutile (TiO <sub>2</sub> ); with some distortion from perfect hcp
	All tetrahedral	No structure exists: tetrahedral holes share faces
	Half tetrahedral	Wurtzite (ZnS)

# Relazione fra tipo di struttura e rapporto dei raggi

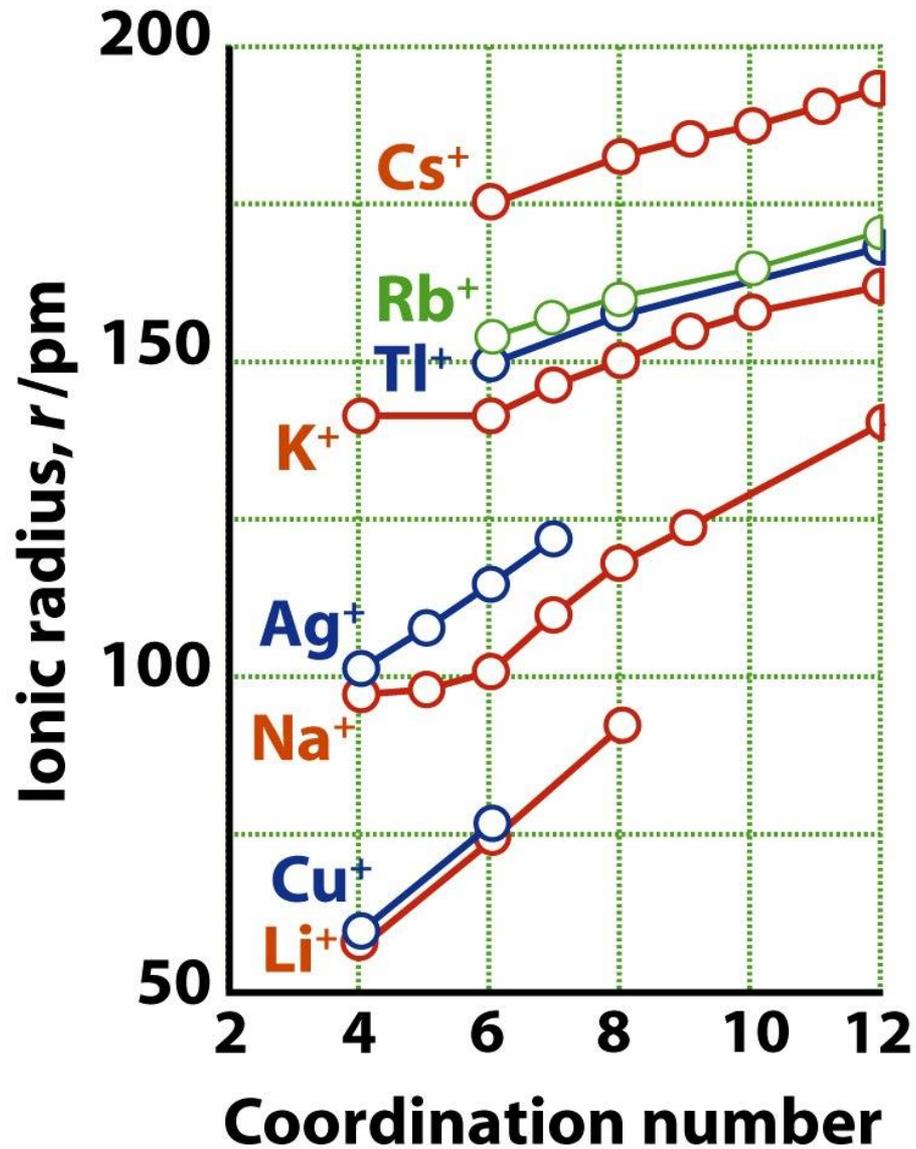
$$\gamma = \frac{r_{\text{small}}}{r_{\text{large}}}$$

Rapporto dei raggi ( $\gamma$ )	NC per stechiometrie 1:1 e 1:2	Tipo di struttura binaria AB	Tipo di struttura binaria AB <sub>2</sub>
1	12	Nessuna conosciuta	Nessuna conosciuta
0,732–1	8:8 e 8:4	CsCl	CaF <sub>2</sub>
0,414–0,732	6:6 e 6:3	NaCl (ccp), NiAs (hcp)	TiO <sub>2</sub>
0,225–0,414	4:4	ZnS (ccp e hcp)	

NC sta per numero di coordinazione.

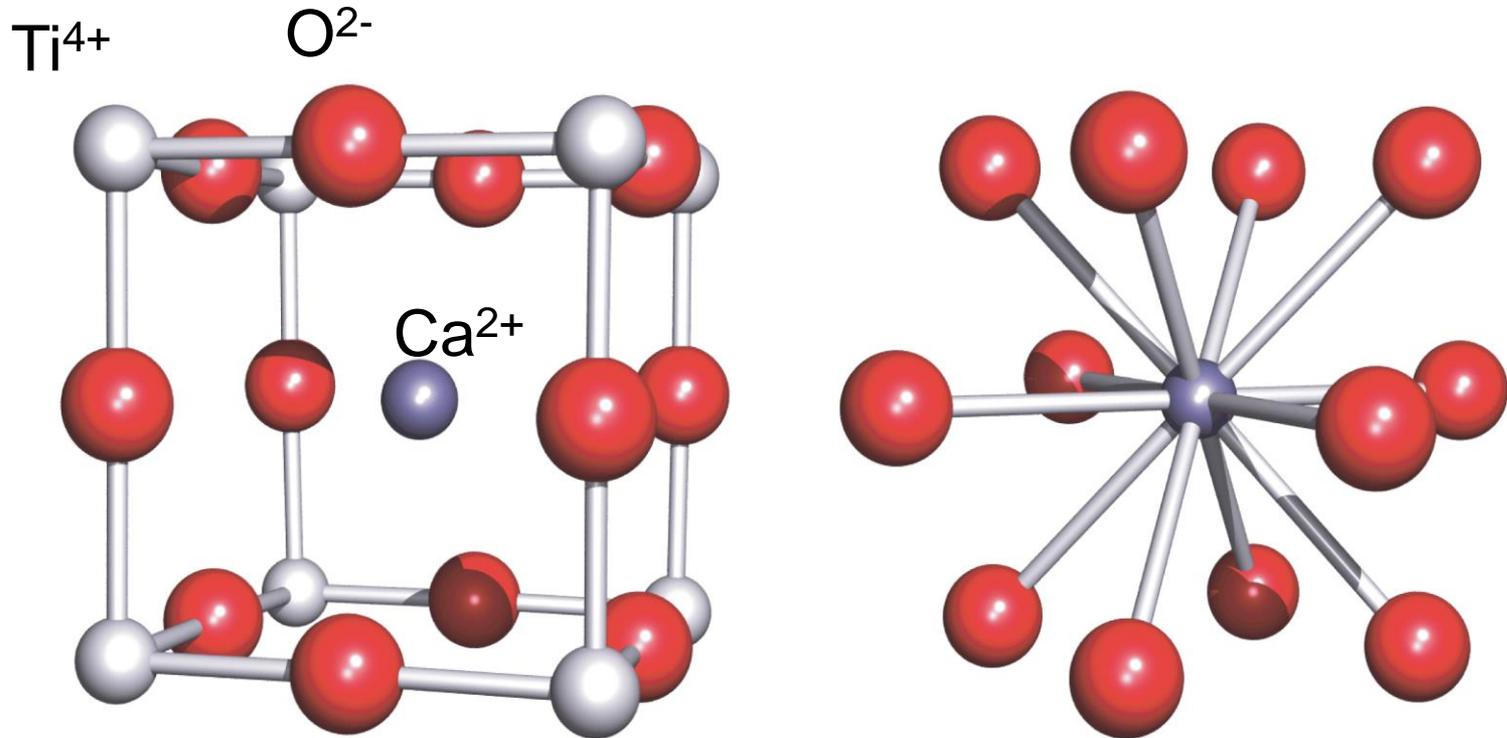
$$r(\text{Tl}^+) = 159 \text{ pm}, r(\text{Cl}^-) = 181 \text{ pm} \quad \gamma = 0.88$$

# Raggi ionici e numero di coordinazione



# Fasi ternarie $ABX_3$ : struttura della **perovskite** $CaTiO_3$

(dal mineralogista Russo Lev Perovski)

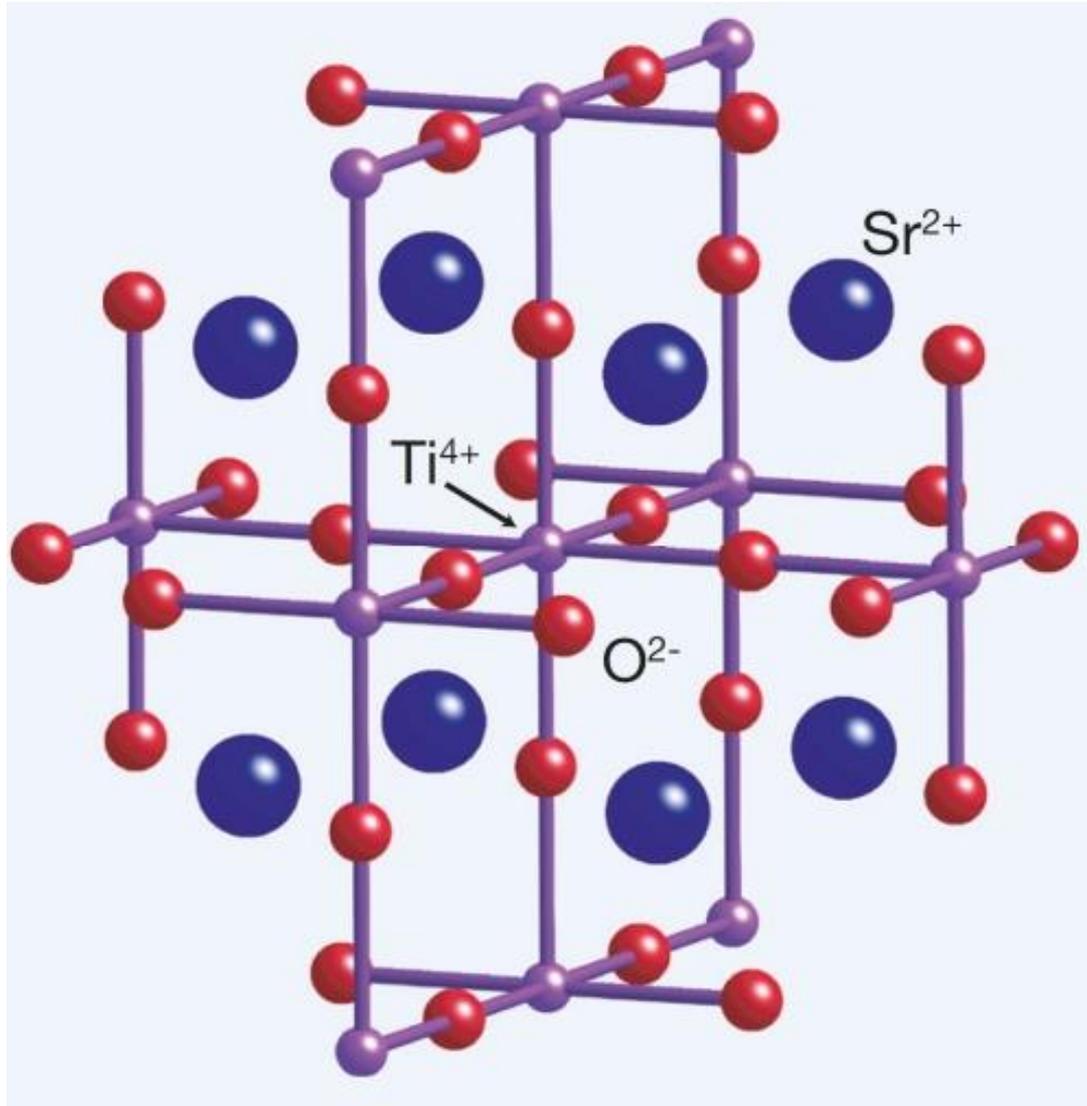


Struttura cubica

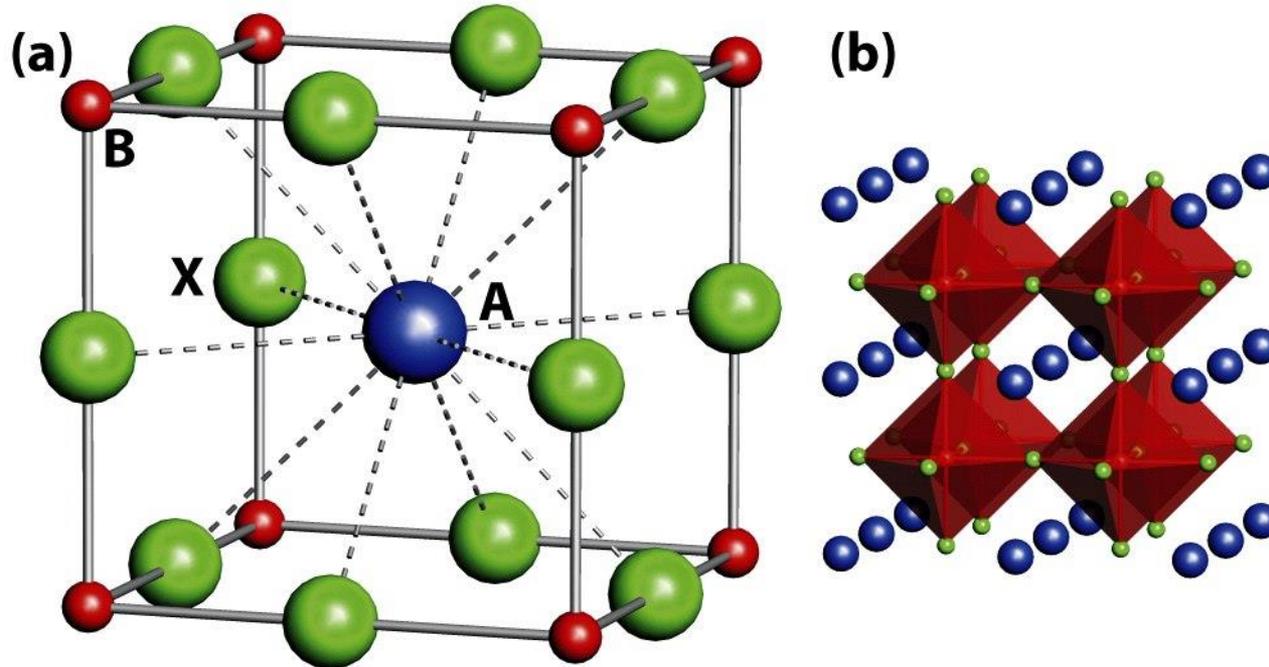
Lo ione  $Ca^{2+}$  (A) è circondato da 12  $O^{2-}$  (X)

Lo ione  $Ti^{4+}$  (B) è circondato da 6  $O^{2-}$  (X)

# Coordinazione ottaedrica di $\text{Ti}^{4+}$ nella perovskite



# Fasi ternarie $ABX_3$ : struttura della **perovskite** $CaTiO_3$



Coordinazione ottaedrica di B (Ti<sup>4+</sup>)

$$r_A > 110 \text{ pm}, r_B < 100 \text{ pm}$$

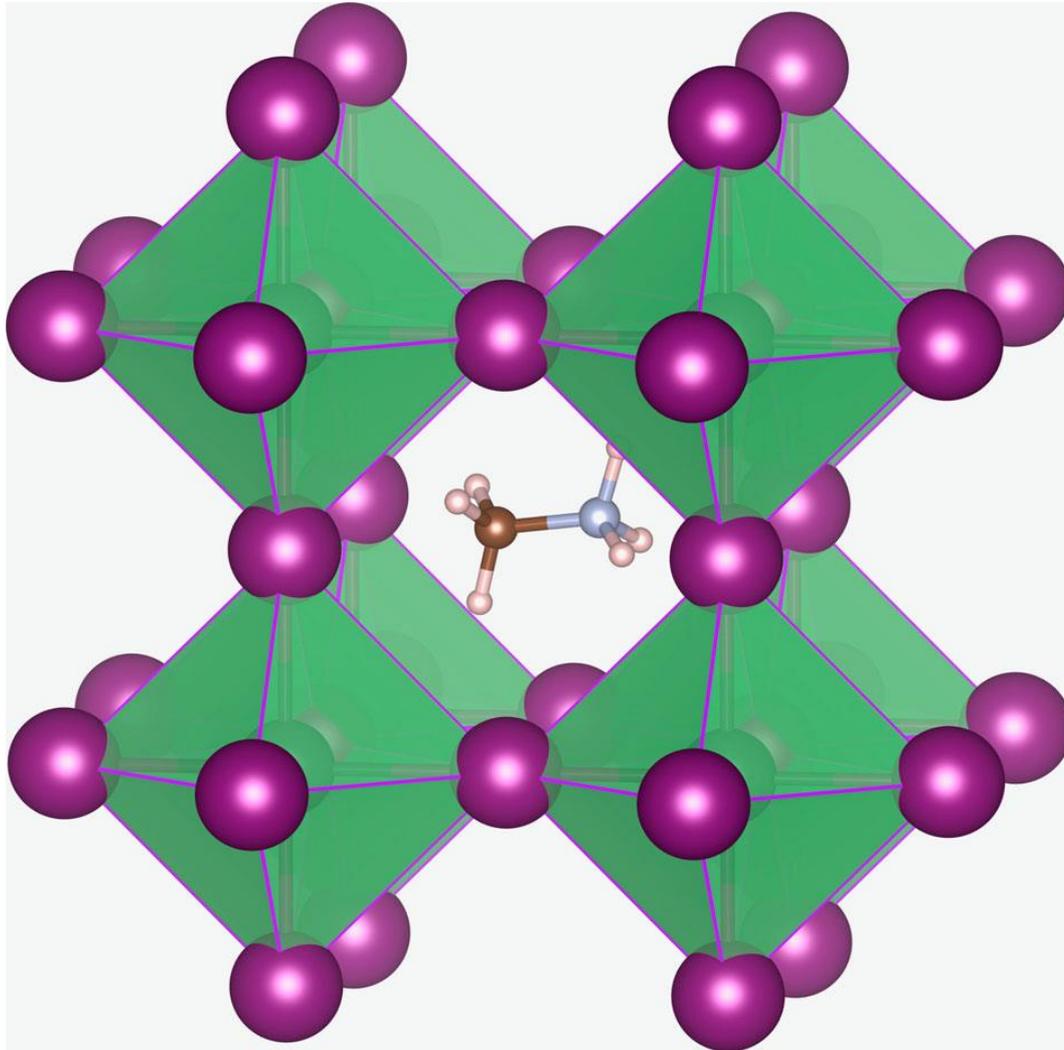
# Applicazioni di perovskiti

Mixed metal oxide	Properties of the material	Electronic applications
BaTiO <sub>3</sub>	Dielectric	Sensors; dielectric amplifiers; memory devices
Pb(Zr,Ti)O <sub>3</sub>	Dielectric; pyroelectric; piezoelectric	Memory devices; acoustic devices
La-doped Pb(Zr,Ti)O <sub>3</sub>	Electrooptic	Optical memory displays
LiNbO <sub>3</sub>	Piezoelectric; electrooptic	Optical memory displays; acoustic devices; wave guides; lasers; holography
K(Ta,Nb)O <sub>3</sub>	Pyroelectric; electrooptic	Pyrodetector; wave guides; frequency doubling



# Alogeno Perovskiti: $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$

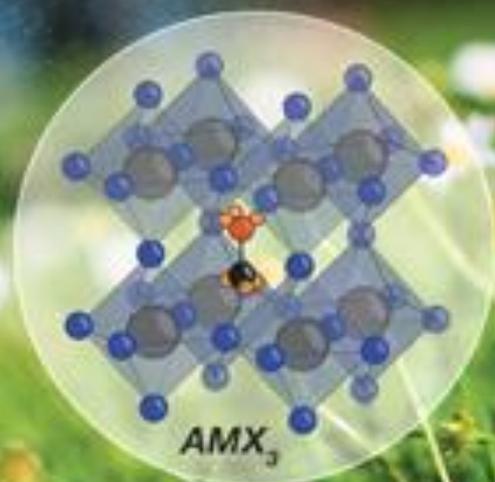
*Nelle alogeno-perovskiti, quando  $X = \text{I}$  e  $B = \text{Pb}$ , il sito del catione A è molto grande*



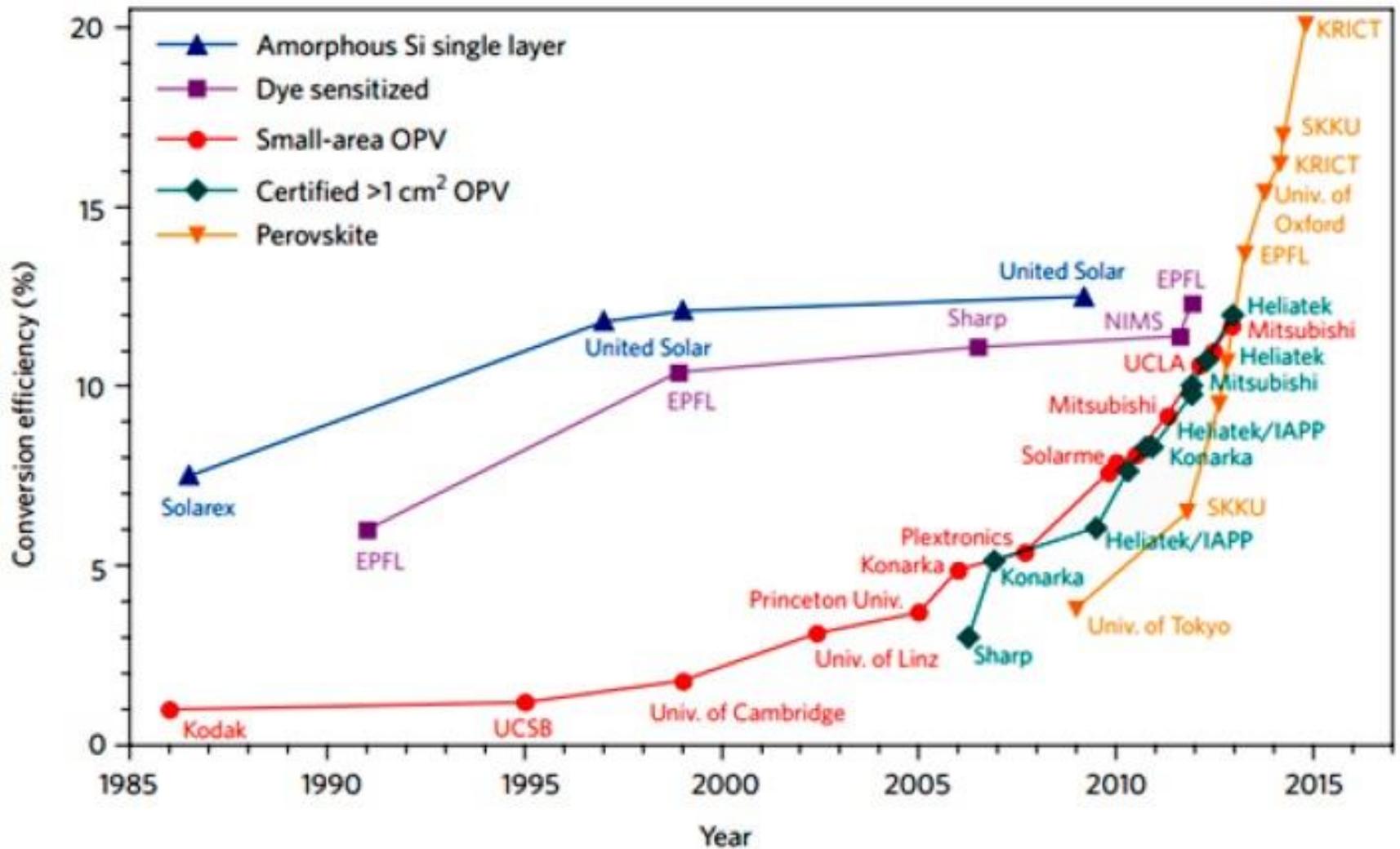
MARCH 15, 2019  
VOLUME 119  
NUMBER 3  
Editor: Larry Q.

# CHEMICAL REVIEWS

PEROVSKITES



2019



*A comparison of perovskite efficiency progress with other kinds of photovoltaic (PV) devices*

Al-Ashouri et al., *Science* **2020**, *370*, 1300–1309.

RESEARCH

---

SOLAR CELLS

# Monolithic perovskite/silicon tandem solar cell with >29% efficiency by enhanced hole extraction

Amran Al-Ashouri<sup>1\*</sup>, Eike Köhnen<sup>1\*</sup>, Bor Li<sup>1</sup>, Artiom Magomedov<sup>2</sup>, Hannes Hempel<sup>3</sup>, Pietro Caprioglio<sup>1,4</sup>, José A. Márquez<sup>3</sup>, Anna Belen Morales Vilches<sup>5</sup>, Ernestas Kasparavicius<sup>2</sup>, Joel A. Smith<sup>6,7</sup>, Nga Phung<sup>6</sup>, Dorothee Menzel<sup>1</sup>, Max Grischek<sup>1,4</sup>, Lukas Kegelmann<sup>1</sup>, Dieter Skroblin<sup>8</sup>, Christian Gollwitzer<sup>8</sup>, Tadas Malinauskas<sup>2</sup>, Marko Jošt<sup>1,9</sup>, Gašper Matič<sup>9</sup>, Bernd Rech<sup>10,11</sup>, Rutger Schlatmann<sup>5,12</sup>, Marko Topič<sup>9</sup>, Lars Korte<sup>1</sup>, Antonio Abate<sup>6</sup>, Bernd Stannowski<sup>5,13</sup>, Dieter Neher<sup>4</sup>, Martin Stollerfoht<sup>4</sup>, Thomas Unold<sup>3</sup>, Vytautas Getautis<sup>2</sup>, Steve Albrecht<sup>1,11†</sup>

Tandem solar cells that pair silicon with a metal halide perovskite are a promising option for surpassing the single-cell efficiency limit. We report a monolithic perovskite/silicon tandem with a certified power conversion efficiency of 29.15%. The perovskite absorber, with a bandgap of 1.68 electron volts, remained phase-stable under illumination through a combination of fast hole extraction and minimized nonradiative recombination at the hole-selective interface. These features were made possible by a self-assembled, methyl-substituted carbazole monolayer as the hole-selective layer in the perovskite cell. The accelerated hole extraction was linked to a low ideality factor of 1.26 and single-junction fill factors of up to 84%, while enabling a tandem open-circuit voltage of as high as 1.92 volts. In air, without encapsulation, a tandem retained 95% of its initial efficiency after 300 hours of operation.

SOSTENIBILITA'

# Perché la perovskite è il sacro graal dei pannelli solari (e Gates ci investe)



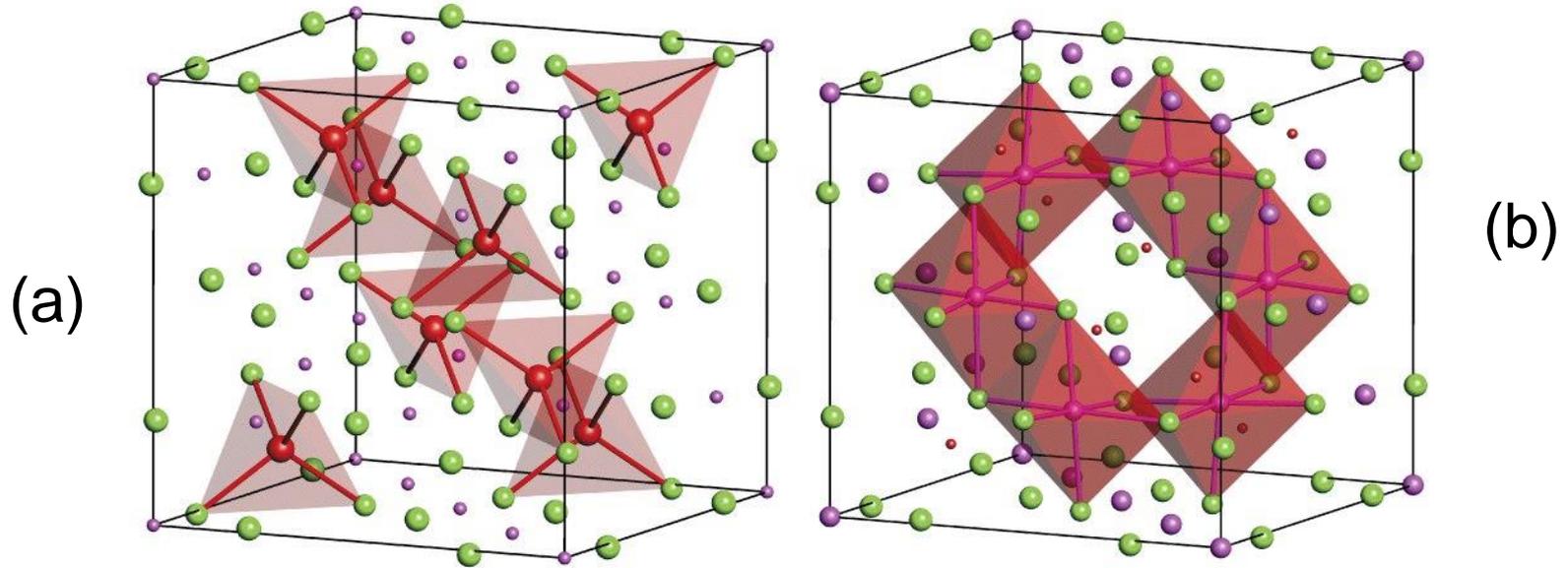
*di Enrico Maria Corno*

Nel 2025 i primi pannelli fotovoltaici basati sul minerale che da anni è considerato il futuro del settore. Le speranze nel nuovo brevetto che vede il sostegno del fondatore di Microsoft

# $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ : spinello



# Fasi ternarie $AB_2O_4$ : struttura dello **spinello** $MgAl_2O_4$ (e.g. $NiCr_2O_4$ , $ZnFe_2O_4$ , $Fe_3O_4$ , $Mn_3O_4$ )



Reticolo ccp di ioni  $O^{2-}$

I cationi A occupano 1/8 dei siti tetraedrici (a)

I cationi B occupano 1/2 dei siti ottaedrici (b)

*Normalmente i siti ottaedrici sono occupati del catione a carica più alta (e più piccolo):  $A[B_2]O_4$*

**Spinelli inversi:  $B[AB]O_4$**

# Composti ionici non-stechiometrici: composizione variabile, stessa struttura Il parametro reticolare varia in modo continuo

Blocco d		Blocco f		
<i>Idruri</i>				
TiH <sub>x</sub>	1–2		Tipo fluorite	Esagonale
ZrH <sub>x</sub>	1,5–1,6	GdH <sub>x</sub>	1,9–2,3	2,85–3,0
HfH <sub>x</sub>	1,7–1,8	ErH <sub>x</sub>	1,95–2,31	2,82–3,0
NbH <sub>x</sub>	0,64–1,0	LuH <sub>x</sub>	1,85–2,23	1,74–3,0
<i>Ossidi</i>				
	Tipo salgemma	Tipo rutilo		
TiO <sub>x</sub>	0,7–1,25	1,9–2,0		
VO <sub>x</sub>	0,9–1,20	1,8–2,0		
NbO <sub>x</sub>	0,9–1,04			
<i>Solfuri</i>				
ZrS <sub>x</sub>	0,9–1,0			
YS <sub>x</sub>	0,9–1,0			

\* Espresso come l'intervallo di valori che x può assumere.

Soluzioni solide ioniche  
(La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)FeO<sub>3</sub> per 0 ≤ x ≤ 1