مقاله پژوهشی

Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy

مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران سال سی و دوم، شمارهٔ سوم، پاییز ۱۴۰۳، از صفحهٔ ۵۹۳ تا ۶۰۶

ساخت و مشخصهیابی نانوذرات 3(WO4) La2 آلاییده با عناصر خاکی نادر و کاربرد آنها در سلول-های خورشیدی رنگدانهای به عنوان ماده مبدل بسامد های پایین

نفیسه شیروانی^۱، زهره چمن زاده^{*۲}، مصطفی زاهدی فر^{او۳}

۱ – پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران ۲ – دانشکده فیزیک، دانشگاه دامغان، دامغان، ایران ۳ – دانشکده فیزیک، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران (د, یافت مقاله: ۱۴۰۲/۱۱/۲، نسخه نهایی: ۱۴۰۳/۱/۲۵)

چکیده: در این پژوهش، نانوذرات خالص 3(WO4) و آلاییده با یونهای ⁺³Dy و ⁴Dy و ⁵Dd، به عنوان آلایندههای جدید، به روش گرمابی با موفقیت ساخته شدند و اثر دمای بازیخت، نوع آلاینده و غلظت آن بر ویژگیهای ساختاری و نوری آنها بررسی شد. آنها برای نخستین بار به عنوان ماده مبدل بسامدهای پایین در سلول خورشیدی رنگدانهای استفاده شدند. نمونهها با پراشسنج پرتو میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی مجهز به سنجش گر پراکندگی انرژی پرتو X، میکروسکوپ الکترونی عبوری، طیف سنج فرابنفش-مرئی و طیف سنجی نورتابی مشخصهیابی شدند. نتایج پراش پرتو X نشان داد که نانوذرات بس بلور بوده و دارای ساختار تک میل هستند. بررسیهای نوری نشان داد که این نانوذرات میتوانند نور فرابنفش را جذب و نور مرئی را در گستره ی طول موجهای m میل هستند. بررسیهای نوری نشان داد که این نانوذرات میتوانند نور فرابنفش را جذب و نور مرئی را در گستره ی طول موجهای m میل هستند. بررسیهای نوری نشان داد که این نانوذرات میتوانند نور فرابنفش را جذب و نور مرئی را در گستره ی طول موجه افزایش ۲۰۶ تا ۲۰۰ مرئی و مین کند. حضور یک لایه نازک از نانوذرات میتوانند نور فرابنفش را جذب و نور مرئی را در گستره ی طول موجهای m

واژههای کلیدی: نانوذرات؛ تنگستات لانتانیوم؛ روش گرمابی؛ ویژگیهای نوری؛ مبدل بسامدهای پایین، سلول خورشیدی رنگدانهای.

یک الکترولیت مایع تشکیل شدهاند [۱۴–۱۶]. از آنجا که طول

عمر مفید یک سلول خورشیدی در تعیین هزینههای انرژی

توليد شده به اندازه بازده تبديل آن مهم است، به منظور

استفاده عملی از آنها، پایداری شیمیایی اهمیت حیاتی دارد.

پايداری شيميايی به بازگشت ناپذير بودن فرايند

الكتروشيميايي و تخريب گرمايي اجزاي رنگدانه، الكتروليت و

حامل های بار تولید شده توسط فوتون های با انرژی بالا چون

تابش فرابنفش مربوط است که سبب کاهش نیم عمر و بازده

سلول خورشیدی رنگدانهای میشود [۱۷، ۱۸]. یک راه موثر

برای کاهش هدررفت انرژی، اصلاح طیف انرژی خورشیدی از طریق پدیده نورتابی به گسترهی طول موجی است که در آن

سلول خورشیدی احتمال جذب بالاتری دارد [۱۹-۲۱]. این

مقدمه

در سال های اخیر، با افزایش گرمایش جهانی و گازهای گلخانه-ای تلاشهای قابل توجهی برای گسترش منابع انرژی تجدیدپذیر، پاک و کم هزینه انجام شده است [۱–۳]. نور خورشید یک منبع انرژی رایگان، پاک و نامحدود است که می-تواند توسط سامانههای فوتوولتایی به انرژی الکتریسیته تبدیل شود [۴–۶]. سلولهای خورشیدی رنگدانهای یکی از فناوری-های نویدبخش نسل سوم فوتوولتایی هستند [۷–۹]، که به مای نویدبخش نسل سوم فوتوولتایی هستند (۷–۹]، که به علت بازدهی بالا، ساخت ساده و کم هزینه به شدت مورد توجه قرار گرفتهاند [۱۵–۱۳]. سلولهای خورشیدی رنگدانهای رایچ از یک لایه نیمرسانا با گاف انرژی پهن به عنوان فوتوآند، مولکولهای رنگدانه به عنوان حساس کننده، الکترود شمارنده و

تويسنده مسئول: ۹۳۷۲۰۰۵۶۲۸ ، پست الکترونیکی: <u>z.chamanzadeh@du.ac.ir</u>

Copyright © 2024 The author(s). This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 The second second

اصلاح میتواند از طریق تبدیل فوتونهای با انرژی بالا به انرژیهای پایینتر (Down Conversion: DC) و یا تبدیل فوتونهای با انرژی کم به انرژیهای بالاتر :Up Conversion) (UP انجام شود [۲۲]. از این رو، با استفاده از یک ماده نورتاب DC (مبدل بسامدهای پایین) میتوان مانع از ورود پرتو فرابنفش به سلول خورشیدی رنگدانهای شد و پایداری آن را افزایش داد. افزون بر این، تابش فرابنفش جذب شده توسط این ماده می تواند به نور مرئی تبدیل شده و باز توسط رنگدانه جذب شود [۲۴، ۲۴].

در دهههای گذشته، نانومواد به دلیل ویژگی های بی چون و امکان کاربرد در کاتالیزورها و دستگاههای اپتوالکترونیکی به شدت مورد توجه قرار گرفتهاند [۲۵–۲۷]. نانوبلورهای نورتاب آلاییده با عناصر خاکی نادر، به علت استفاده گسترده در زمینه-های مختلف چون فسفرها [۲۸]، کاربردهای بیوپزشکی [۲۹]، مواد میزبان لیزرها ، فرو الکتریکها [۳۰] و لایه مبدل بسامد به منظور اصلاح طیف خورشیدی در سلولهای خورشیدی [۱۹] توجه دانشمندان را بسیار به خود جلب کردهاند.

به تازگی، تنگستاتهای فلزی خاکی نادر (A= La, Yb, ديژگیهای Sm, Dy, Gd, Tm A₂(WO₄)₃) الکتریکی و نوری بیمانند خود، به عنوان انتخابی مناسب برای کابردهای مختلف چون حسگرهای گازی، نورتابی، سلولهای خورشیدی رنگدانهای، ابرخازنها و حسگرهای الکتروشیمیایی در نظر گرفته شدهاند [۳۱-۳۳]. به طور کلی، تنگستاتهای $A_2W_3O_{12}$ خاکی نادر را می توان به انواع مختلفی چون متسيم كرد A10W22O18 ،A2W2O9 ،A6WO12 ،A2WO6 [۳۴]. روشهای مختلفی برای ساخت تنگستاتهای فلزی خاکی نادر شامل فرایند سل_ژل، واکنش حالت جامد و فرایند گرمابی و غیره وجود دارد [۳۵–۳۸]. تنگستات لانتانیوم، La₂(WO₄)₃، از مهم ترین اعضای خانواده تنگستاتهای خاکی نادر بوده و در سالهای اخیر توجه بسیاری را به خود جلب کرده است. نانوذرات تنگستات لانتانیوم یک ساختار تک میل با گروه فضایی C2/c دارد و یک بلور دو محوری است [۴۹-۴۱]. پژوهش های پیشین، نانوذرات تنگستات لانتانیوم به همراه آلاینده هایی چون Er ،Cr ،Tb و Yb با روشهای مختلفی از جمله رسوب شیمیایی، همرسوبی به کمک ریزموج ساخته و بررسی شدهاند [۴۲-۴۲]. به هر حال، تا جائیکه میدانیم، پژوهشی در مورد ساخت نانوبلورهای تنگستات لانتانیوم آلاییده

با یونهای Dy و Gd و کاربرد آنها به عنوان ماده مبدل بسامد در سلول خورشیدی انجام نشده است.

در این پژوهش، نانوذرات La₂(WO₄)₃ به روش گرمابی ساخته شده و اثر عوامل مختلف از جمله بازپخت، آلایش با عناصر خاکی نادر Dy و Gd و تغییر غلظت آلاینده بر ویژگی-های ساختاری و نوری آنها بررسی شد. سرانجام، نانوذرات های ساختاری و نوری آنها بررسی شد. سرانجام، نانوذرات لهای ساختاری و نوری آنها بررسی شد. سرانجام، نانوذرات مای ساختاری و نوری آنها بررسی شد. مرانجام، نانوذرات مای ساخیاری ای ماده مبدل بسامد در سلول خورشیدی رنگدانهای استفاده شده و موجب افزایش کارایی سلول خورشیدی گردیدند.

روش آزمایش

در این پژوهش، همه مواد شیمیایی با درجه خلوص بالا، بدون نیاز به خالصسازی استفاده شدند. برای ساخت نانوذرات $La_2(WO_4)_3$ از روش گرمابی استفاده شد. در یک روش کلی، نخست La₂(WO₄) از تنگستات سدیم در ml ۱۰ آب یون زدایی شده حل شد. سپس، ۲۵ ۲۹/۱۰ هیدرات استات لانتانیوم در ml مده حل شد. سپس، ۲۵ ۲۹/۱۰ هیدرات استات لانتانیوم در nl ۱۰ آب یون زدایی شده حل و با چرخش، قطره به قطره به محلول پیشین اضافه شد. پس از چرخش محلول پایانی به مدت ۳۰ دقیقه، بشر دربردارنده واکنشگرها درون اتوکلاو قرار گرفت. اتوکلاو در دمای Ω^{0} ۱۸ به مدت ۴ ساعت درون آون قرار داده شد و سپس در دمای اتاق به طور طبیعی سرد شد. سرانجام، رسوب سفید رنگ تولید شده با دستگاه فرامرکز بار با آب یون زدایی شده شستشو داده شد و در دمای Σ^{0} ۶۰۰ خشک گردید

La₂- به منظور ساخت نانوذرات $La_2(WO_4)_3$ آلاییده La₂-x(WO₄)₃: $(x = \cdot_i \cdot 1 \cdot \cdot_i \cdot \pi \cdot_i \cdot \Delta) x(WO_4)_3$: Dyx و $(x - \cdot_i \cdot 1 \cdot \cdot_i \cdot \pi \cdot_i \cdot \Delta) x(WO_4)_3$: Dyx ولارات Gd_x میدرات نیترات دیسپرسیوم و هیدرات نیترات گادولونیوم به محلولهای واکنش اضافه شدند.

در پایان، به منظور دستیابی به ساختار بلوری، فراورده ها در دماهای مختلف ۵۰۰، ۶۰۰، ۷۰۰ و ۹۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت بازپخت شدند.

سرانجام، اثر لایه نازکی از نانوذرات La₂(WO₄)₃: Dy بر کارایی سلول خورشیدی رنگدانهای به دو روش بررسی گردید. برای ساخت سلول خورشیدی رنگدانهای از روش مرسوم الکتروفورز استفاده شد [۴۵]. در روش نخست، نانوذرات به عنوان ناخالصی به محلول الکتروفورز با درصدهای مولی مختلف

اضافه شده و در لایههای اولیه الکترود کار سلول قرار گرفت. در روش دوم، یک لایه نازک و یکنواخت از نانوذرات La₂(WO₄)₃: Dy با غلظتهای ۱۸ (۲۰ و ۳۸ در حلال اتانول، با روش لایهنشانی چرخشی بر سطح خارجی سلول خورشيدي لايەنشانى شد.

روشهای مشخصهیابی

برای تعیین ساختار بلوری از پراشسنج پرتو XRD) X فیلییس مدل (X,pert (pw1730) استفاده شد. برای بررسی ريختار سطح و تجزيه عنصرى نمونهها، ميكروسكوپ الكتروني روبشی اثر میدانی (FE-SEM) مجهز به سنجش گر پراکندگی انرژی پرتو ED X)ط(مدل MIRA3 TESCAN و ميكروسكوپ الكترونى عبورى (TEM) زايس مدل EM10C بکار گرفته شدند. به منظور بررسی ویژگیهای نوری از طیف-سنج فرابنفش-مرئى (UV Vis) مدل Shimadzu و طيف-سنج نورتابی (PL) مدل Perkin Elmer استفاده شد. مشخصهیابیهای جریان-ولتاژ سلولهای خورشیدی با شبیهساز خورشیدی (Luzchem) و پتانسیواستات (IVIUM) در روشنایی AM ۱/۵ (۱۰۰ mWcm⁻²) انجام شد.

نتایج و بحث

ویژگیهای ساختاری

شکل ۱ الگوی XRD نمونه بازپخت نشده را نشان میدهد. این الگوی XRD بیانگر ساختاری بی شکل برای نمونه است و با

هیچ کارتی برای ساخت La₂(WO₄)₃ همخوانی ندارد. به منظور دستیابی به ساختار بلوری، نمونهها در دماهای مختلف بازیخت شدند و اثر آن با الگوی XRD بررسی گردید. شکل ۲ الگوی XRD نمونههای بازپخت شده در دماهای ۵۰۰، ۶۰۰، ۷۰۰ و ۹۰۰°C را نشان میدهد. این الگوهای XRD نشان مىدهند كه نمونهها بسبلورى هستند و قلههاى اصلى آنها در زوایای (۲۵(۲۷،۱۸، ۲۸،۶۰، ۳۰،۱۶ و ۴۵،۷۰ قرار دارند که به ترتیب مربوط به پراش از صفحههای بلوری (۲۲۱-)، (۰۲۳)، (۰۴۰) و (۲۴۴-) هستند. این الگوها بیانگر ساختار بلوری تک میل La₂(WO₄)₃ با گروه فضایی C2/c و ثابتهای شبکهی د اارک مستند که با c = ۱۱٬۶۵ Å ،b = ۱۱٬۸۴ Å ،a = ۷٬۸۷ Å كارت شماره ۲۰۶۸-۲۰۸۲ همخوانی دارد. براساس این الگو، نانوذرات ساخته شده بلورینگی خوبی دارند و هیچ ناخالصی در نمونه وجود ندارد. چنانکه دیده می شود، با افزایش دمای باز پخت به ℃ ۹۰۰، شدت قلههای XRD افزایش یافته که نشان دهنده بهبود ساختار بلوری نانوذرات است [۴۶]. اندازه نانوبلور کها با رابطه شرربر آورد شد [۴۷]: (1)

$D = K \lambda \beta \cos \theta$

که در آن D اندازه نانو بلورک، K ضریب شکل بلور، λ طول موج لامپ تولید کننده پرتوایکس، eta پهنای پیک در نصف ارتفاع بیشینه و heta زاویه پراش میباشد. با استفاده از این معادله متوسط اندازه نانوبلور کها حدود ۳۶-۳۰ نانومتر بدست آمد.



شکل ۱ الگوی XRD نمونهی $La_2(WO_4)_3$ باز پخت نشده.



شکل ۲ الگوی XRD نانوذرات La₂ (WO₄) بازیخت شده در دماهای: الف) ۵۰۰، ب) ۶۰۰، پ) ۷۰۰ و ت) ۹۰۰ درجه سانتی گراد.

به علت مقادیر بسیار کم یونهای Dy و Gd در نانوذرات La₂(WO₄)₃، در الگوی XRD هیچ قلهای مربوط به حضور ناخالصیها دیده نمیشود. بنابراین، به منظور تایید حضور آنها در نمونهها، بررسیهای EDS انجام شد. شکل ۴ (الف و ب)، طیف EDS نانوذرات (WO₄)3 انجام شد. شکل ۴ (الف و ب)، طیف EDS نانوذرات La₂(WO₄)3 انجیده با یونهای ⁺³ d³⁺ ملف Sd³⁺ ایید میکند. نسبتهای اتمی عناصر La W، O و VG در شکل ۴ الف و عناصر La W، O و Gd در شکل ۴ ب به ترتیب، ۱۱٫۱۱، ۱۵٫۰۳ (۱۵٫۰۳ درصد و ۱۰٫۸۶ ترتیب. ۲۰٫۱۹ الگوهای XRD نانوذرات Dy :[(WO4) منانوذرات XRD دو است. این La2(WO4) :Gd در شکل ۳ نشان داده شده است. این الگوهای XRD با شماره کارت ۲۰۶۸-۰۸۲-۰ که بیانگر ساختار تک میل است، مطابقت دارند. چنانچه دیده می شود، نمونهها از بلورینگی خوبی برخوردارند و با استفاده از رابطه شرر اندازه متوسط نانوبلور کها ۲۸ و ۲۷ نانومتر بدست آمد. بنابراین حضور یونهای Dy و Gd در نانوذرات La2(WO4) تاثیر قابل توجهی در الگوی XRD نداشته است. به هر حال، حضور یون-های آلاینده در نمونهها، سبب افزایش شدت قلههای XRD شده است، که نشان دهنده بهبود ساختار بلوری نانوذرات می-باشد.



شكل ٣ الكوى XRD نانوذرات: الف) La₂(WO₄)₃: Dd ، ب) Gd ، با La₂(WO₄)₃ ب



شكل ۴ طيف EDS نانوذرات: الف) La₂(WO₄)₃: Dy ب) Cd بيف EDS شكل ۴ طيف

تصاویر FE-SEM نانوذرات La₂(WO₄)3: .La₂(WO₄)3: FE-SEM و Dy و Dy در شکل ۵ نشان داده شده است. مطالعه این تصاویر نشان میدهدکه ریختار نمونهها تقریبا یکسان و میلهای شکل و چسبیده به هم هستند. به هر حال، حضور یونهای آلاینده سبب تغییر در اندازه ذرات شده است. یونهای Dy سبب کوچکتر شدن اندازه ذرات و کلوخگی کمتر ذرات شده است، که این میتواند به علت کوچکتر بودن شعاع یونی yD در مقایسه با یونهای La باشد. چنانچه مشاهده می-شود، یونهای Dd سبب کلوخگی بیشتر ذرات شده است. شکل ۶، تصویر GM سبب کلوخگی بیشتر ذرات شده است. میدهد که میلهای شکل بودن نانوذرات با طول تقریبی ۱۰۰ نانومتر و قطر تقریبی ۴۰–۵۰ نانومتر را تایید میکند.

ویژگیهای نوری

از آنجا که هدف ما در این مقاله، شناسایی نانوذراتی است که بتوانند نور فرابنفش را جذب کنند، بدین منظور به بررسی طیف جذبی نانوبلورهای La₂(WO4)₃ میپردازیم. شکل ۷ الف ملیف جذبی نمونه خالص را نشان میدهد. همان طور که مشاهده میشود، نانوذرات La₂(WO4)₄ طیف جذب گسترده-مشاهده میشود، نانوذرات La₂(WO4)₁ طیف جذب گسترده-ای در ناحیه فرابنفش دارد و بیشینهی جذب در طول موج ۲۶۴ نانومتر قرار می گیرد که به گذار انتقال بار در ⁻²(WO4) که این نمونه در ناحیه مرئی جذب بسیار کمی دارد و هیچ قله-ای مبنی بر جذب قوی در ناحیه مرئی مشاهده نمیشود. بنابراین، این ماده میتواند کزینه مناسبی به عنوان فیلتر نور فرابنفش باشد. از آنجا که جذب نور به شبکه میزبان مربوط میشود، این بررسی فقط برای نمونه خالص انجام شد [۵۰]

گاف نواری نوری نانوذرات بر اساس طیف جذب UV-Vis آنها تعیین می شود. مقدار گاف نواری مستقیم نمونه با استفاده از رابطه تاوک:

$$\alpha hv = \beta (hv - E_g)^{1/2} \tag{(7)}$$

و رسم نمودار ² (*αhv*) نسبت به *hv* و محاسبه شیب نمودار بدست آمد [۵۱]. شکل ۲ ب نشان میدهد که مقدار گاف نواری برای نانوذرات La₂(WO4) برابر با ۲/۷۵ eV است.

طیفسنجی نورتابی به منظور مشخصهیابی ویژگیهای نوری اهمیت دارد. طیف PL یک ماده توانایی آن ماده را فوتونهای گسیل شده نشان میدهد و به منظور بررسی فرایند DC استفاده می شود. تنگستات ها به عنوان مواد نورتاب خود فعال در نظر گرفته می شوند که در آن گروه شبکهی ⁻²(WO4) به عنوان مركز نورتابي عمل ميكند [۵۳، ۵۳]. شكل ۸ طيف PL نانوذرات La₂(WO₄)₃ بازپخت شده در دماهای ۵۰۰، ۶۰۰، ۷۰۰ و ۹۰۰ درجه، تحریک شده با انرژی برانگیختگی با طول موج ۲۶۰ نانومتر را نشان میدهد. همان طور که مشاهده می شود، طیف نشر این نمونه ها در ناحیه ی گسترده ای بین طول موجهای ۳۶۰ تا ۴۹۰ نانومتر قرار گرفته است و بیشینه نشر آنها در طول موجهای مرئی ۴۱۸ و ۴۸۰ نانومتر است. این ویژگی گستردگی طیف نشری به دلیل انتقال بار اکسیژن به تنگستن در گروه ⁻²(WO4) است. ملاحظه می شود که تغییر در دمای بازپخت سبب تغییر در شدت تابشی گسیلی میشود و بهینه شدت تابش گسیلی در دمای بازپخت ۶۰۰ درجه می-باشد، که به علت کوچکتر بودن اندازه بلورکها و کم شدن نقایص بلوری در این دماست.



شكل ۵ تصاوير FE-SEM نانوذرات: الف) دلماري (WO4)3: Dy (ب La2(WO4)3: Gd (پ La2(WO4)3: Dy ، ب) المكل ۵



شكل ۶ تصوير TEM نانوذرات La₂(WO₄)₃: Dy شكل ۲



hv شکل ۲ الف) طیف جذبی نانوذرات $La_2(WO_4)_3$ ب) نمودار ($ahv)^2$ نسبت به hv



شکل ۸ طیف نورتابی نانوذرات La₂(WO₄)₃ بازپخت شده در دماهای مختلف.

اثر حضور و تغییر غلظت یونهای لانتانید Dy و Gd بر طيف نورتابى نانوذرات La₂(WO₄)₃ بررسى شد. طيف PL تحریک شده با طول موج ۲۶۰ نانومتر در شکل ۹ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، در حضور یون های Dy محل بیشینهی نشر تغییر محسوسی ندارد و فقط بیشینه-ی نشر دوم اندکی به طول موج ۴۷۵ نانومتر جابجا می شود، که این به علت خود فعال بودن تنگستاتها میباشد. نتایج نشان میدهد که حضور یونهای Dy بر شدت طیف PL تاثیر می-گذارد و سبب افزایش شدت نشر در محدودهی طول موجهای ۴۶۰-۵۰۰ نانومتر می شود و که این به علت افزایش گذارهای انتقال بار در ترازهای انرژی یونهای Dy میباشد. بیشترین شدت نشر در این ناحیه در غلظت ۰٬۰۳ mmol اتفاق می افتد. شكل ۱۰ طيف نورتابي نانوذرات La_{2-x}(WO₄)₃: Gd_x نانوذرات x = ۰ ، ۰٫۰۵ ، ۰٫۰۵ ، ۰٫۰۹)، تحریک شده با طول موج ۲۶۰ نانومتر را نشان میدهد. نتایج نشان میدهد که مکان قله-های گسیلی نسبت به نمونه خالص جابجا نشده است و وجود یونهای Gd فقط سبب تغییر شدت نشر شده است و بهترین شدت نشر در غلظت ۰٬۰۹ mmol اتفاق می افتد.

به هر حال، در مقادیر بسیار کم یونهای آلاینده شدت نشر قابل توجه نیست، زیرا جانشینی یونهای مهمان در شبکه میزبان به خوبی اتفاق نمیافتد. از سوی دیگر، در مقادیر زیاد آلاینده مجددا شدت نشر کاهش مییابد که این نیز به علت پر

شدن مکانهای نشر (quenching sites) میباشد [۴۶]. بنابراین، در یک غلظت خاص از هر آلاینده بهینه شدت نشر ایجاد خواهد شد.

كارائى فوتوولتايى سلولهاى خورشيدى رنگدانهاى

به منظور بررسی تاثیر ماده DC بر سلولهای خورشیدی رنگدانهای، نانوذرات Dy_{0.03}: Dy_{0.03} بازپخت شده در دمای ۶۰۰ درجه، به دو روش استفاده شد.

روش اول

در این روش، نانوذرات به عنوان ناخالصی در محلول الکتروفورز با درصدهای مولی مختلف اضافه شد و در لایههای اولیه الکترود کار سلول قرار گرفت. برای ساخت این نوع سلولها دو محلول درست میشود، یک محلول حاوی الکترولیت معمول TiO₂ و محلول دیگر هم شبیه به آن با این تفاوت که به میزان مولی مورد نظر (جدول ۱)، نانوذرات Ty (WO4) جایگزین ذرات TiO₂ میشود و به نوعی یک ناخالصی به حساب میآید. دلیل استفاده درصدهای مولی کم از این ماده در لایه اولیه سلول خورشیدی رنگدانهای که به روش الکتروفورز ساختهشده است، ضخامت کم این لایه و نزدیکی آن به سطح انجام گیرد و موجب افزایش طول عمر سلول گردد. از طرف دیگر، پس از جذب نور فرابنفش آن را به نور مرئی تبدیل می-کنند. ماده CD احتمال فرار فوتونهای تولیدشده از سطح

سلول را کاهش میدهد و این فوتونها مجددا جذب رنگدانه شده و تعداد حاملهای انرژی افزایش یافته و در نتیجه انتظار

مىرود بازده سلول افزايش نسبى داشته باشد.



شكل ۹ طيف نورتابى نانوذرات La_{2-x}(WO4)3: Dy_x با غلظتهاى مختلف آلاينده (بر حسب ميلى مول).



شکل ۱۰ طیف نورتابی نانوذرات Gd_x :Gd_x با غلظتهای مختلف Gd (بر حسب میلی مول).

	غلظت ماده DC (درصد مولی)	J _{sc} (mA/cm ²)	$V_{oc}\left(v ight)$	FF	η (%)
نمونه استاندارد (S)		٩,٩	۸ , •	۶۳,	۴,٩٨
نمونه ۱	• ، • ١	۵٫۷	<i>۴</i> ۹,	۰٬۵۶	۲
نمونه ۲	۰,۰۳	۵٫۶	۸ , •	• , v	۳٫۱۳
نمونه ۳	۰, • ۵	۵٫۴	۰ _/ ۸	۰ <i>٫</i> ۶۹	٣
نمونه ۴	۰,۱	۴٫۱	۰ _/ ۸	• ,94	۲٫+۹

جدول ۱ مشخصههای فوتوولتایی سلولهای خورشیدی رنگدانهای به همراه ماده DC درون سلول.

منحنی چگالی جریان-ولتاژ سلولهای خورشیدی رنگدانه-ای به همراه ماده DC با غلظتهای مختلف در مقایسه با سلولهای خورشیدی رنگدانهای استاندارد در شکل ۱۱ نشان داده شده است و نتایج رفتار فوتوولتایی در جدول ۱ خلاصه شده است. سلولهای خورشیدی رنگدانهای استاندارد چگالی $V(V_{oc})$ جریان مدار کوتاه (۹٫۹ mA.cm⁻² ($J_{sc})$ ولتاژ مدار باز ۰٬۸ فاکتور یرشدگی (FF) ۰٬۶۳ و بازده انرژی (η) ۴٬۹۸ درصد دارد. همان طور که در جدول مشاهده می شود استفاده از ماده DC در داخل سلولهای خورشیدی رنگدانهای باعث كاهش كارائي فوتوولتايي مي شود. علت اين كاهش بازده را مى توان جايگزينى بيشازحد نانوذرات La₂(WO₄)₃: Dy به-جای ذرات TiO₂ دانست، زیرا جرم مولی نانوذرات La₂(WO₄)₃: Dy زياد بوده و حتى با توجه به استفاده از درصدهای مولی کم از این ماده، بیش از حد جایگزین TiO₂ شده است که در نتیجه باعث کاهش جذب رنگدانه و افزایش احتمال بازتركيب حاملهاى بار شده است. بنابراين اين روش نتیجهی مطلوبی در جهت افزایش بازده سلول خورشیدی رنگدانهای ارائه نمیدهد.

روش دوم

متداول ترین راه کاربرد ماده DC در سلول خورشیدی، استفاده از آن بر سطح خارجی الکترود کار سلول است، که در این

صورت تمام شار فوتونهای فرودی از خورشید ابتدا به این ماده تابیده می شوند و سپس وارد سلول می شوند، که این موجب افزایش کارایی خواهد شد. به این منظور، محلولی از نانوذرات La₂(WO₄)₃: Dy با غلظتهای ۱۰٫۱ M و ۲٫۳ M در اتانول تهیه شد و فیلمی نازک و یکنواخت با روش لایهنشانی چرخشی بر روی سطح خارجی سلول خورشیدی لایهنشانی شد. شکل ۱۲، منحنی چگالی جریان-ولتاژ سلول های خورشیدی رنگدانه-ای به همراه ماده DC بر سطح خارجی سلول در مقایسه با سلولهای خورشیدی رنگدانهای استاندارد را نشان میدهد. نتایج رفتار فوتوولتایی در جدول ۲ خلاصه شده است. سلول-های خورشیدی رنگدانهای به همراه ماده DC با غلظت M ۰٬۰۱ دارای چگالی جریان مدار کوتاه mA.cm⁻² ولتاژ مدار باز V ۲/۸۲، فاکتور پرشدگی ۵۸/۰ و بازده انرژی ۵/۵۱ درصد است. همان طور که مشاهده می شود، حضور ماده DC بر روی سلول خورشیدی سبب افزایش بازده شده است. در این نمونه، چگالی جریان مدار کوتاه نسبت به نمونه استاندارد ۱۷ درصد افزایش یافته، که این به علت نور مرئی گسیل شده از ماده DC و جذب مجدد توسط رنگدانه است. این افزایش در چگای جریان ، سبب افزایش بازده به میزان ۲۰٫۶ درصد شده است.



شکل ۱۱ منحنی چگالی جریان-ولتاژ سلولهای خورشیدی رنگدانهای به همراه ماده DC درون سلول.



شکل ۱۲ منحنی چگالی جریان-ولتاژ سلولهای خورشیدی رنگدانهای به همراه ماده DC در خارج سلول.

	غلظت ماده DC (مولار)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (v)	FF	η (%)
نمونه استاندارد (S)		٩,٩	۸ , •	۶۳,	۴,٩٨
نمونه ۵	• / •)	۱۱٫۶	۲۸٫۰	۰ ,۵۸	۵٬۵۱
نمونه ۶	۳. ا	۱۰٫۱	۰ _/ ۸	• ,84	۵٬۱۲

جدول ۲ مشخصههای فوتوولتایی سلولهای خورشیدی رنگدانهای به همراه ماده DC در خارج سلول.

بنابراین، استفاده از ماده DC بر سطح خارجی سلول، نه تنها اجازه ورود نور فرابنفش را به داخل سلول نمیدهد و موجب افزایش طول عمر سلول خواهد شد، بلکه سبب افزایش بازده می شود.

برداشت

به طور خلاصه، نانوذرات La₂(WO₄)₃ به صورت خالص و آلاییده با یونهای لانتانید Dy و Gd با غلظتهای مختلف، به روش گرمابی ساخته شده و در دماهای مختلف بازپخت شدند.در این پژوهش، ویژگیهای ساختاری و نوری این نانوذرات بررسی شد. بررسی ریختار نمونهها نشان داد که حضور یونهای Dy سبب کوچکتر شدن اندازه و کلوخگی کمتر ذرات، در مقایسه با یونهای Gd، می شود. نتایج طیف سنجیهای UV-Vis و PL نشان داد که این نانوذرات می-توانند به عنوان ماده مبدل بسامدهای پایین عمل کرده و نور

فرابنفش را جذب و نور مرئی را گسیل کنند. نتایج PL نشان داد که یونهای Dy و Gd سبب افزایش شدت طیف گسیلی میشوند. البته، یونهای Dy، در مقایسه با Gd، سبب افزایش بیشتر گسیل در طول موج ۴۶۰–۵۰۰ نانومتر میشوند، که در گستره جذب رنگدانه سلول خورشیدی رنگدانهای قرار دارد و میتواند جذب سلول خورشیدی رنگدانهای را افزایش دهد. سرانجام، Dy (WO4)3: Dy به عنوان ماده مبدل بسامد درون داخل و روی سطح سلول خورشیدی رنگدانهای استفاده شد. نتایج فوتوولتایی نشان داد که حضور لایهای نازک از نانوذرات La₂(WO4)3: Dy نتایج فرتوولتایی بر روی سلول خورشیدی سبب افزایش ۱۷ درصدی چگالی جریان و ۱۰٫۶ درصدی بازده نسبت به نمونه استاندارد میشود.

قدردانى

نویسندگان از حمایتهای مالی و امکانات آزمایشگاهی دانشگاه

properties of metallic and natural dye based dye sensitized solar cells", Physica B: Condensed Matter, 602 (2021) 412567.

[10] Mallikarjun A., Siva Kumar J., Sreekanth T., Sangeetha M., Mettu M.R., Espenti C.S., Jaipal Reddy M., "Facile fabrication of NiO doped PVDF-co-HFP/Mg (ClO₄)₂ polymer composite membrane as a counter electrode in low-cost dyesensitized solar cells", Polymer-Plastics Technology and Materials, 62 (2023) 145-161.

[11] Sen A., Putra M.H., Biswas A.K., Behera A.K., Groβ A., "Insight on the choice of sensitizers dyes for dye sensitized solar cells: A review", Dyes and Pigments, DOI (2023) 111087.

[12] Grobelny A., Shen Z., Eickemeyer F.T., Antariksa N.F., Zapotoczny S., Zakeeruddin S.M., Grätzel M., "A Molecularly Tailored Photosensitizer with an Efficiency of 13.2% for Dye-Sensitized Solar Cells", Advanced Materials, 35 (2023) 2207785.

[13] Mejica G.F.C., Unpaprom Y., Ramaraj R., "Fabrication and performance evaluation of dyesensitized solar cell integrated with natural dye from Strobilanthes cusia under different counterelectrode materials", Applied Nanoscience, 13 (2023) 1073-1083.

[14] Yadav V., Chaudhary S., Negi C.M.S., Gupta S.K., *"Textile dyes as photo-sensitizer in the dye sensitized solar cells"*, Optical Materials, 109 (2020) 110306.

[15] Oviedo A.M., Thi. H.T., Van Q.C., Nguyen H.H., "*Physicochemical properties of Fe-doped TiO*₂ and the application in Dye-sensitized solar cells", Optical Materials, 137 (2023) 113587.

[16] Chen X., Huang Y., Chen Z., "Potential evaluation of an annular thermoelectric cooler driven by a dye-sensitized solar cell", Solar Energy, 258 (2023) 351-360.

[17] de Haro J.C., Tatsi E., Fagiolari L., Bonomo M., Barolo C., Turri S., Bella F., Griffini G., *"Lignin-based polymer electrolyte membranes for sustainable aqueous dye-sensitized solar cells"*, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 9 (2021) 8550-8560.

کاشان برای انجام این پژوهش و همچنین از داوران محترم و مسئولین مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران جهت هرچه پربارتر شدن مقاله، کمال تشکر را دارند.

مراجع

[1] Shamoon A., Haleem A., Bahl S., Javaid S., Garg S.B., "*Role of energy technologies in response to climate change*", Materials Today: Proceedings, 62 (2022) 63-69.

[2] Singh S., "Energy Crisis and Climate Change: Global Concerns and Their Solutions", Energy : Crises, Challenges and Solutions, DOI (2021) 1-17.

[3] Kalair A., Abas N., Saleem M.S., Kalair A.R., Khan N., "Role of energy storage systems in energy transition from fossil fuels to renewables", Energy Storage, 3 (2021) e135.

[4] Mukhopadhyay S., "Solar energy and gasification of MSW: two promising green energy options, Green Energy Systems", Elsevier, 2023, pp. 93-125.

[5] Agrawal S., Soni R., "Renewable energy: Sources, importance and prospects for sustainable future", Energy: Crises, Challenges and Solutions, DOI (2021) 131-150.

[6] Dixit R., "Solar technologies and their implementations: A review, Materials Today: Proceedings", 28 (2020) 2137-2148.

[7] Mahalingam S., Manap A., Omar A., Low F.W., Afandi N., Chia C.H., Abd Rahim N., *"Functionalized graphene quantum dots for dye-sensitized solar cell: Key challenges, recent developments and future prospects"*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 144 (2021) 110999.

[8] Devadiga D., Selvakumar M., Shetty P., Santosh M., "Recent progress in dye sensitized solar cell materials and photo-supercapacitors: A review", Journal of Power Sources, 493 (2021) 229698.

[9] Faraz S.M., Mazhar M., Shah W., Noor H., Awan Z.H., Sayyad M.H., "Comparative study of impedance spectroscopy and photovoltaic photothermal catalysis", Nanoscale, 15 (2023) 2455-2469.

[27] E. N., F. M., C. Z., "Study of structural, optical, and sensory ethanol properties of tin oxide nanoparticles synthesized by microwave method", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy, 29 (2021) 677-688.

[28] Singh S., Diwakar A.K., Kashyap P., Verma A., "Synthesis, Characterization & Luminescence Properties of Rare Earth Nano Phosphors Doped Eu &Gd", Journal of Optoelectronics Laser, 41 (2022) 238-242.

[29] Natarajan D., Z. Ye, L. Wang, L. Ge, J.L. Pathak, "Rare earth smart nanomaterials for bone tissue engineering and implantology: Advances, challenges, and prospects", Bioengineering & Translational Medicine, 7 (2022 (e10262.

[30] Gao F., Wu G., Zhou H., Bao D., "Strong upconversion luminescence properties of Yb^{3+} and Er^{3+} codoped Bi_4Ti3O_{12} ferroelectric thin films", Journal of Applied Physics, 106 (2009).

[31] Sundaresan P., Gnanaprakasam P., Chen S.-M., Mangalaraja R.V., Lei W., Hao Q., "Simple sonochemical synthesis of lanthanum tungstate $(La_2(WO_4)_3)$ nanoparticles as an enhanced electrocatalyst for the selective electrochemical determination of anti-scald-inhibitor diphenylamine", Ultrasonics Sonochemistry, 58 (2019) 104647.

[32] Mani S., Vediyappan V., Chen, S.-M. Madhu R., Pitchaimani V., Chang J.-Y., Liu S.-B., "Hydrothermal synthesis of NiWO₄ crystals for high performance non-enzymatic glucose biosensors", Scientific reports, 6 (2016) 24128.

[33] Sobhani-Nasab A., Naderi H., Rahimi-Nasrabadi M., Ganjali M.R., "Evaluation of supercapacitive behavior of samarium tungstate nanoparticles synthesized via sonochemical method", Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 28 (2017) 8588-8595.

[34] Shi X., Wang Z., Takei T., Wang X., Zhu Q., Li X., Kim B.-N., Sun X., Li J.-G., "Selective crystallization of four tungstates ($La_2W_3O_{12}$, $La_2W_2O_9$, $La_{14}W_8O_{45}$, and $La_6W_2O_{15}$) via hydrothermal reaction and comparative study of [18] Kokkonen M., Talebi P., Zhou J., Asgari S., Soomro S.A., Elsehrawy S.A., Halme J., Ahmad S., Hagfeldt A., Hashmi S.G., "Advanced research trends in dye-sensitized solar cells", Journal of Materials Chemistry A, 9 (2021) 10527-10545.

[19] Day J., Senthilarasu S., Mallick T.K., "Improving spectral modification for applications in solar cells: A review", Renewable Energy, 132 (2019) 186-205.

[20] Strümpel C., McCann M., Beaucarne G., Arkhipov V., Slaoui A., Švrček V., Del Cañizo C., Tobias I., "Modifying the solar spectrum to enhance silicon solar cell efficiency—An overview of available materials", Solar energy materials and solar cells, 91 (2007) 238-249.

[21] Chen C., Zheng S., Song H., "Photon management to reduce energy loss in perovskite solar cells", Chemical Society Reviews, 50 (2021) 7250-7329.

[22] Rajeswari R., Islavath N., Raghavender M., Giribabu L., "Recent progress and emerging applications of rare earth doped phosphor materials for dye-sensitized and perovskite solar cells: a review", The Chemical Record, 20 (2020) 65-88.

[23] Teymourinia H., Salavati-Niasari M., Amiri O., Farangi M., "Facile synthesis of graphene quantum dots from corn powder and their application as down conversion effect in quantum dot-dye-sensitized solar cell", Journal of Molecular Liquids, 251 (2018) 267-272.

[24] Shen L., Chen B., Pun E., Lin H., "Sm-doped alkaline earth borate glasses as $UV \rightarrow visible$ photon conversion layer for solar cells", Journal of Luminescence, 160 (2015) 138-144.

[25] Kim J., Lee J., Lee J.M., Facchetti A., Marks T.J., Park S.K., *"Recent Advances in Low-Dimensional Nanomaterials for Photodetectors"*, Small Methods, DOI (2023) 2300246.

[26] Qu J., Li S., Zhong B., Deng B., Shu Y., Cai Y., Hu J., Li C.M., *"Two-dimensional nanomaterials: synthesis and applications in*

analysis of photoluminescence behavior", Journal of Luminescence, 254 (2023) 119510.)

[43] Karthikeyan D., Vijayakumar K., Suhasini P., Dhanusha A., Girisun T.S., "*Third-order nonlinear optical responses of* Cr^{3+} *ions on* $La_2(WO_4)_3$ *nanoparticles for optical limiting applications*", Journal of Photochemistry and Photobiology A :

Chemistry, 436 (2023) 114377.

[44] Kuriakose S., Hitha H., Jose A., John M., Varghese T., "Studies on the effect of Tb doping on the structural and optical properties of La₂(WO₄)₃ nanoparticles", Materials Today: Proceedings, DOI(2023).

[45] Zahedifar M., Chamanzadeh Z., Madani M., Moradi M., Sharifpour N., "Synthesis and characterization of GdVO₄: Dy³⁺ nanosheets as down converter: application in dye-sensitized solar cells", Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 27 (2016) 4447-4456.

[46] Zahedifar M., Chamanzadeh Z., Mashkani S.H., "Synthesis of LaVO₄: Dy^{3+} luminescent nanostructure and optimization of its performance as down-converter in dye-sensitized solar cells", Journal of luminescence, 135 (2013) 66-73.

[47] Motevalizadeh L., Sepahvand F., "Investigation of the effect of annealing temperature on lattice micro strains of SnO₂ nano particles prepared by sol-gel method, Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy", 24 (2016) 493-502.

[48] Grobelna B., Szabelski M., Kledzik K., Kłonkowski A.M., "Luminescent properties of Sm

(III) ions in $Ln_2(WO_4)_3$ entrapped in silica *xerogel*", Journal of non-crystalline solids, 353 (2007) 2861-2866.

[49] George T., Joseph S., Sunny A.T., Mathew S., "Fascinating morphologies of lead tungstate nanostructures by chimie douce approach", Journal of Nanoparticle Research, 10 (2008) 567-575.

[50] Ronda C., "*Phosphors for lamps and displays: an applicational view*", Journal of Alloys and Compounds, 225 (1995) 534-538.

*Eu*³⁺ *luminescence*", Inorganic Chemistry, 57 (2018) 6632-6640.

[35] Demiaï A., Derbal M., Guerbous L., Rekik B., "Structure, optical and photoluminescence properties of $LiGd_{1-}$ $_xEr_x$ (WO₄)₂ green luminescence phosphor", Optical Materials, 65 (2017) 137-141.

[36] Kaczmarek A.M., Van Deun R., "Rare earth tungstate and molybdate compounds-from 0D to 3D architectures", Chemical Society Reviews, 42 (2013) 8835-8848.

[37] Huang S., Zhang X., Wang L., Bai L., Xu J., Li C., Yang P., "Controllable synthesis and tunable luminescence properties of Y_2 (WO₄)₃: $Ln^{3+}(Ln = Eu, Yb/Er, Yb/Tm and Yb/Ho)$ 3D hierarchical architectures", Dalton transactions, 41 (2012) 5634-5642.

[38] Schustereit T., Schleid T., Hartenbach I., "Syntheses and crystal structures of the rare-earth metal (III) bromide ortho-oxidotungstates (VI) with the formula REBr $[WO_4](RE=Y, Gd-Yb)$ ", Solid State Sciences, 48 (2015) 218-224.

[39] Burcham L.J., Wachs I.E., "Vibrational analysis of the two non-equivalent, tetrahedral tungstate (WO₄) units in $Ce_2(WO_4)_3$ and $La_2(WO_4)_3$ ", Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 54 (1998) 1355-1368.

[40] Rahimi-Nasrabadi M., Pourmortazavi S.M., Aghazadeh M., Ganjali M.R., Karimi M.S., Norouzi P., "Synthesis of nano-structured lanthanum tungstates photocatalysts", Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 28 (2017) 7600-7608.

[41] Kuriakose S., Hitha H., Jose A., John M., Varghese Т., "Structural and optical characterization oflanthanum tungstate nanoparticles synthesized by chemical precipitation route and their photocatalytic activity", Optical Materials, 99 (2020) 109571.

[42] Baby B., Thomas S., Krishnapriya T., Jose J., Biju P., Joseph C., "Optimized microwave assisted synthesis of $La_2(WO_4)_3$: Tb^{3+} phosphors and annihilation spectroscopic studies", RSC advances, 6 (2016) 3792-3805.

[53] Ding B., Han C., Zheng L., Zhang J., Wang R., Tang Z., "Tuning oxygen vacancy photoluminescence in monoclinic Y₂WO₆ by selectively occupying yttrium sites using lanthanum", Scientific Reports, 5 (2015) 9443.

[51] Ghaleghafi E., "Fabrication, characterization and investigation of gas sensing properties of MoO_3 thin films", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy, 27 (2019) 475-486.

[52] Gupta S.K., Sudarshan K., Ghosh P., Sanyal K., Srivastava A., Arya A., Pujari P., Kadam R., "Luminescence of undoped and Eu^{3+} doped nanocrystalline SrWO₄ scheelite: time resolved fluorescence complimented by DFT and positron