

ẢNH HƯỞNG CỦA MỘT SỐ YẾU TỐ CÔNG NGHỆ LÊN TÍNH CHẤT QUANG CỦA TINH THỂ NANO CuInS_2

Nguyễn Thị Minh Thủy^{1,2}, Trần Thị Kim Chi¹, Nguyễn Quang Liêm¹

¹Viện Khoa học vật liệu, Viện HLKHCNVN, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

²Trường ĐHSP Thái Nguyên, Lương Ngọc Quyến, Thái Nguyên

*Email: thuy.dhsp@yahoo.com

Đến Toà soạn: 21/8/2013; Chấp nhận đăng: 10/12/2013

TÓM TẮT

Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu chế tạo tinh thể nano CuInS_2 (CIS) bằng phương pháp gia nhiệt, tạo phản ứng hình thành và phát triển tinh thể ở nhiệt độ cao trong dung môi diesel. Ảnh hưởng của các thông số công nghệ như nhiệt độ và thời gian phát triển tinh thể, tỉ lệ Cu:In trong các tiền chất lên tính chất quang (hấp thụ và huỳnh quang) của tinh thể nano CIS, đã được nghiên cứu một cách có hệ thống. Cụ thể, đã khảo sát chất lượng tinh thể hình thành và phát triển trong khoảng $200\text{ }^\circ\text{C} \div 230\text{ }^\circ\text{C}$, thời gian 15 phút và tỉ lệ Cu:In trong khoảng $0.5:1 \div 1.5:1$. Từ các tính chất phổ hấp thụ và huỳnh quang, có thể thấy nhiệt độ chế tạo mẫu trong diesel tốt nhất là $210\text{ }^\circ\text{C}$. Chất lượng của các tinh thể nano CIS tốt hơn khi bổ sung một lượng nhỏ Zn (<10 %) trong thành phần của tiền chất thể hiện ở bờ hấp thụ exciton rõ ràng hơn.

Từ khóa: nano tinh thể, CuInS_2 , tính chất quang.

1. MỞ ĐẦU

Vật liệu bán dẫn hợp chất 3 nguyên tố CIS có cấu trúc mạng tinh thể lập phương zinc-blende giống như ZnS nhưng có sự thay thế lần lượt Cu và In vào vị trí của Zn. Tinh thể CIS có vùng cấm thẳng, năng lượng vùng cấm $\sim 1,5\text{ eV}$, được quan tâm nghiên cứu chế tạo dạng màng mỏng để ứng dụng làm pin mặt trời (do CIS bền vững đối với các tia vũ trụ, nên được ứng dụng đặc biệt trong các hệ thống thiết bị đặt trong vũ trụ). Một số kết quả nghiên cứu gần đây trên hệ vật liệu CIS cấu trúc nano cho thấy, ngoài ứng dụng làm vật liệu biến đổi quang - điện trong pin mặt trời, nó còn có triển vọng làm vật liệu phát quang trong vùng phổ vàng cam - đỏ với hiệu suất huỳnh quang cao. Một số nhóm nghiên cứu trên thế giới đã rất thành công trong việc chế tạo chấm lượng tử CIS trong các dung môi hữu cơ có nhiệt độ sôi cao (ví dụ như trioctylphosphine oxide (TOPO) [1], Octadecane (ODE) [4 - 8],...) và đã triển khai ứng dụng chúng trong đánh dấu huỳnh quang các tế bào gây ung thư [4, 5]. Năm 1999, Malik đã công bố những kết quả đầu tiên về việc nghiên cứu huỳnh quang của tinh thể nano CuInS_2 chế tạo trong TOPO [1]. Sau đó, nhóm Castro đã công bố kết quả chế tạo CIS và CuInSe_2 bằng cách phân hủy từ đơn nguồn tiền chất cơ kim [2]; Nakamura đã thành công trong việc pha tạp Zn vào CIS [3].

Năm 2010, Reiss đã công bố những kết quả chế tạo tinh thể nano CIS/ZnS trong dung môi ODE bằng phương pháp gia nhiệt, phát huỳnh quang hiệu suất cao đến 60 %, được sử dụng để thử nghiệm đánh dấu huỳnh quang trong cơ thể chuột sống [4, 5]. Năm 2011, nhóm Sang-Wook Kim đã chế tạo tinh thể nano CuInS₂/ZnS trong dung môi ODE bằng phương pháp phun nóng, phát huỳnh quang hiệu suất cao đến 65 % và đã giải thích chi tiết hơn sự dịch về phía sóng ngắn sau khi bọc vỏ ZnS cho chấm lượng tử CIS lõi [6]. Sử dụng phương pháp thủy nhiệt, nhóm tác giả Heesun Yang đã chế tạo được các chấm lượng tử CIS/ZnS đạt hiệu suất huỳnh quang 65 % vào năm 2011[7], 90 % vào năm 2012[8] và được ứng dụng để chế tạo đèn LED. Năm 2012, chúng tôi đã trình bày một số kết quả ban đầu về chế tạo tinh thể nano CIS trong dung môi diesel [9]. Diesel là dung môi hữu cơ có nhiệt độ sôi ~ 220 °C nên rất thuận tiện cho việc chế tạo các vật liệu ở gần nhiệt độ đó, vì động học phản ứng mạnh mẽ hơn [10]. Hơn nữa, diesel thương phẩm rất rẻ, cho phép hạ giá thành khi chế tạo tinh thể nano CIS với khối lượng lớn. Một số kết quả ban đầu cho thấy cấu trúc và tính chất hấp thụ, huỳnh quang vật liệu CIS chế tạo được có chất lượng tốt, ở nhiệt độ cao, thời gian phản ứng và phát triển tinh thể ngắn hơn, chất lượng tinh thể tốt hơn.

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày chi tiết các kết quả nghiên cứu chế tạo tinh thể nano CIS bằng phương pháp gia nhiệt tạo phản ứng hình thành và phát triển tinh thể ở nhiệt độ cao trong dung môi diesel, ảnh hưởng của các thông số công nghệ như nhiệt độ và thời gian phát triển tinh thể, tỉ lệ Cu : In trong các tiền chất lên tính chất hấp thụ và huỳnh quang của tinh thể nano CIS. Chúng tôi cũng trình bày kết quả nghiên cứu cải thiện tính chất quang của các tinh thể nano CIS bằng việc bổ sung một lượng nhỏ Zn trong thành phần của các tiền chất khi chế tạo vật liệu.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Các hóa chất được sử dụng để chế tạo tinh thể nano CIS: Copper(I)iodide (CuI, 98 %, Merck), Indium(III)acetate (In(Ac)₃, 99,99 %, Sigma–Aldrich); dodecanethiol (97 %, Merck); Oleic acid, diesel thương phẩm.

2.2. Quy trình chế tạo CIS

Tinh thể nano CIS được chế tạo bằng phương pháp gia nhiệt (heating up) để tạo phản ứng hình thành các vi tinh thể chất lượng tốt, có độ đồng nhất cao. Chúng tôi lựa chọn dung môi diesel để thay thế TOPO hoặc ODE trong chế tạo tinh thể nano CIS với ưu thế giá rẻ và do diesel có nhiệt độ sôi ~ 220 °C nên rất thuận tiện cho việc chế tạo các vật liệu nano ở gần nhiệt độ đó, do lợi dụng được động học phản ứng mạnh mẽ hơn [10].

Quy trình chế tạo được tóm tắt như sau: 0,0584 g bột Indium(III)acetate (0,2 mmol) và 0,0382 g bột Copper(I)iodide (0,2 mmol) được thêm vào hỗn hợp 254 μ l oleic acid (0,8 mmol), 2 ml dodecanethiol và 16 ml diesel trong bình cầu. Hỗn hợp trên được nâng nhanh nhiệt độ tới khoảng 210 – 230 °C với tốc độ nâng nhiệt ~200 °C/phút. Theo thời gian phản ứng, hỗn hợp dung dịch chuyển màu từ màu vàng sang màu cam, màu đỏ, đỏ đậm và cuối cùng là nâu đen. Trong quá trình thực hiện phản ứng, các mẫu (lượng khoảng 2 ml) được lấy ra với những thời gian phản ứng khác nhau, để nguội tự nhiên về nhiệt độ phòng.

Các hạt tinh thể nano CIS chế tạo được ở dạng dung dịch huyền phù (keo) (colloidal). Khi cần có thể làm sạch, kết tủa (dung dịch keo được thêm cồn bằng cách nhỏ giọt từ từ cho đến khi

thấy có kết tủa đục thì dùng bơm rửa sạch), li tâm loại bỏ chất lỏng để lấy các hạt tinh thể nano dạng bột hoặc phân tán lại thành dạng huyền phù trong toluen.

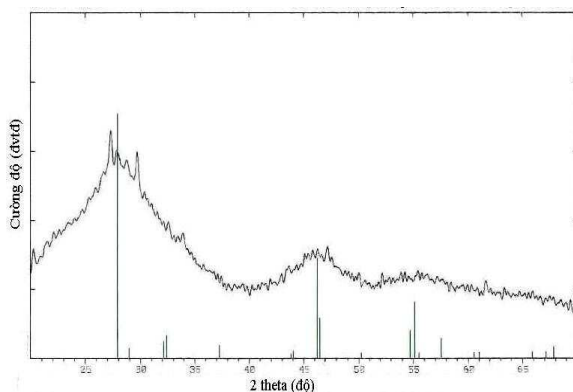
2.3. Các phương pháp nghiên cứu cấu trúc và tính chất quang

Để đánh giá ảnh hưởng của các thông số công nghệ đến chất lượng các hạt tinh thể chế tạo được, chúng tôi đã thực hiện một số khảo sát đặc trưng. Pha tinh thể của các hạt CIS được nhận dạng bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, trên máy Siemens D5000 của hãng Siemens – Cộng hòa Liên bang Đức. Kích thước của các hạt CIS được khảo sát bằng phương pháp chụp ảnh bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM, hệ đo JEOL-1010).

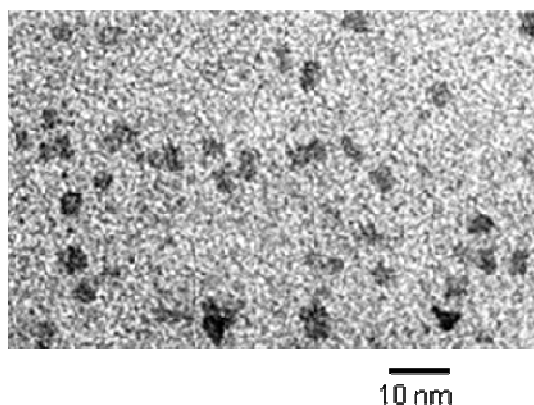
Nghiên cứu tính chất hấp thụ và huỳnh quang được thực hiện trên hệ đo huỳnh quang phân giải cao, kích thích bằng đi-ốt phát quang (LED) tử ngoại (bước sóng đỉnh phổ 370 nm), hệ đo có độ phân giải tốt nhờ máy đơn sắc iHR550, đầu thu CCD Synapse làm lạnh đến $-70\text{ }^\circ\text{C}$. Phổ hấp thụ của mẫu CIS được ghi với nguồn kích thích bằng đèn halogen công suất 100 W.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Các tinh thể nano CIS được chế tạo trong dung môi diesel, trong khoảng nhiệt độ $200 - 230\text{ }^\circ\text{C}$ với các thời gian phát triển tinh thể khác nhau từ 5 – 45 phút. Ở một nhiệt độ phản ứng xác định, thời gian phát triển tinh thể càng dài cho phép hạt tinh thể càng lớn hơn. Nói chung, các vật liệu nano CIS chế tạo được có cấu trúc tinh thể tốt. Hình 1 trình bày một giản đồ nhiễu xạ tia X điển hình của mẫu CIS chế tạo ở nhiệt độ $210\text{ }^\circ\text{C}$ trong 15 phút. Giản đồ nhiễu xạ tia X cho thấy CIS đã được hình thành với cấu trúc lập phương. Các đỉnh nhiễu xạ tại các mặt tinh thể (112), (204), (116), (312) tương ứng với các góc nhiễu xạ $2\theta = 27,8; 46,3; 54,6; 55,0$. Độ bán rộng của các vạch nhiễu xạ khá lớn, tương ứng với các hạt tinh thể CIS chế tạo được có kích thước nhỏ. Sử dụng công thức Scherrer, có thể đánh giá kích thước hạt tinh thể CIS trung bình khoảng 3,2 nm.



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của tinh thể nano CIS chế tạo tại $210\text{ }^\circ\text{C}$ trong 15 phút.

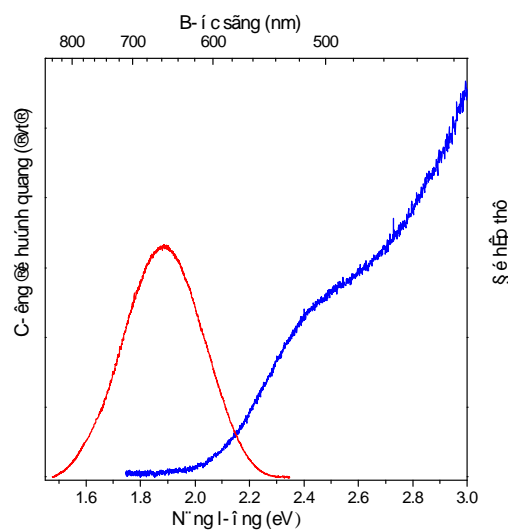


Hình 2. Ảnh TEM của tinh thể nano CIS chế tạo tại $210\text{ }^\circ\text{C}$ trong 15 phút.

Hình 2 trình bày ảnh TEM của các tinh thể nano CIS chế tạo ở $210\text{ }^\circ\text{C}$ trong 15 phút. Có thể thấy các hạt nhỏ có kích thước trong khoảng 3–5 nm, phù hợp với kết quả tính toán từ giản đồ nhiễu xạ tia X.

Kích thước và tính chất quang của các tinh thể nano CIS có thể được điều chỉnh bằng công nghệ chế tạo vật liệu, như nhiệt độ phản ứng và thời gian phát triển tinh thể, tỉ lệ Cu : In và tỉ lệ

Cu : S. Khoảng nhiệt độ phù hợp để chế tạo các nanô tinh thể CIS được xác định trong khoảng 210 – 230 °C. Ở nhiệt độ phản ứng và phát triển tinh thể 210 °C, thời gian phát triển tinh thể 5 – 45 phút, cho phép chế tạo các tinh thể nanô CIS phát huỳnh quang có đỉnh phổ tương ứng là 650 – 699 nm. Hình 3 trình bày phổ hấp thụ và phổ huỳnh quang của chấm lượng tử bán dẫn CIS chế tạo ở 210 °C, trong 15 phút. Phổ hấp thụ cho thấy có một bờ hấp thụ khá rộng, không rõ đỉnh hấp thụ exciton. Bờ vùng hấp thụ cho thấy năng lượng (2,4 eV) lớn hơn độ rộng vùng cấm của CIS bán dẫn khối (1,53 eV), thể hiện rõ hiệu ứng giam giữ lượng tử các hạt tải điện trong các tinh thể CIS. Độ bán rộng phổ huỳnh quang khá lớn, khoảng 100 nm, cùng với sự dịch đỉnh phổ huỳnh quang so với phổ hấp thụ (Stokes shift) lớn khoảng 140 nm. Những biểu hiện này cho thấy bản chất huỳnh quang của chấm lượng tử bán dẫn CIS không phải là tái hợp điện tử - lỗ trống ở trạng thái exciton. Trong các công bố, dải huỳnh quang quan sát được có bản chất là tái hợp các điện tử - lỗ trống trên các cặp sai hỏng mạng dạng donor-acceptor [4, 5, 11, 15].

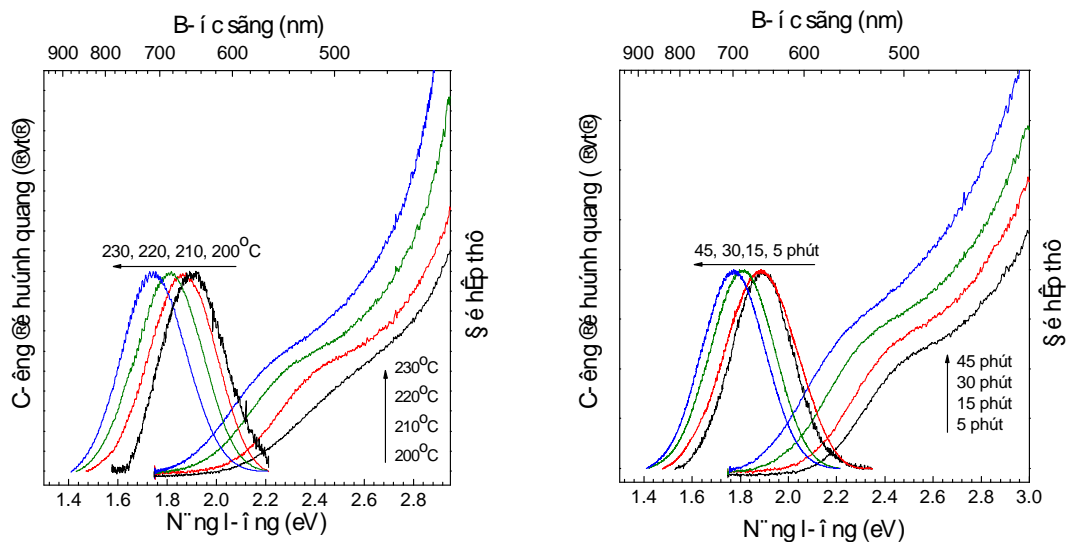


Hình 3. Phổ hấp thụ và huỳnh quang của tinh thể nanô CIS chế tạo ở nhiệt độ 210 °C trong thời gian 15 phút.

Ảnh hưởng của nhiệt độ: Khoảng nhiệt độ được lựa chọn chế tạo các tinh thể nanô CIS là 200 °C đến 230 °C (với thời gian phát triển tinh thể giống nhau là 15 phút), để khảo sát tính chất huỳnh quang phụ thuộc nhiệt độ. Kết quả chế tạo tinh thể nanô CIS theo nhiệt độ phản ứng được trình bày trên hình 4a. Phổ hấp thụ và phổ huỳnh quang cho thấy khi nhiệt độ tăng đỉnh huỳnh quang và bờ hấp thụ dịch chuyển về phía sóng dài, tương ứng với kích thước hạt vật liệu tăng. Ở nhiệt độ 200 °C, cường độ huỳnh quang còn yếu và bờ hấp thụ chưa rõ ràng. Có thể thấy nhiệt độ chỉ tăng 10 °C đã làm dịch đỉnh phổ khoảng 24 - 26 nm. Cụ thể tinh thể nanô CIS chế tạo ở 210 °C, 220 °C và 230 °C trong thời gian 15 phút cho các phổ huỳnh quang có đỉnh tương ứng ở 662 nm, 686 nm và 712 nm. Các đỉnh phổ huỳnh quang này đều ở vùng năng lượng khá lớn so với năng lượng vùng cấm của CIS tinh thể khối (1,53 eV), cho thấy sự đóng góp của năng lượng giam hãm lượng tử trong các chuyển dời phát quang. Từ tính chất phổ hấp thụ và huỳnh quang, có thể thấy nhiệt độ chế tạo mẫu tốt nhất là 210 °C. Điều này có liên quan tới việc sử dụng diesel làm dung môi phản ứng, có nhiệt độ sôi ~220 °C.

Ảnh hưởng của thời gian phát triển tinh thể: Với thời gian phát triển tinh thể ngắn hơn 15 phút, các nanô tinh thể CIS chế tạo được có kích thước nhỏ hơn, tương ứng với chuyển dời quang thể hiện trên bờ phổ hấp thụ và đỉnh phổ huỳnh quang ở bước sóng ngắn hơn (năng lượng

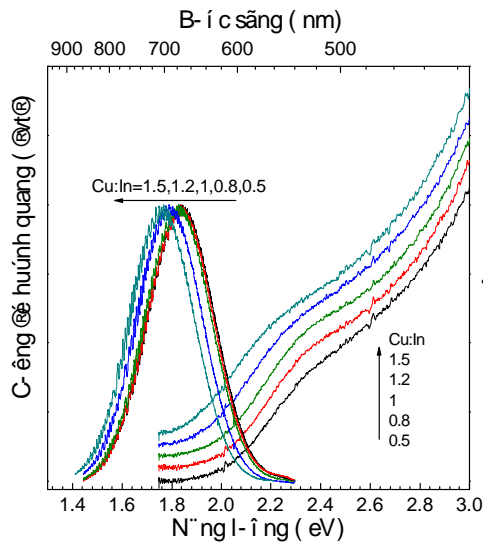
cao hơn). Hình 4b trình bày phổ hấp thụ và huỳnh quang của tinh thể nano CIS chế tạo ở nhiệt độ 210 °C với các thời gian phát triển tinh thể khác nhau trong khoảng 5 phút đến 45 phút. Có thể thấy, thời gian phát triển tinh thể ngắn tạo thành tinh thể nano có kích thước nhỏ và phân bố kích thước hẹp hơn, thể hiện bờ vùng hấp thụ exciton rõ hơn. Tuy nhiên, phổ huỳnh quang tại thời gian 5' và 15' gần như trùng nhau cho thấy trong khoảng 15 phút đầu thời gian phát triển tinh thể không ảnh hưởng nhiều lắm đến kích thước và chất lượng các nano tinh thể CIS đã chế tạo được. Khi thời gian phản ứng tăng lên, tương ứng với kích thước hạt lớn hơn, bờ hấp thụ exciton bị mở rộng và dịch về phía sóng dài và trở nên không rõ ràng. Sự mở rộng bờ hấp thụ exciton chủ yếu do phân bố kích thước bị mở rộng, do quá trình bồi lớn Ostwald (Ostwald ripening), trong đó những hạt mầm nhỏ bị tan ra trong dung môi, trở thành nguồn cung cấp nguyên liệu để phát triển các hạt lớn hơn, kết quả là có nhiều kích thước. Thực tế, cho tới nay các công bố về chế tạo và nghiên cứu tính chất quang của các tinh thể nano CIS chỉ trình bày phổ với bờ hấp thụ tương tự như các phổ trên hình 3 mà không thể hiện rõ đỉnh hấp thụ do chuyển dời exciton như trong các chấm lượng tử bán dẫn CdSe, CdTe, InP [16, 17]. Về phổ huỳnh quang, ngoài hiệu ứng thấy rõ là sự dịch đỉnh phổ về phía năng lượng thấp khi tăng thời gian phát triển tinh thể, tương ứng với kích thước hạt tăng, không thấy sự thay đổi/mở rộng phổ đáng kể. Hơn nữa, sự dịch đỉnh phổ huỳnh quang cũng ít hơn so với sự dịch bờ hấp thụ. Có thể giải thích tính chất huỳnh quang quan sát thấy là do bản chất dải huỳnh quang hình thành từ tái hợp điện tử-lỗ trống ở các trạng thái có năng lượng khá sâu từ bờ vùng cấm.



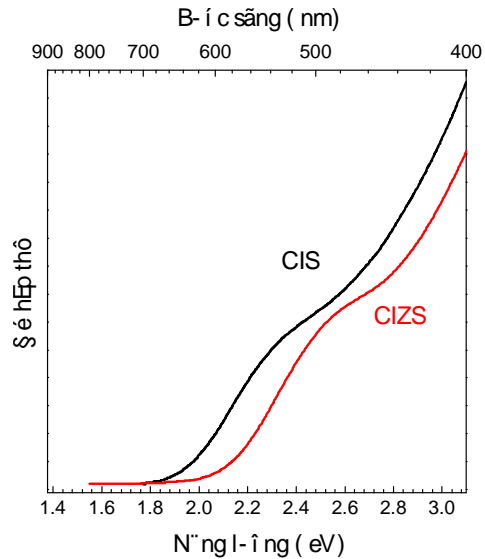
Hình 4. Phổ hấp thụ và huỳnh quang của tinh thể nano CIS chế tạo ở nhiệt độ 200 – 230 °C trong thời gian 15 phút (a), chế tạo ở nhiệt độ 210 °C theo thời gian khác nhau 5, 15, 30 và 45 phút (b).

Ảnh hưởng của tỉ lệ Cu : In: CIS là hợp chất ba nguyên tố nên sự dịch phổ hấp thụ và huỳnh quang phụ thuộc vào tỉ lệ Cu : In. Đây cũng là một cách để điều chỉnh năng lượng của chuyển dời quang, không phải bằng kích thước hạt mà bằng tỉ lệ hợp thức. Hình 5 là phổ hấp thụ và huỳnh quang của chấm lượng tử CIS chế tạo theo tỉ lệ Cu : In khác nhau. Với điều kiện chế tạo giữ nguyên không thay đổi các tỉ lệ Cu : In được khảo sát là 0,5; 0,8; 1; 1,2 và 1,5. Kết quả cho thấy khi tỉ lệ Cu/In tăng (giàu Cu) bờ hấp thụ và đỉnh huỳnh quang dịch về phía sóng dài. Có thể giải thích sự thay đổi vị trí đỉnh phổ theo xu hướng hình thành hợp kim như sau: khi nghèo Cu (tức là tỉ lệ Cu : In giảm) trong tiền chất phản ứng sẽ cho tương ứng sản phẩm giàu thành

phần In_2S_3 , làm cho năng lượng vùng cấm của hợp kim sản phẩm lớn hơn năng lượng vùng cấm của CuInS_2 nên đỉnh phổ dịch về phía sóng ngắn. Ngược lại, giàu Cu (tỉ lệ Cu : In lớn) tương ứng với giàu thành phần Cu_2S trong sản phẩm (do Cu^{1+} rất dễ kết hợp với S^{2-} tạo thành Cu_2S), làm cho năng lượng vùng cấm của hợp kim tạo thành nhỏ hơn năng lượng vùng cấm của CIS nên đỉnh phổ dịch về phía sóng dài. Một lí do có thể nữa làm cho phổ huỳnh quang của mẫu giàu Cu dịch về phía sóng dài (năng lượng thấp) là để tạo các mức acceptor sâu, tham gia trong quá trình phát huỳnh quang theo cơ chế tái hợp donor-acceptor. Do vậy, kết quả thấy được là vị trí đỉnh phổ huỳnh quang dịch về phía sóng dài theo tỉ lệ Cu tăng.



Hình 5. Phổ hấp thụ và huỳnh quang của tinh thể nanô CIS chế tạo tại 210 °C trong 15 phút theo tỉ lệ Cu : In khác nhau (các giá trị được chỉ ra trên hình).



Hình 6. Phổ hấp thụ của tinh thể nanô CIS chế tạo tại 210 °C trong 15 phút với tỉ lệ Cu : In = 1 : 1 và bổ sung Zn theo tỉ lệ Zn : CuIn = 0,1/0,9.

Ảnh hưởng của tỉ lệ Zn : CuIn: vật liệu bán dẫn hợp chất 3 nguyên tố CuInS_2 có cấu trúc mạng tinh thể lập phương zinc-blende giống như ZnSe , với sự thay thế lần lượt Cu và In vào vị trí của Zn vì vậy, bằng cách bổ sung thêm một lượng nhỏ Zn trong thành phần của tiền chất chế tạo CuInS_2 , chất lượng tinh thể của CIS được cải thiện rõ rệt. Điều này được thể hiện rõ qua phổ hấp thụ của khi CIS được chế tạo với tỉ lệ Zn : CuIn = 0,1 : 0,9 tại nhiệt độ 210 °C trong 15 phút (như chỉ ra trong hình 6). Từ hình 6 ta thấy, phổ hấp thụ của CIS khi có mặt Zn sẽ dịch về vùng phổ xanh và bờ hấp thụ exciton trở nên rõ ràng hơn khi so sánh với CIS không có Zn ở cùng điều kiện thí nghiệm. Vai trò của Zn trong việc tạo được bờ hấp thụ exciton rõ ràng hơn và nâng cao chất lượng huỳnh quang của chấm lượng tử bán dẫn lõi CIS có thể là do Zn tham gia trong thành phần của chấm lượng tử CIS đã bù trừ những sai hỏng mạng do mất cân bằng điện tích của Cu và In trong hợp thức. Như vậy, có thể hàm lượng Zn khoảng 10 % của CuIn làm tăng chất lượng tinh thể, giảm các kênh tiêu tán năng lượng của hệ điện tử - lỗ trống không cân bằng sinh ra do kích thích quang, làm tăng xác suất tái hợp huỳnh quang.

4. KẾT LUẬN

Tinh thể nanô CIS đã được chế tạo trong dung môi diesel tại nhiệt độ 200 – 230 °C với thời gian phản ứng và phát triển tinh thể khác nhau trong khoảng 5 – 45 phút, với tỉ lệ Cu:In trong khoảng 0,5 : 1 ÷ 1,5 : 1. Ở nhiệt độ cao, tốc độ phản ứng nhanh hơn làm cho thời gian phản ứng và phát triển tinh thể ngắn hơn, chất lượng tinh thể tốt hơn. Kết quả nghiên cứu tính chất quang cho thấy chất lượng tinh thể nanô chế tạo trong diesel tốt nhất là 210 °C. Ở một nhiệt độ phản ứng xác định, thời gian phát triển tinh thể càng dài cho phép hạt tinh thể càng lớn hơn và đỉnh huỳnh quang dịch chuyển về phía sóng dài. Khi tỉ lệ Cu : In tăng, bờ hấp thụ và huỳnh quang dịch về phía sóng dài, với nguyên nhân được cho là do xu hướng hình thành hợp kim giàu đồng của CIS. Chất lượng của các tinh thể nanô CIS được cải thiện rõ với một lượng nhỏ Zn (< 10 %) được bổ sung trong thành phần của tiền chất, cho thấy bờ hấp thụ exciton rõ ràng hơn và huỳnh quang với hiệu suất cao hơn.

Lời cảm ơn. Các tác giả cảm ơn Quỹ NAFOSTED (đề tài mã số 103.06-2011.53, 09 - Vật lý) đã tài trợ kinh phí nghiên cứu; Phòng thí nghiệm trọng điểm về Vật liệu và Linh kiện điện tử, Viện Khoa học vật liệu đã cho phép sử dụng trang thiết bị.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Malik M. A., O'Brien P., Revaprasadu N. - A Novel Route for the Preparation of CuSe and CuInS₂ Nanoparticles, *Adv. Mater.* **11** (1999) 1441-1443.
2. Castro S. L., Bailey S. G., Raffaele R. P., Banger K. K., Hepp A. F. - Synthesis and Characterization of Colloidal CuInS₂ Nanoparticles from a Molecular Single-Source Precursor, *J. Phys. Chem.* **B108** (2004) 12429.
3. Nakamura H., Kato W., Uehara M., Nose K., Omata T., Yao-Matsuo S. O., Miyazaki M. and Maeda H. - Tunable photoluminescence wavelength of chalcopyrite CuInS₂-Based semiconductor nanocrystals synthesized in a colloidal system, *Chem. Mater.* **18**(2006)3330
4. Li L., Daou T. J., Texier I., Tran T. K. Chi, Nguyen Q. Liem, Reiss P. -Highly Luminescent CuInS₂/ZnS core/Shell Nanocrystals:Cadmium-Free Quantum Dots for In Vivo Imaging, *Chem. Mater.* **21** (2009) 2422-2429.
5. Tran T. K. Chi, Le Q. Phuong, Nguyen Q. Liem, Li L. and Reiss P. - Time-resolved photoluminescence study of CuInS₂/ZnS nanocrystals, *Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechno.* **1** (2010) 25007.
6. Park J. and Kim S. - CuInS₂/ZnS core/shell quantum dots by cation exchange and their blue-shifted photoluminescence, *Chem. Mater.* **21** (2011) 3745.
7. Nam D., Song W. and Yang H. - Facile, air-insensitive solvothermal synthesis of emission-tunable CuInS₂/ZnS quantum dots with high quantum yields, *J. Mater. Chem.* **21** (2011) 18220–18226.
8. Song W-S. and Yang H. - Fabrication of white light-emitting diodes based on solvothermally synthesized copper indium sulfide quantum dots as color converters, *Appl. Phys. Lett.* **100** (2012) 183104.
9. Nguyen T. M. Thuy, Tran T. K. Chi, Nguyen Q. Liem - Tinh thể nano CuInS₂ chế tạo trong dung môi diesel, *Tạp chí Hóa học* **49** (2011) 706-709.

10. Liu J-H., Fan J-B., Gu Z., Cui J., Xu X-B., Liang Z-W., Luo S-L, and Zhu M-Q. - Green Chemistry for Large-Scale Synthesis of Semiconductor Quantum Dots, *Langmuir* **24** (2008) 5241-5244.
11. Rie X., Rutherford M., and Peng X. - Formation of High-Quality I-III-VI Semiconductor Nanocrystals by Tuning Relative Reactivity of Cationic Precursors, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 5691.
12. Deng D., Chen Y., Cao J., Tian J., Qian Z., Achilefu S., and Gu Y. - High-Quality CuInS₂/ZnS Quantum Dots for in vitro and in vivo Bioimaging, *Chem. Mater.* **24** (2012) 3029.
13. Shi A., Wang X., Meng X., Liu X., Li H., Zhao J. - Temperature-dependent photoluminescence of CuInS₂ quantum dots, *Journal of Luminescence* **132** (2012) 1819.
14. Booth M., Brown A. P., Evans S. D., and Critchley K. - Determining the Concentration of CuInS₂ Quantum Dots from the Size-Dependent Molar Extinction Coefficient, *Chem. Mater.* **24** (2012) 2064.
15. Chen B., Zhong H., Zhang W. , Tan Z., Li Y., Yu C., Zhai T., Bando Y., Yang S., and Zou Bi. - Highly Emissive and Color-Tunable CuInS₂ - Based Colloidal Semiconductor Nanocrystals: Off-Stoichiometry Effects and Improved Electroluminescence Performance, *Adv. Funct. Mater.* **22** (2012) 2081–2088.
16. Ung T. D. Thuy, Tran T. K. Chi , Pham T. Nga, Nguyen D. Nghia , D. D. Khang and Nguyen Q. Liem - CdTe and CdSe quantum dots: synthesis, characterizations and applications in agriculture, *Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol.* **3** (2012) 043001.
17. Ung T. D. Thuy, Pham T. Thuy, Nguyen Q. Liem, Li L., and Reiss P. - Comparative photoluminescence study of close-packed and colloidal InP/ZnS quantum dots, *Appl. Phys. Lett.* **96** (2010) 073102.

ABSTRACT

INFLUENCE OF THE SYNTHESIS CONDITIONS ON THE OPTICAL PROPERTIES OF CuInS₂ NANOCRYSTALS

Nguyen Thi Minh Thuy^{1,2,*}, Tran Thi Kim Chi¹, Nguyen Quang Liem¹

¹*Institute of Materials Science, Vietnam Academy of Science and Technology,
18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Hanoi, Vietnam*

²*Thai Nguyen University of Education, Luong Ngoc Quyen, Thai Nguyen, Vietnam*

*Email: thuy.dhsp@yahoo.com

This paper presents the results on the synthesis of CuInS₂ nanocrystals (CIS NCs) by using heating-up method, in which NCs are nucleated by chemical reaction and developed at high temperature in diesel solvent. The influence of technical parameters such as the reaction temperature, growth time, Cu:In molar ratio from the precursors on the optical properties

(absorption and photoluminescence) of CIS NCs were studied systematically. In particular, the quality of CIS NCs formed and developed in the temperature range from 200 °C to 230 °C for 15 minutes and the Cu : In ratio of 0.5 : 1 ÷ 1.5 : 1 was investigated. Based on the absorption and photoluminescence characteristics one could see that the obtained CIS NCs have the best quality by synthesizing at 210 °C in diesel. It is found that the optical property of CIS NCs is significantly improved by adding Zn ions (the amount of < 10 %) to precursors in the synthesis that show the excitonic absorption clearer.

Keywords: nanocrystals, CuInS₂, optical properties.