

تأثیر زمان جذب رنگدانه بر عملکرد فوتوآند در سلول خورشیدی بر پایه نانوذرات اکسیدهای فلزی SnO_2 ، TiO_2 ، ZnO

علی عرب خراسانی، اسماعیل ساعی و ایرانی‌زاد و امیر بیات

دانشکده فیزیک، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

پست الکترونیکی: saievare@modares.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۳۹۹/۰۴/۲۱؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۹/۱۱/۲۵)

چکیده

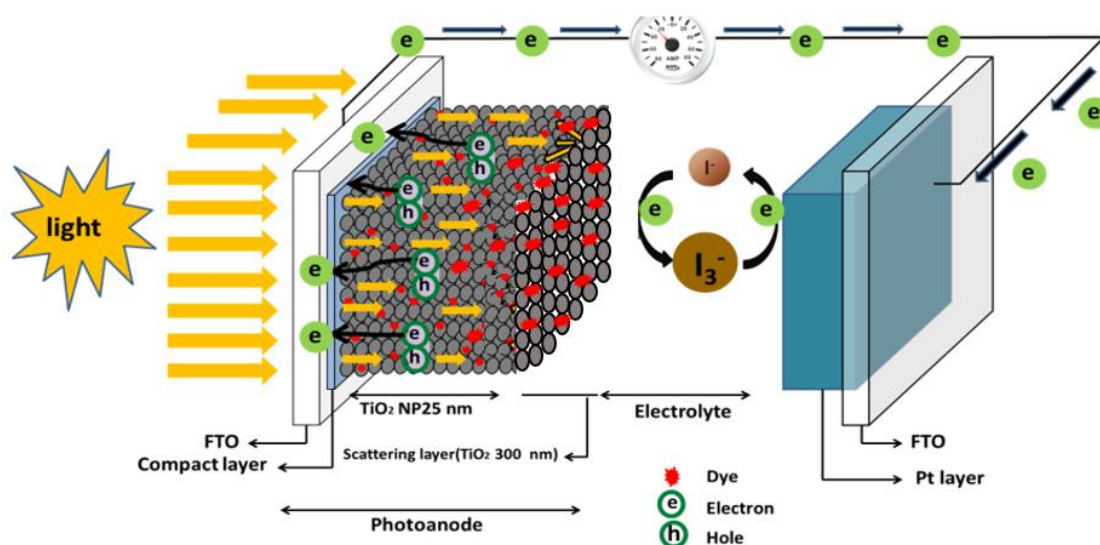
طراحی و مهندسی فضای داخلی و پیکربندی مواد مورد استفاده در فوتوآند، نقش کلیدی در عملکرد فوتوولتائیک سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای دارد. در این تحقیق فوتوآند سلول خورشیدی رنگدانه‌ای با استفاده از نانو ذرات TiO_2 ، ZnO و SnO_2 به‌طور جداگانه با روش دکتر بلید بر روی سطح زیرلایه شفاف رسانا ساخته و توسط رنگدانه NV19 حساس سازی شدند. به دلیل این که رنگدانه نقش جذب فوتون‌ها را بر عهده دارد، لذا فوتوآند اکسیدهای مختلف در مدت زمان‌های مختلفی درون محلول رنگدانه NV19 قرار گرفتند. با استفاده از تحلیل منحنی جریان-ولتاژ، پارامترهای بازده، ولتاژ مدار باز، چگالی جریان مدار کوتاه و پراشده سلول برای نمونه‌های ساخته شده محاسبه شد. نتایج مشخصه یابی جریان-ولتاژ نشان می‌دهند که بهترین مدت زمان قرارگیری فوتوآند درون محلول رنگدانه NV19 برای لایه TiO_2 و SnO_2 ۲۰ ساعت و برای لایه ZnO بهینه زمان ۱ ساعت است.

واژه‌های کلیدی: سلول خورشیدی، دی اکسید تیتانیوم، اکسید روی، دی اکسید قلع، زمان حساس سازی

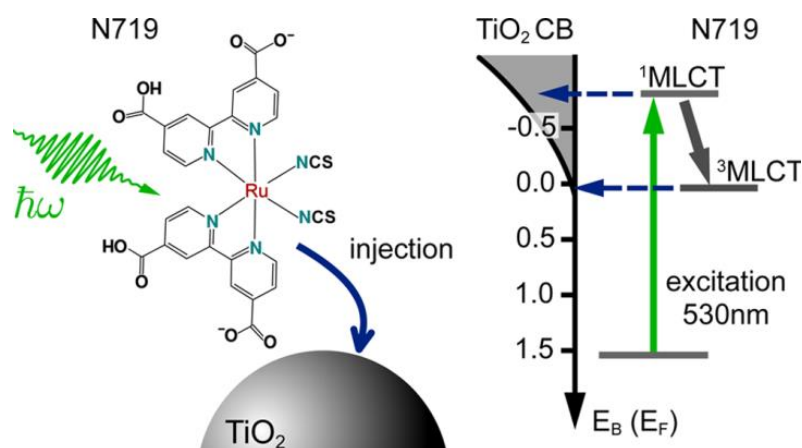
۱. مقدمه

مواد ارزان و روش ساخت ساده استفاده می‌شود و یک ابزار نوید بخش در حوزه تبدیل انرژی خورشیدی محسوب می‌شوند. با این حال، بازده تبدیل انرژی سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای در حال حاضر کم است و برای کاربردهای تجاری استفاده نمی‌شود. از این رو، بهبود بیشتر در عملکرد و بازده ضروری است [۱ و ۲]. سلول‌های خورشیدی حساس به رنگ برای اولین بار توسط گراتزل و ارگان ابداع شد [۳].

سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگدانه DSSCs به‌عنوان یک جایگزین برای دستگاه‌های فوتوولتائیک، جهت تبدیل فوتون ورودی به انرژی الکتریکی می‌باشند. در دهه اخیر تحقیقات مربوط به سلول‌های خورشیدی حساس به رنگ به‌طور چشمگیری گزارش شده و به یکی از موضوعات مورد علاقه در زمینه انرژی خورشیدی تبدیل شده است. در این نوع از سلول‌ها از



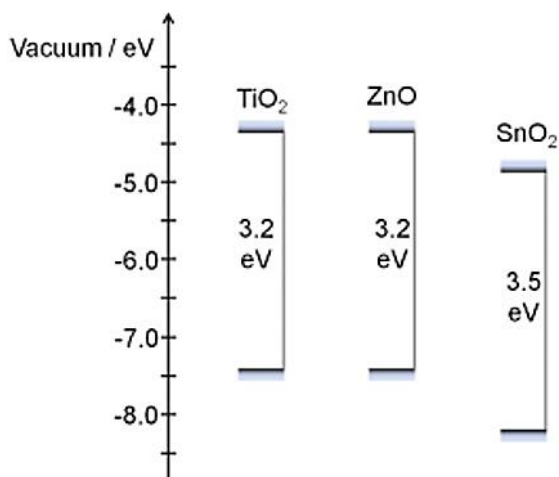
شکل ۱. ساختار سلول خورشیدی رنگدانه‌ای بر پایه نانوذرات دی اکسید تیتانیوم.



شکل ۲. نمایش مولکول رنگدانه N719 بر روی سطح دی اکسید تیتانیوم و نمایش تراز انرژی رنگدانه [۴].

فوتوآند مورد استفاده قرار گیرند. اکسیدهای فلزی مختلفی همچون TiO_2 ، ZnO ، SnO_2 در فوتوآند سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرند [۶]. با توجه به گاف نواری بزرگ و این که این نوع از نیم‌رساناها در ناحیه مرئی جذب ندارند، لذا از رنگدانه برای جذب نور استفاده می‌شود. مولکول‌های رنگدانه با استفاده از پیوند شیمیایی، جذب سطح نیم‌رسانا شده و در فصل مشترک نیم‌رسانا و الکترولیت قرار دارند. وظیفه اصلی آنها جذب نور و متعاقباً تزریق الکترون تحریک شده به نوار رسانش نیم‌رسانا است. در شکل ۲ ساختار شیمیایی یکی از رنگدانه‌های متداول به نام N719، نمایش داده

این سلول‌ها به طور معمول از چند بخش مطابق شکل ۱ تشکیل شده‌اند: شیشه رسانای شفاف، لایه نیم‌رسانا، مولکول‌های رنگدانه که بر روی سطح نیم‌رسانا قرار می‌گیرند، الکترولیت اکسایش - کاهش I^-/I_3^- و کاتد که غالباً از پلاتین و یا کربن ساخته می‌شود [۵]. در این سلول‌ها فوتوآند یکی از مهم‌ترین اجزا است که سه نقش مهم و اساسی دارد: (۱) افزایش حساسیت مؤثر برای جذب رنگدانه‌ها، (۲) افزایش طول مسیر اپتیکی به کمک ذرات پراکنده ساز و (۳) محیطی برای ترابرد الکترون‌ها به سمت الکتروود. نیم‌رساناهایی مانند Si ، GaAs ، InP و CdS به دلیل تجزیه شدن در داخل محلول نمی‌توانند به‌عنوان



شکل ۳. جایگاه سطوح و گاف انرژی دی اکسید تیتانیوم، اکسید روی و دی اکسید قلع نسبت به تراز انرژی خلأ [۹].

SnO_۲ و ZnO به دلیل جایگاه‌های مناسب انرژی نسبت به رنگدانه (شکل ۳)، قیمت پایین، پایداری شیمیایی و ساخت بسیار آسان به‌عنوان نیم‌رسانا و بستر مناسب برای جذب رنگدانه [۱۰ و ۱۱] مورد استفاده قرار گرفت و با روش دکتر بلید لایه‌نشانی شد. در این پژوهش به علت نقش کلیدی رنگدانه در زمینه جذب نور، تأثیر زمان قرارگیری آند برای نانوذرات دی اکسید تیتانیوم، اکسید روی و دی اکسید قلع در محلول رنگدانه مورد بررسی قرار گرفت.

۲. روش تجربی

۱.۲. ساخت فوتوآند

ابتدا پس از تمیز سازی سطح، لایه‌ای از خمیر اکسید مورد نظر به ابعاد ۵/۵ × ۵/۵ سانتی‌متر مربع، توسط روش دکتر بلید بر روی زیرلایه FTO ایجاد شد. نمونه‌های لایه‌نشانی شده به مدت ۶ دقیقه داخل کوره در دمای ۱۲۵ درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند. سپس برای حذف حلال موجود در خمیر و کاهش نقص‌های نانوذرات جهت تراپرد بهتر الکترون‌ها، نمونه‌ها در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه قرار گرفتند.

شده است. طیف جذب رنگدانه NV۱۹ در بازه ۴۰۰-۸۰۰ نانومتری گزارش شده است. دلیل جذب در ناحیه مرئی و نزدیک فرابنفش در این رنگدانه به گذارهای مربوط به تزریق بار از فلز به لیگاند^۱ نسبت داده می‌شود. با جذب فوتون چگالی بار از بخش فلزی رنگدانه به لیگاند مهاجرت کرده و سپس به نوار رسانش نیم‌رسانا تزریق می‌شود. همچنین پذیرش الکترون از الکترولیت به‌منظور احیای رنگدانه اکسید شده هم بر عهده لیگاند است. بالاترین تراز پر مولکولی رنگدانه HOMO^۲ و پایین‌ترین تراز خالی مولکولی LUMO^۳ است که به ترتیب عمدتاً متأثر از اوربیتال‌های d فلز روتینیوم و اوربیتال پی استار لیگاند می‌باشند. لیگاند منجر به جابه‌جایی منفی تراز HOMO شده که نتیجه آن جابه‌جایی طیف جذب به سمت نور قرمز است [۷]. همچنین گروه‌های کربوکسیلی، عامل پیوند رنگدانه به سطح نیم‌رسانا هستند و برهمکنش الکترونیکی قوی بین لیگاند و نوار رسانش نیم‌رسانا را فراهم می‌کنند.

مشکل عمده رنگدانه‌های موجود جذب پایین در بازه ۶۵۰ تا ۹۰۰ نانومتری است که موجب کاهش محسوسی در چگالی جریان می‌شود. در یک سلول خورشیدی رنگدانه‌ای، ابتدا نور توسط رنگدانه جذب شده و یک الکترون و یک حفره تولید می‌شود و الکترون تولید شده با توجه به جایگاه مناسب ترازهای انرژی رنگدانه نسبت به باند رسانش نیم‌رسانا، به نیم‌رسانا منتقل شده و از طریق مدار خارجی به کاتد منتقل می‌شود. پس از آن، یک زوج اکسایش-کاهش، (به طور معمول یدید/تری یدید)، رنگدانه اکسید شده را احیا می‌کند و بار مثبت (حفره) را به سمت الکترود کاتد که غالباً آغشته به فلز پلاتین است، منتقل می‌کند.

الکترود شمارنده (کاتد) نقش باز پس دهی الکترون‌های تولید شده در آند که از طریق مدار خارجی به کاتد رسیده‌اند را به الکترولیت بر عهده دارد [۸]. با توجه به شرایط و پارامترهای شرح داده شده برای نیم‌رسانای مورد استفاده، نانوذرات TiO_۲.

۱. Metal-to-ligand charge-transfer (MLCT) transition

۲. Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO)

۳. Lowest unoccupied molecular orbital (LUMO)

۲.۲. حساس سازی فوتوآند به رنگدانه

پس از لایه‌نشانی لایه‌ها و پخت آنها طبق برنامه زمانی تعیین شده، آنها را در دمای ۸۰ درجه درون محلول اتانولی ۰/۴ مولار رنگدانه NV۱۹ قرار می‌دهیم. زمان قرارگیری لایه‌ها داخل ظرف حاوی رنگدانه در این پژوهش متفاوت در نظر گرفته شده است. پس از زمان مشخص شده، لایه‌ها را از داخل رنگدانه خارج کرده و برای حذف مولکول‌های رنگدانه‌ای که جذب لایه نشده‌اند، آنها را به مدت ۱۵ دقیقه داخل اتانول قرار می‌دهیم. در زمان حساس سازی لایه‌ها باید به این نکته توجه داشت که کل مجموعه دور از نور قرار گیرد.

۳.۲. ساخت فوتوکاتد

پس از شستشوی زیر لایه، یک قطره از محلول H_2PtCl_6 بر روی زیرلایه FTO قرار داده شد، سپس لایه در دمای ۴۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۵ دقیقه درون کوره تحت حرارت قرار گرفتند.

۴.۲. ساخت سلول

فوتوآند و کاتد با استفاده از چسب پلیمری خاص به نام سرلین به همدیگر چسبانده شدند. سپس الکترولیت ید تری ید با استفاده از سامانه خلأ از طریق سوراخ ایجاد شده بر روی کاتد وارد سلول شد. در این مرحله سلول به طور کامل ساخته شده و برای مشخصه‌یابی جریان-ولتاژ آماده است.

۳. نتایج و بحث

۱.۳. طیف پراش پرتو ایکس

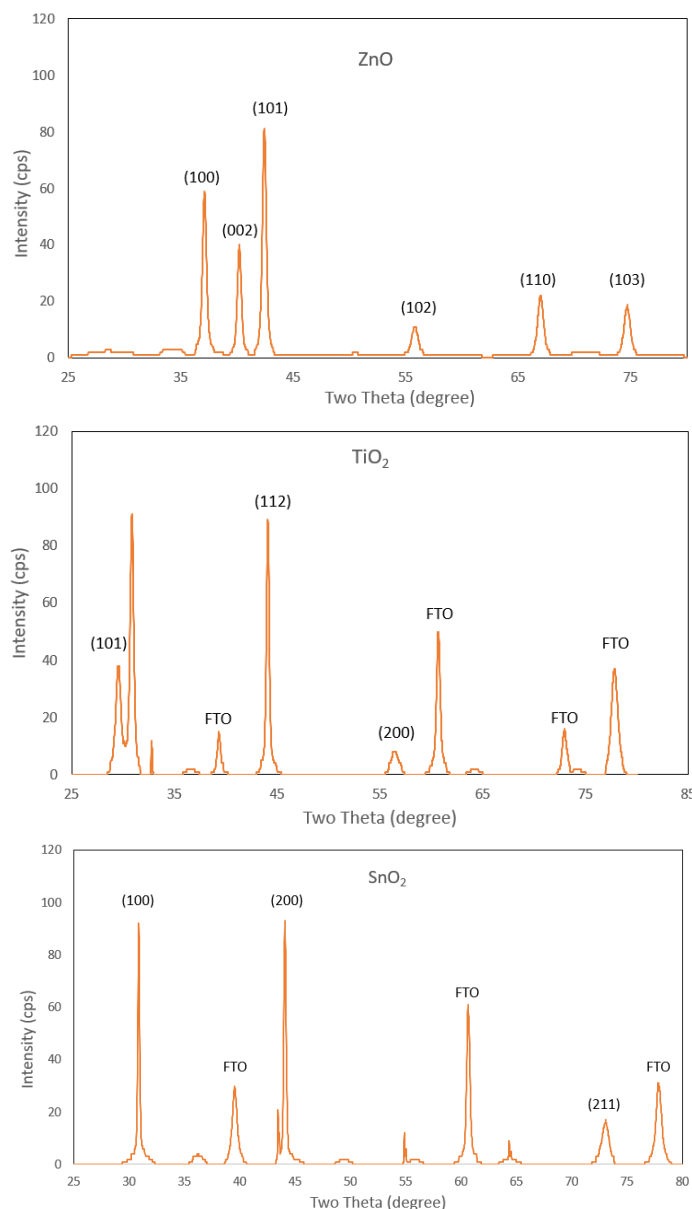
با استفاده از تحلیل پراش پرتو X نمونه، ساختار شیمیایی ماده و مشخصات ساختاری همچون: ثابت شبکه، اندازه و هندسه شبکه، کرنش و همچنین فاز بلورها و عیوب شبکه را می‌توان به دست آورد. لذا برای تعیین این که ماده لایه‌نشانی شده در بخش قبل مورد تأیید باشد و خواص بلوری خود را حفظ کرده‌باشد، ضروری است که مورد ارزیابی تحلیل پرتو ایکس قرار بگیرند. از این رو

در شکل ۴، طیف پراش پرتو X سه اکسید TiO_2 ، ZnO و SnO_2 به‌کاررفته در فوتوآند، نمایش داده شده است. مشاهده می‌شود که در هر سه طیف، صفحات بلوری سه اکسید تشکیل شده است و همچنین با توجه به شدت بالای قله‌ها، این صفحات به خوبی رشد کرده‌اند. قله‌های مشاهده شده در هر سه طیف TiO_2 ، ZnO و SnO_2 به ترتیب با شماره کارت‌های استاندارد ۰۵۷۶-۰۷۵-۰۱، ۰۷۱-۰۷۱-۱۱۶۶ و ۰۷۲-۱۱۴۷-۰۱ مطابقت دارند.

۲.۳. میکروسکوپ الکترونی روبشی

برای بررسی لایه‌های ساخته‌شده از نانو ذرات و به دست آوردن اندازه ذرات جهت تفکیک بالا باید از تحلیل FE-SEM استفاده کنیم. برای این کار لایه‌ای از خمیر اکسیدهای فلزی بر روی شیشه توسط روش دکتر بلید صورت گرفت و با استفاده از برنامه زمانی پخت لایه که در بخش ساخت آند ذکر شد، به لایه‌ها حرارت داده شد. همان طور که در بخش قبل ذکر شد، جهت رسانا کردن سطح نمونه‌ها، آنها را داخل دستگاه لایه‌نشانی طلا قرار داده و با استفاده از روش فیزیکی، لایه‌ای از ذرات طلا را بر روی نمونه لایه‌نشانی می‌کنیم. نمونه‌ها را در دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی قرار داده و مورد تصویر برداری قرار می‌دهیم. تصاویر ثبت شده در این بخش با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Mira ۳-XMU می‌باشند. شکل ۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانو ساختارهای TiO_2 ، SnO_2 و ZnO لایه‌نشانی شده بر روی زیرلایه شفاف رسانا را نشان می‌دهد.

در هر سه تصویر مشاهده می‌شود که اندازه نانو ذرات به طور متوسط ۲۵ نانومتر هستند و این اندازه از ذرات می‌تواند بهترین عملکرد را برای فوتوآند از نظر جذب مناسب رنگدانه و مقاومت الکتریکی بین ذرات داشته باشند [۱۲].



شکل ۴. طیف پراش پرتو X از لایه TiO_2 ، ZnO و SnO_2 .

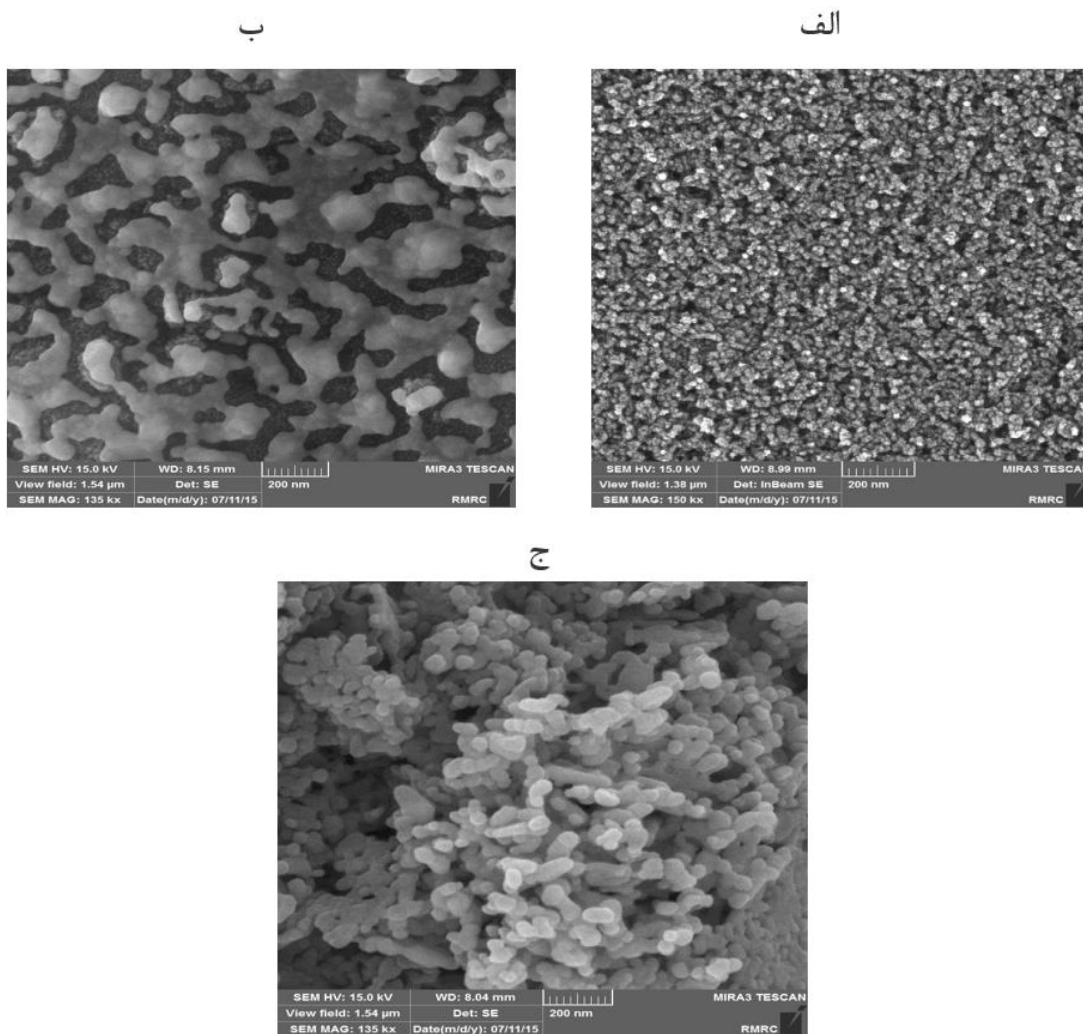
۳.۳. طیف چگالی جریان- ولتاژ (J-V)

ابتدایی و اصلی ترین مشخصه یابی که در سلول‌های خورشیدی مورد استفاده قرار می‌گیرد، تحلیل منحنی ولتاژ - چگالی جریان است، به طوری که می‌توان پارامترهای اصلی همچون بازده تبدیل توان، پرشدگی، ولتاژ مدار باز و جریان مدار کوتاه را با استفاده از این تحلیل به دست آورد. بازده تبدیل توان سلول خورشیدی (η)، با اندازه‌گیری ولتاژ و جریان سلول درحالی که تحت

تابش است، به دست می‌آید. در این اندازه‌گیری، سلول تحت تابش نور شبیه‌سازی شده خورشید قرار گرفته، ضمن اعمال ولتاژ سوئیده معکوس، ولتاژ و فوتوجریان تولید شده، ثبت می‌شود.

فاکتور پرشدگی (FF) و بازده (η) سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای از طریق معادله‌های ۱ و ۲ محاسبه می‌شوند [۱۳]:

$$FF(\%) = \left(\frac{V_{max} \times J_{max}}{V_{oc} \times J_{sc}} \right) \times 100, \quad (1)$$



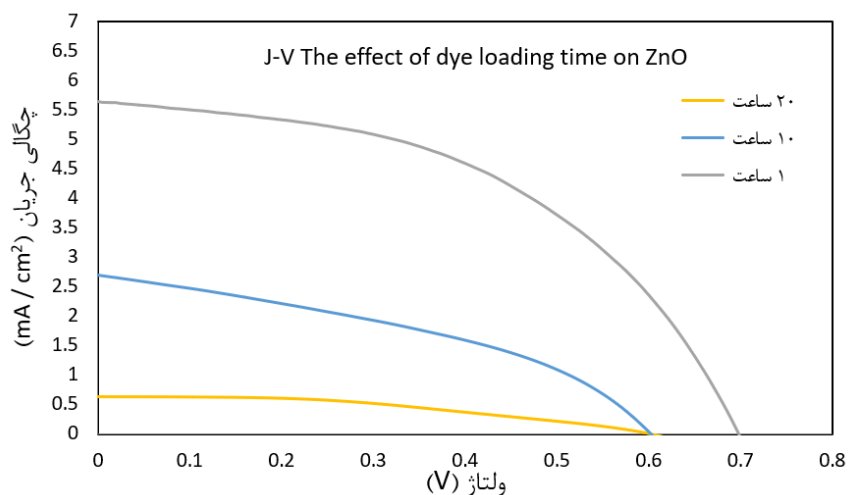
شکل ۵. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح (الف) TiO_2 ، (ب) SnO_2 و (ج) ZnO

اکسید روی برای سه مدت زمان ۲۰، ۱۰ و ۱ ساعت در رنگدانه حساس سازی شد و در مدت زمان ۱ ساعت بهترین بازده را از خود نشان داد. اکسید روی در محلول رنگدانه باعث تجمع Zn^{2+} و رنگدانه شده و در محلول اسیدی رنگدانه حل می شود. از آنجا که سطح نیم رسانا باید توسط مولکول های رنگدانه پوشانده و الکترون از رنگدانه به نیم رسانا تزریق شود، در صورت تجمع رنگدانه، الکترون با سرعت کمتری به نیم رسانا تزریق و یا درون مولکول های رنگدانه سرگردان می شود که این موضوع می تواند باز ترکیب الکترون را افزایش و جریان مدار کوتاه را مطابق نمودار کاهش دهد. در نتیجه در اکسید روی

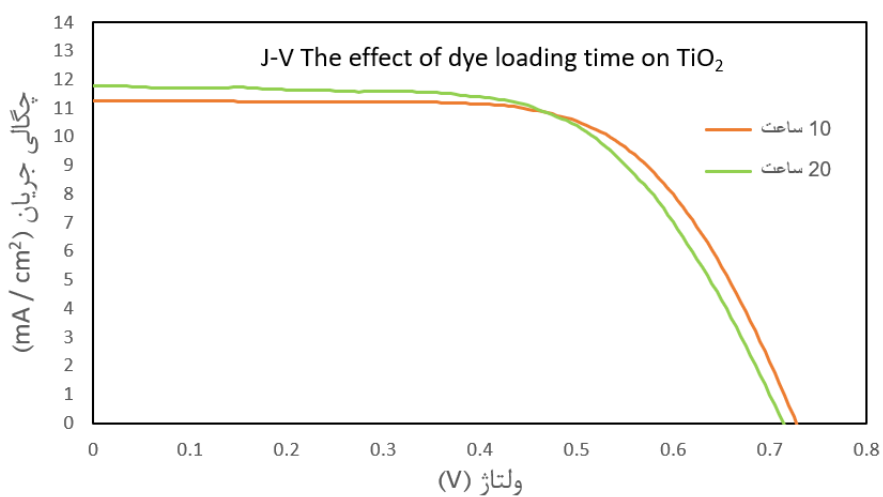
$$\eta(\%) = \left(\frac{V_{oc} \times J_{sc} \times FF}{P_{in}} \right) \times 100 \quad (2)$$

نمودار شکل های ۶، ۷، ۸، جدول های ۱، ۲ و ۳ به ترتیب طیف چگالی جریان-ولتاژ و اطلاعات حاوی بازده، چگالی جریان مدار کوتاه، ولتاژ مدار باز و ضریب پرشدگی برای اکسیدهای فلزی ZnO ، TiO_2 و SnO_2 را نمایش می دهند.

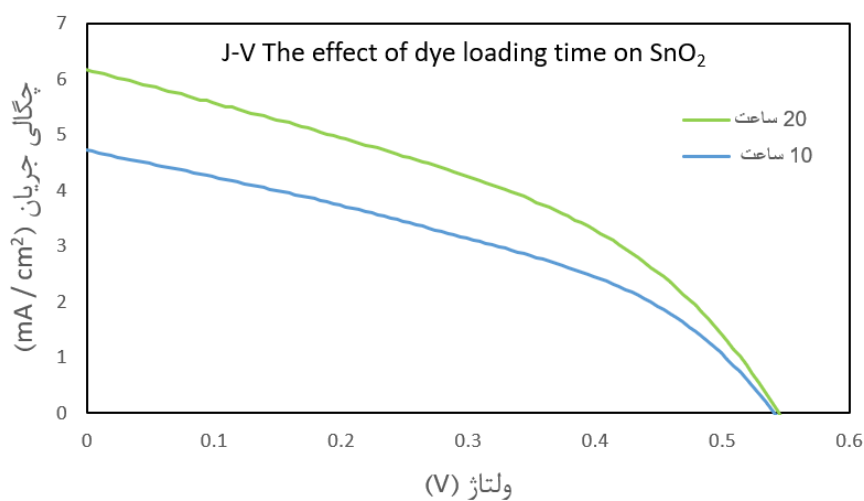
از آنجا که حساس سازی به رنگدانه برای جذب نور مرئی در فوتوآند سلول های خورشیدی رنگدانه ای یک عامل مهم است، تأثیر زمان های مختلف برای حساس سازی به رنگدانه در هر سه اکسید مورد مطالعه قرار گرفت.



شکل ۶. نمودار چگالی جریان-ولتاژ. تأثیر مدت زمان حساس سازی به رنگدانه برای ZnO.



شکل ۷. نمودار چگالی جریان - ولتاژ. تأثیر مدت زمان حساس سازی به رنگدانه برای TiO₂.



شکل ۸. نمودار جریان - ولتاژ. تأثیر مدت زمان حساس سازی به رنگدانه برای SnO₂.

جدول ۱. کمیت‌های فوتوولتائیک سلول بر پایه اکسید روی برای زمان ۱ ساعت، ۱۰ ساعت و ۲۰ ساعت حساس سازی در رنگدانه.

نمونه	بازده	چگالی جریان مدار کوتاه	ولتاژ مدار باز	ضریب پرشدگی
ZnO	(%)	(mA/cm ²)	(V)	(%)
۲۰ ساعت رنگدانه	۰/۱۵	۰/۶۳	۰/۵۹	۴۲/۳
۱۰ ساعت رنگدانه	۰/۶۳	۲/۶۸	۰/۶	۳۹/۶
۱ ساعت رنگدانه	۱/۸۹	۵/۶۴	۰/۶۹	۴۸/۶

جدول ۲. کمیت‌های فوتوولتائیک سلول بر پایه دی‌اکسید تیتانیوم برای دو زمان ۱۰ و ۲۰ ساعت حساس سازی در رنگدانه.

نمونه	بازده	چگالی جریان مدار کوتاه	ولتاژ مدار باز	ضریب پرشدگی
TiO ₂	(%)	(mA/cm ²)	(V)	(%)
۱۰ ساعت رنگدانه	۵/۱۹	۱۱/۲۶	۰/۷۲	۶۲
۲۰ ساعت رنگدانه	۵/۳۴	۱۱/۷۸	۰/۷۱	۶۵

جدول ۳. کمیت‌های فوتوولتائیک سلول بر پایه دی‌اکسید قلع برای دو زمان ۱۰ و ۲۰ ساعت حساس سازی در رنگدانه

نمونه	بازده	چگالی جریان مدار کوتاه	ولتاژ مدار باز	ضریب پرشدگی
SnO ₂	(%)	(mA/cm ²)	(V)	(%)
۱۰ ساعت رنگدانه	۰/۹۹	۴/۶۲	۰/۵۴	۳۸/۵
۲۰ ساعت رنگدانه	۱/۳۴	۱/۱۸	۰/۵۴	۴۰/۳

افزایش جریان کمک کند و در نهایت باعث افزایش بازده شود [۱۵]. از نمودارها و جدول‌های جریان - ولتاژ هر سه اکسید مشخص است که بازده دی‌اکسید تیتانیوم از اکسید روی بالاتر و بازده اکسید روی هم از دی‌اکسید قلع بیشتر است ($\eta_{TiO_2} > \eta_{ZnO} > \eta_{SnO_2}$). دو دلیل اصلی برای این موضوع می‌توان ذکر کرد: اولاً هرچقدر جرم مؤثر الکترون بیشتر باشد، احتمال به تله افتادن الکترون‌های تراز هدایت کاهش می‌یابد و در نتیجه انتقال، مؤثرتر و بازترکیب کمتر می‌شود. جرم مؤثر

هرچقدر مدت زمان حساس سازی کمتر باشد، بازده بالاتری را خواهیم داشت [۱۴]. در دی‌اکسید تیتانیوم و دی‌اکسید قلع به دلیل پایداری در محلول رنگدانه، شرایط کاملاً برعکس است [۱۴]. با افزایش مدت زمان قرارگیری فوتوآند TiO₂ و SnO₂ در محلول رنگدانه، مقاومت درونی فوتوآند کاهش یافته و باعث افزایش جریان مدار کوتاه و افزایش بازده سلول می‌شود. در نتیجه در این دو اکسید (TiO₂ و SnO₂)، حساس سازی در مدت زمان‌های بالاتر، می‌تواند به جذب رنگدانه بیشتر و

۴. نتیجه گیری

در این مطالعه، به بررسی مدت زمان قرارگیری و حساس سازی فوتوآند اکسیدهای فلزی مختلف دی اکسید تیتانیوم، اکسید روی و دی اکسید قلع در داخل محلول رنگدانه NV19 پرداخته و با یکدیگر مقایسه شدند. فوتوآندهای ساخته شده با استفاده از تحلیل های پراش پرتو ایکس و تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شدند. در نهایت با استفاده از تحلیل طیف چگالی جریان - ولتاژ به تحلیل مشخصات اصلی سلول پرداخته شد. نتایج مشخصه یابی جریان - ولتاژ نشان می دهند که لایه TiO_2 و SnO_2 با افزایش مدت زمان حساس سازی بازده بالاتری خواهند داشت در صورتی که لایه ZnO با کاهش مدت زمان حساس سازی عملکرد و بازده بهتری دارد. همچنین بازده سلول بر پایه TiO_2 بزرگتر از ZnO و سلول بر پایه ZnO بالاتر از SnO_2 است.

الکترون در اکسیدهای TiO_2 ، ZnO و SnO_2 ، به ترتیب برابر m_e ، $1.0 m_e$ و $0.2 m_e$ است. به همین ترتیب احتمال به تله افتادن الکترون در تراز رسانش دی اکسید تیتانیوم نسبت به اکسید روی کمتر و اکسید روی هم نسبت به دی اکسید قلع کمتر می باشد. این امر می تواند توجیهی برای بالاتر بودن چگالی جریان در دی اکسید تیتانیوم نسبت به اکسید روی و اکسید قلع نسبت به دی اکسید قلع باشد [۱۶].

دوماً انرژی لبه تراز هدایت اکسید روی با دی اکسید تیتانیوم تقریباً یکسان است، اما لبه تراز هدایت دی اکسید قلع نسبت به دو اکسید دیگر پایین تر و از طرفی گاف انرژی TiO_2 و ZnO با هم برابر اما از SnO_2 کوچک تر است، در نتیجه ولتاژ مدار باز دی اکسید قلع از دی اکسید تیتانیوم و اکسید روی کمتر است [۱۷].

مراجع

1. Dhafina, Wan Almaz, et al., *Optik* **172** (2018) 28.
2. R Zhao, et al., *Journal of Alloys and Compounds* **769** (2018) 92.
3. B Oregano and M Grätzel, *Nature* **353** (1991) 737.
4. B Qifeng Zhang, et al., *Adv. Mater.* **21** (2009) 4087.
5. K. Hwanga, et al. *Nano Energy* **16** (2015) 383.
6. Bube, Richard H. Photovoltaic materials. 1. World Scientific, (1998).
7. M Grätzel, *Inorganic chemistry* **44**, 20 (2005) 6841.
8. D Maheswari and D Sreenivasan *Applied Solar Energy* **51** (2015) 112.
9. R Van de Koral, et al., *Journal of Materials Chemistry* **18**, 20 (2008) 2311.
10. Z Li, et al., *Advanced Materials for Clean Energy* **59** (2014) 2122.
11. M Borgwardt, et al. *The Journal of Physical Chemistry C* **119**, 17 (2015) 9099.
12. M Ahmad, et al., *Ionics* **24**, 10 (2018) 3271.
13. A Carella, et al., *Frontiers in chemistry* **6** (2018) 481.
14. Ch Wei-Chen, et al., *Nanoscale Research Letters* **7**, 1 (2012) 688.
15. K Jin-Kyoung, et al. *Current Applied Physics* **10**, 3 (2010) S418.
16. P V V Jayaweera. et al., *Inorganica Chimica Acta* **361**, 3 (2008) 707.
17. F Yamin, et al., *Journal of Solid State Chemistry* **190** (2012) 303.