

FABRICATION AND STUDY OF OPTICAL PROPERTIES OF CuInS₂ AND CuInS₂/ZnS SEMICONDUCTOR QUANTUM DOTS

Nguyen Thi Minh Thuy

TNU - University of Education

ARTICLE INFO	ABSTRACT
Received: 14/12/2024	In this study, we presented the results of fabrication and optical properties of CuInS ₂ ternary quantum dots and CuInS ₂ /ZnS core/shell structures. CuInS ₂ and CuInS ₂ /ZnS quantum dots were fabricated by heating in diesel solvent. Absorption, fluorescence and time-resolved fluorescence spectra were used to study the optical properties of the fabricated samples. The results showed that the fluorescence of CuInS ₂ semiconductor quantum dots was due to electron-hole recombination in donor-acceptor pairs. For CuInS ₂ /ZnS core/shell quantum dots, the ZnS shell passivated the defects on the surface of the CuInS ₂ quantum dots, limiting the energy dissipation channels. The CuInS ₂ /ZnS core/shell quantum dots exhibited better fluorescence than the CuInS ₂ core, and the ZnS shell band was also observed in the time-resolved fluorescence spectra.
Revised: 17/02/2025	
Published: 19/02/2025	
KEYWORDS	
Quantum dots	
CuInS ₂	
Diesel	
Heating up	
Optical properties	

CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT QUANG CỦA CÁC CHẤM LƯỢNG TỬ BÁN DẪN CuInS₂ VÀ CuInS₂/ZnS

Nguyễn Thị Minh Thủy

Trường Đại học Sư phạm - ĐH Thái Nguyên

THÔNG TIN BÀI BÁO	TÓM TẮT
Ngày nhận bài: 14/12/2024	Trong nghiên cứu này, chúng tôi trình bày kết quả chế tạo và tính chất quang của chấm lượng tử ba thành phần CuInS ₂ và cấu trúc lõi/vỏ CuInS ₂ /ZnS. Các chấm lượng tử CuInS ₂ và CuInS ₂ /ZnS được chế tạo bằng phương pháp gia nhiệt trong dung môi diesel. Phổ hấp thụ, huỳnh quang và huỳnh quang phân giải thời gian đã được sử dụng để nghiên cứu tính chất quang của các mẫu chế tạo được. Kết quả nghiên cứu cho thấy huỳnh quang của các chấm lượng tử bán dẫn CuInS ₂ có bản chất là do tái hợp điện tử - lỗ trống ở các cặp đô nơ - ắc xép to. Với các chấm lượng tử ba thành phần CuInS ₂ được bọc vỏ ZnS, lớp vỏ ZnS đã có tác dụng thụ động hóa các sai hỏng trên bề mặt của các chấm lượng tử CuInS ₂ giúp hạn chế các kênh tiêu tán năng lượng. Các chấm lượng tử có cấu trúc lõi/vỏ CuInS ₂ /ZnS phát huỳnh quang tốt hơn so với lõi CuInS ₂ , ngoài ra còn quan sát thấy xuất hiện dải phổ của lớp vỏ ZnS trên phổ huỳnh quang phân giải thời gian.
Ngày hoàn thiện: 17/02/2025	
Ngày đăng: 19/02/2025	
TỪ KHÓA	
Chấm lượng tử	
CuInS ₂	
Diesel	
Gia nhiệt	
Tính chất quang	

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.11707>

Email: thuyntm@tnue.edu.vn

<http://jst.tnu.edu.vn>

106

Email: jst@tnu.edu.vn

1. Giới thiệu

Các nano tinh thể bán dẫn hay còn gọi là các chấm lượng tử (QDs) bán dẫn CuInS_2 (CIS) là một loại vật liệu quan trọng được quan tâm rộng rãi trong cả nghiên cứu cơ bản và ứng dụng. Với cấu trúc bán dẫn ba thành phần, CIS có khả năng điều chỉnh độ rộng vùng cấm một cách linh hoạt khi thay đổi thành phần các chất, giúp tối ưu hóa các tính chất quang học như hấp thụ (Abs) và phát xạ huỳnh quang (PL). Đặc biệt, CIS nổi bật nhờ việc không chứa các nguyên tố độc hại như cadmium (Cd), làm cho nó trở thành lựa chọn an toàn và thân thiện hơn với môi trường so với các chấm lượng tử truyền thống như CdSe, CdS hay CdTe. Các QDs CIS đã được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như quang điện, cảm biến sinh học, quang xúc tác và đặc biệt là pin mặt trời, nhờ vào khả năng chuyển đổi hiệu quả năng lượng ánh sáng. Hơn nữa, việc chế tạo và cải tiến các QDs bán dẫn CIS, chẳng hạn như bọc vỏ ZnS, giúp cải thiện tính ổn định và hiệu suất (QY) quang học, mở ra nhiều triển vọng cho các ứng dụng công nghệ tiên tiến.

Có nhiều phương pháp chế tạo QDs bán dẫn CIS, nhằm kiểm soát kích thước, hình dạng, và tính chất quang học của chúng để đáp ứng các yêu cầu khác nhau trong nghiên cứu cơ bản và ứng dụng. Các phương pháp tổng hợp QDs CIS chất lượng cao đã được phát triển, bao gồm các kỹ thuật như phun nóng, sol-gel, gia nhiệt và thủy nhiệt. Đáng chú ý, các phương pháp gia nhiệt và phun nóng thường sử dụng dung môi hữu cơ có nhiệt độ sôi cao như trioctylphosphine (TOP), trioctylphosphine oxide (TOPO), và octadecane (ODE) [1] – [3]. Nhiều nhóm nghiên cứu đã chế tạo thành công QDs CIS bằng các phương pháp này. Chẳng hạn, nhóm Peter Reiss [1] đã tổng hợp được tinh thể nano CIS/ZnS thông qua phương pháp gia nhiệt trong dung môi octadecane, đạt QY PL lên đến 60%, và đã thử nghiệm làm chất đánh dấu PL trong cơ thể chuột sống. Tương tự, nhóm Yueqing Gu [2] cũng chế tạo thành công QDs CIS/ZnS bằng phương pháp gia nhiệt, đạt QY PL cao cho các ứng dụng trong sinh học. Nhóm Yanyan Liu [3] đã sử dụng kỹ thuật phun nóng để tổng hợp các QDs CuInS_2 , ứng dụng trong pin mặt trời với QY chuyển đổi điện năng đạt 18,8% và độ ổn định cao. Ngoài ra, nhóm Zhi-Kuang Ta [4] đã tổng hợp QDs CIS/ZnS phát quang trong vùng cận hồng ngoại, sử dụng sự kết hợp của hai tiền chất lưu huỳnh là 1-DDT và HMDS, đạt QY phát quang lượng tử cao đến 65% ở bước sóng phát xạ 920 nm. Các QDs CIS/ZnS đã được sử dụng để chế tạo các điốt phát quang, với QY lượng tử đạt 8,2%. Nhóm nghiên cứu của M. Khan [5] đã đưa ra một cái nhìn tổng quan về các phương pháp tổng hợp và ứng dụng CIS ở nhiều giai đoạn khác nhau cho quang xúc tác, bao gồm xử lý nước thải công nghiệp, phân tách nước bằng năng lượng mặt trời, lọc và khử trùng nước. Bài báo đã tổng hợp các phương pháp cải thiện QY quang xúc tác của CIS, như việc pha tạp chất, thụ động hóa bề mặt và tạo dị hợp tử với các chất bán dẫn khác [5].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã chế tạo QDs bán dẫn CIS bằng phương pháp gia nhiệt sử dụng dung môi diesel. Việc sử dụng diesel thương mại giúp giảm chi phí sản xuất khi chế tạo tinh thể nano CIS với quy mô lớn. Kích thước và tính chất quang học (Abs, PL) của QDs CIS có thể được điều chỉnh thông qua các thông số kỹ thuật như nhiệt độ hình thành mầm vi tinh thể, thời gian phát triển tinh thể, cũng như tỷ lệ các tiền chất Cu/In, Cu/S, Zn/CuIn, v.v. Các yếu tố này đã được chúng tôi nghiên cứu chi tiết và công bố trong các tài liệu tham khảo [6] – [8]. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu về sự phát PL do quá trình tái hợp giữa electron và lỗ trống ở các cấp độ nơ - ác xép tơ, thông qua các phép đo PL phân giải thời gian, cùng với quá trình thụ động hóa bề mặt của QDs CIS bằng lớp vỏ ZnS.

2. Vật liệu và Phương pháp nghiên cứu

2.1. Hóa chất

Các hóa chất sử dụng cho nghiên cứu bao gồm: CuI, 98%; $\text{In}(\text{Ac})_3$, 99,99%; axit oleic; $\text{C}_{36}\text{H}_{70}\text{O}_2\text{Zn}$, 90%; toluene; methanol; dodecanethiol; chloroform; acetone và diesel thương mại.

2.2. Tổng hợp các QDs CIS và CIS/ZnS

Đầu tiên, bơm 508 μl axit oleic (1,6 mmol), 4 ml dodecanethiol và 32 ml diesel vào bình cầu chứa 0,1168 g bột Indium(III) acetate (0,4 mmol) và 0,0764 g bột Copper(I) iodide (0,4 mmol). Hỗn hợp này được gia nhiệt đến khoảng 210–230 °C với tốc độ nâng nhiệt khoảng 20 °C/phút. Trong suốt quá trình phản ứng, các mẫu (khoảng 3 ml mỗi lần) được lấy ra tại các thời điểm khác nhau. Các hạt nano CIS được hình thành trong dung dịch keo, trong các tài liệu khoa học hay gọi là colloidal. Tùy theo mục đích sử dụng, mẫu có thể được làm sạch và kết tủa bằng cách nhỏ từ từ ethanol vào dung dịch keo cho đến khi xuất hiện kết tủa đục, sau đó dùng thêm ethanol. Tiếp theo, mẫu được ly tâm để loại bỏ chất lỏng và thu lại hạt tinh thể nano dạng bột hoặc phân tán lại trong toluen.

Sau khi các QDs CIS được hình thành ở nhiệt độ 210 °C – 230 °C và duy trì quá trình phát triển trong 15 phút, nhiệt độ sẽ hạ xuống khoảng 200 °C – 220 °C. Ở nhiệt độ này, dung dịch chứa tiền chất Zn và S sẽ được nhỏ từ từ vào bình phản ứng chứa các hạt lõi CIS. Lớp vỏ ZnS sẽ hình thành và phát triển trong vài chục phút, đảm bảo đạt được độ dày lớp vỏ mong muốn. Cuối cùng, các QDs CIS/ZnS sau khi hình thành sẽ được làm nguội về nhiệt độ phòng, làm sạch, phân tán lại trong toluen và bảo quản.

2.3. Các phương pháp nghiên cứu tính chất quang

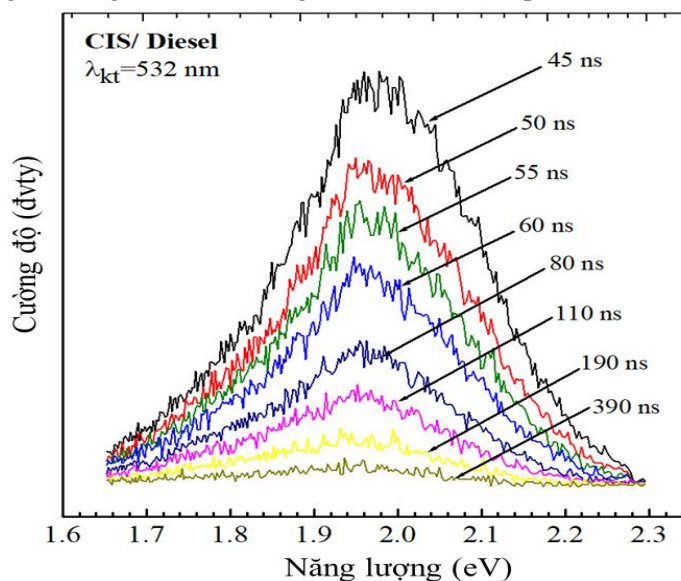
Các tính chất Abs và PL của mẫu được nghiên cứu sử dụng hệ đo PL phân giải cao, với nguồn kích thích từ đèn LED tử ngoại (bước sóng đỉnh 370 nm). Hệ đo có độ phân giải cao hơn 0,02 nm nhờ vào máy đơn sắc iHR550, và tín hiệu được thu nhận qua đầu thu CCD Synapse, làm lạnh đến –70 °C. Phổ Abs của các mẫu CIS được đo sử dụng nguồn kích thích từ đèn halogen có công suất 100 W.

3. Kết quả và bàn luận

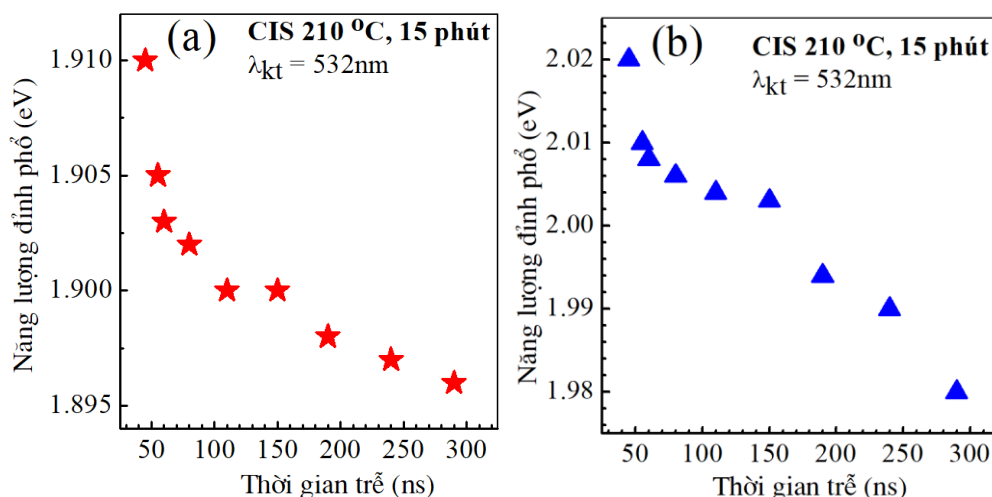
Với các nano tinh thể ba thành phần CuInS_2 , khi thay đổi tỷ lệ đồng (Cu) làm xuất hiện của các trạng thái năng lượng trong vùng cấm, làm cho tính chất quang của các CIS khác biệt so với các QDs bán dẫn như CuS_2 và InS_2 . Tùy thuộc vào chất lượng tinh thể và hiệu ứng giam giữ lượng tử của các hạt tải điện trong các tinh thể nano, mức năng lượng của các trạng thái trong vùng cấm có thể thay đổi đáng kể. Các trạng thái năng lượng trong vùng cấm tham gia vào các quá trình chuyển dời quang cùng với exciton, tạo ra sự cạnh tranh và chuyển hóa giữa chúng [9], [10]. Vì vậy, từ góc độ thực nghiệm, việc nghiên cứu các quá trình quang học tinh kết hợp với các nghiên cứu động học và nhiệt động học là cần thiết để hiểu rõ hơn các quá trình quang diễn ra theo thời gian và nhiệt độ. Do đó, PL phân giải thời gian thường được sử dụng để nghiên cứu động học của các hạt tải điện sinh ra do kích thích quang.

Phổ PL phân giải thời gian là một kỹ thuật quan trọng trong việc nghiên cứu các đặc tính động học của quá trình phát quang trong vật liệu, đặc biệt là trong các nano tinh thể bán dẫn như CuInS_2 . Phương pháp này không chỉ cung cấp thông tin về cường độ PL mà còn cho phép đo lường thời gian sống của các hạt tải điện (electron và lỗ trống) sau khi chúng được kích thích. Phổ PL phân giải thời gian của các QDs bán dẫn CIS, được chế tạo trong dung môi diesel ở 210 °C trong 15 phút, được trình bày trong Hình 1. Phổ PL này có độ rộng phổ gần 124 meV và độ dịch Stokes lớn (lên đến 140 nm) cho thấy các đặc điểm PL không bắt nguồn từ sự chuyển dời của exciton mà liên quan đến các trạng thái dưới bờ vùng. Phổ PL phân giải thời gian cho thấy PL của QDs CIS là sự kết hợp của hai thành phần: một thành phần phổ tại vùng năng lượng thấp, với đỉnh ~1,9 eV, và một thành phần tại vùng năng lượng cao, với đỉnh ~2 eV. Khi thời gian trễ sau xung kích thích tăng lên, thành phần phổ năng lượng thấp, có thời gian phân rã PL dài hơn, dần chiếm ưu thế so với thành phần năng lượng cao. Kết quả từ Hình 1 cũng cho thấy đỉnh phổ dịch chuyển về phía năng lượng thấp theo thời gian trễ sau khi kích thích. Đây là đặc điểm của quá trình tái hợp electron và lỗ trống tại các cặp đô nơ - ắc xép tơ, trong đó tái hợp tại các cặp gần diễn ra trước (do xác suất tái hợp cao hơn nhờ sự chồng chập của hàm sóng electron và lỗ trống), còn tái hợp tại các cặp xa diễn ra sau. Tái hợp electron-lỗ trống ở các cặp đô nơ - ắc xép

tơ gần tạo ra năng lượng PL cao hơn, do có đóng góp lớn hơn từ tương tác Coulomb. Ngược lại, tái hợp ở các cặp đô nơ - ắc xép tơ xa tạo ra năng lượng PL thấp hơn. Kết quả là, đỉnh PL dịch chuyển về phía năng lượng thấp theo thời gian trễ sau xung kích thích, đặc trưng cho quá trình tái hợp tại các cặp đô nơ - ắc xép tơ. Phổ PL phân giải thời gian của QDs bán dẫn CIS được phân tích thành hai thành phần dạng Gauss, với các đỉnh phổ thành phần theo thời gian trễ khác nhau sau xung kích thích được thể hiện trên Hình 2. Cả hai thành phần phổ có biểu hiện rất rõ của quá trình tái hợp điện tử-lỗ trống ở trạng thái đô nơ - ắc xép tơ. Có thể thấy dải PL ở năng lượng cao cỡ 2 eV có tương tác cặp mạnh hơn, dịch nhiều hơn, tới 40 meV sau gần 300 ns trễ từ thời điểm xung kích thích. Trong khi đó giải PL ở khoảng 1,9 eV chỉ dịch xấp xỉ 14 meV.



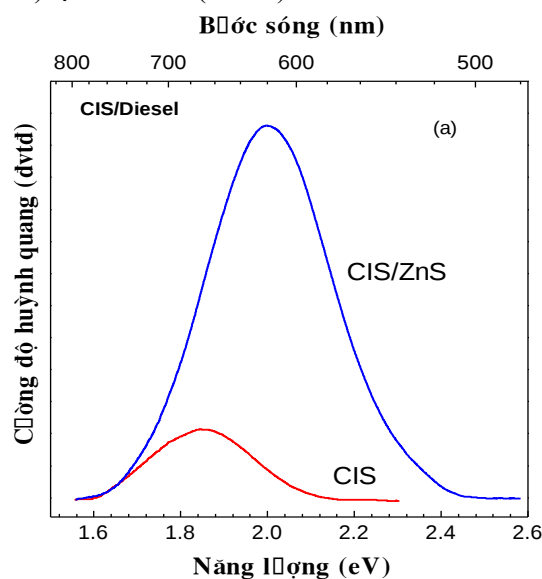
Hình 1. Phổ huỳnh quang phụ thuộc thời gian của QDs CIS chế tạo ở 210 °C trong thời gian 15 phút



Hình 2. Đỉnh hai thành phần phổ PL theo thời gian trễ của QDs bán dẫn CIS chế tạo trong diesel (a) dải khoảng 1,9 eV, và (b) dải khoảng 2 eV

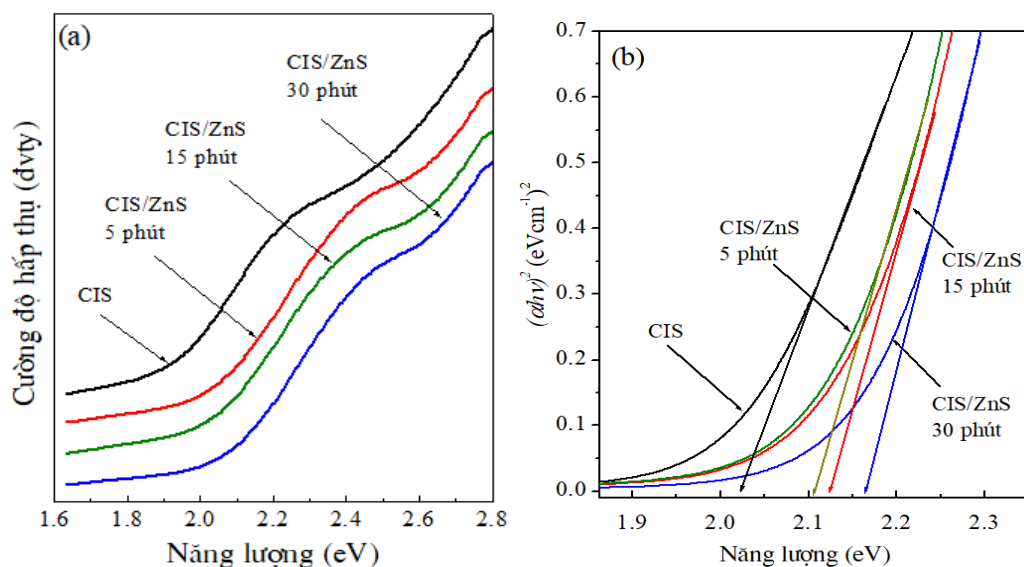
Các QDs CIS có kích thước vài nano mét nên có nhiều trạng thái bề mặt. Trạng thái bề mặt là các mức năng lượng nằm trên hoặc gần bề mặt của một vật liệu, đặc biệt phổ biến trong các vật liệu có kích thước nano như chấm lượng tử hoặc các hạt nano. Những trạng thái này phát sinh từ sự không hoàn hảo hoặc các khuyết tật tại bề mặt của vật liệu do sự thiếu hụt hoặc dư thừa

nguyên tử so với cấu trúc tinh thể hoàn hảo bên trong. Trong các chấm lượng tử, kích thước nhỏ làm cho tỷ lệ các nguyên tử trên bề mặt rất cao, dẫn đến sự xuất hiện của nhiều khuyết tật bề mặt hoặc các liên kết hóa học chưa bão hòa. Những khuyết tật này tạo ra các mức năng lượng mới nằm trong vùng cấm, đóng vai trò như các bẫy năng lượng cho các hạt tải điện tử và lỗ trống. Khi electron và lỗ trống bị bẫy tại các trạng thái bề mặt này, thay vì tái hợp để phát ra ánh sáng (quá trình phát PL), năng lượng của chúng có thể bị tiêu tán dưới dạng nhiệt hoặc qua các kênh không phát quang khác. Kết quả là, QY lượng tử PL của chấm lượng tử CIS bị giảm đáng kể do một phần lớn năng lượng bị mất đi mà không phát ra ánh sáng. Do đó, việc thụ động hóa các trạng thái bề mặt là cần thiết để giảm thiểu các kênh tiêu tán năng lượng hoặc sự mất mát của các hạt tải điện sinh ra từ quá trình kích thích. Quá trình thụ động hóa giúp ngăn chặn các trạng thái bề mặt hoạt động như bẫy năng lượng không phát quang, từ đó tập trung các hạt tải điện vào quá trình chuyển dời và tái hợp phát quang. Điều này cải thiện đáng kể QY phát PL của chấm lượng tử [11]. Một phương pháp phổ biến để thụ động hóa bề mặt là bọc các chấm lượng tử bằng một lớp vỏ bán dẫn khác, chẳng hạn như ZnS, giúp bảo vệ bề mặt và nâng cao khả năng phát sáng của các chấm lượng tử bán dẫn CuInS₂ (CIS). Phổ PL của QDs CIS lõi và CIS/ZnS cấu trúc lõi/vỏ được trình bày trong Hình 3. Cường độ PL của các QDs CIS lõi/ZnS vỏ tăng lên nhiều lần so với các QDs lõi CIS khi chưa được bọc vỏ. Khi chưa được thụ động hóa bởi lớp vỏ ZnS, vị trí đỉnh PL của QDs CIS lõi tại ~679 nm (1,85 eV). Sau khi bọc vỏ, cường độ PL tăng, đỉnh PL dịch về phía sóng ngắn (năng lượng cao) tại ~619 nm (~2 eV).



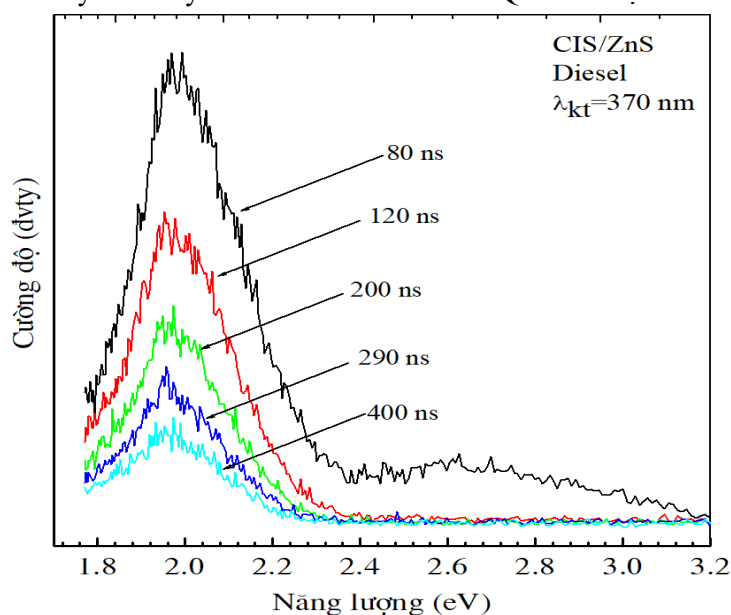
Hình 3. Phổ PL của QDs CIS, CIS/ZnS chế tạo trong dung môi diesel

Sự dịch đỉnh PL về phía sóng ngắn (năng lượng cao) có thể lý giải do một phần của Zn đã tham gia trong thành phần hợp kim, giống như đã xảy ra đối với hệ vật liệu CdZnSe, làm cho năng lượng vùng cấm của CuIn(Zn)S₂/ZnS lớn hơn so với vùng cấm của CuInS₂ [1]. Hoặc có thể lý giải theo nhóm tác giả Heesun Yang, nhóm tác giả này cho rằng sau khi bọc vỏ tái hợp vùng dẫn, mức ẩn xếp tơ đã thay thế cho tái hợp đô nơ - ẩn xếp tơ trong QDs bán dẫn lõi [12]. Vì kích thước của các QDs rất nhỏ nên tỉ lệ số nguyên tử trên bề mặt lớn nghĩa là tồn tại các liên kết hờ của nguyên tử trên bề mặt, trong đó nút khuyết của lưu huỳnh (V_S) thể hiện trạng thái đô nơ. Thông qua việc bọc lớp vỏ ZnS, hầu hết các liên kết hờ này sẽ được lấp đầy (thụ động hóa bề mặt), làm giảm các tái hợp điện tử-lỗ trống ở trạng thái đô nơ - ẩn xếp tơ. Khi đó, trong QDs CIS/ZnS sẽ tồn tại hai quá trình tái hợp đô nơ - ẩn xếp tơ và vùng dẫn ẩn xếp tơ. Khi lớp vỏ ZnS được hoàn thiện, mật độ của các trạng thái bề mặt đô nơ V_S sẽ giảm dần và tái hợp vùng dẫn ẩn xếp tơ sẽ chiếm ưu thế hơn, kết quả là PL sẽ dịch về vùng phổ xanh nhiều hơn theo thời gian bọc vỏ [12].



Hình 4. Phổ Abs (a) và độ rộng vùng cấm(b) của lõi CIS sau khi bọc vỏ ZnS với thời gian khác nhau 5, 15, 30 phút

Hình 4a cho thấy phổ Abs của QDs CIS sau khi được bọc lớp vỏ ZnS và ổn định ở 200 °C trong các khoảng thời gian khác nhau. Có thể thấy, sau 5 phút (khi quá trình bọc vỏ ZnS hoàn tất), bờ Abs dịch chuyển về phía năng lượng cao và sự dịch chuyển về phía năng lượng cao trở nên rõ rệt hơn sau thời gian 30 phút. Sau khi bọc vỏ, sườn Abs trở nên dốc hơn (như thể hiện rõ trong Hình 4b), điều này cho thấy cấu trúc tinh thể của các QDs đã được cải thiện [13], [14].



Hình 5. Phổ huỳnh quang phân giải thời gian của chấm lượng tử CIS sau khi bọc vỏ ZnS

Ngoài ra, chúng tôi cũng nghiên cứu phổ PL phân giải thời gian của QDs CIS/ZnS. Hình 5 trình bày kết quả này, cho thấy bên cạnh các dữ liệu từ gián độ nhiễu xạ tia X [6], phổ PL phân giải thời gian cũng chứng minh rằng lớp vỏ ZnS đã hình thành (với đỉnh tại khoảng 460 nm khi trễ 80 ns). Theo thời gian trễ, dải PL của vỏ ZnS suy giảm nhanh hơn so với dải PL của lõi CIS, do thời gian sống của các hạt tải trên trạng thái kích thích của ZnS rất ngắn. Kết quả cho thấy rằng sau khoảng

80 ns kể từ khi xung kích thích xuất hiện, hầu hết PL của ZnS tại 460 nm đã phân rã, chỉ còn lại PL của lõi CIS tại 620 nm. Phổ PL phân giải thời gian cũng cho thấy sự dịch chuyển đỉnh phổ về phía năng lượng thấp theo thời gian trễ sau xung kích thích. Điều này xác nhận rằng sau khi bọc vỏ, quá trình tái hợp giữa electron và lỗ trống ở trạng thái vùng dẫn- ắc xép tơ đã thay thế cho quá trình tái hợp đô nơ - ắc xép tơ, phù hợp với kết quả của nhóm Heesun Yang [12]. Từ đó, có thể suy ra rằng trong các QDs CIS mà chúng tôi đã chế tạo, một phần Zn đã tham gia vào thành phần hợp kim, làm cho vùng cấm của CuIn(Zn)S₂/ZnS rộng hơn so với CuInS₂.

4. Kết luận

Tính chất quang học của QDs CIS đã được nghiên cứu thông qua phổ Abs, phổ PL và phổ PL phân giải thời gian. Kết quả cho thấy các QDs chế tạo có khả năng phát PL tốt, có thể so sánh với các mẫu chất lượng cao được tổng hợp trong môi trường dung môi hữu cơ có nhiệt độ sôi cao. PL chủ yếu bắt nguồn từ quá trình tái hợp electron-lỗ trống tại các trạng thái đô nơ - ắc xép tơ, tương tự như trong tinh thể CuInS₂ khối. Đối với các mẫu được bọc vỏ ZnS, quá trình thụ động hóa các khuyết tật bề mặt đã giúp hạn chế các kênh tiêu tán năng lượng, cải thiện đáng kể khả năng phát PL so với các mẫu chưa được bọc vỏ. Ngoài ra, sự xuất hiện của dải phổ PL từ ZnS cũng được quan sát trên phổ PL phân giải thời gian.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] T. K. C. Tran, P. Le, Q. L. Nguyen, L. Li, and P. Reiss, "Time-resolved photoluminescence study of CuInS₂ nanocrystals," *Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechno.*, vol. 1, 2010, Art. no. 25007.
- [2] D. Deng, Y. Chen, J. Cao, J. Tian, Z. Qian, S. Achilefu, and Y. Gu, " High-Quality CuInS₂/ZnS Quantum Dots for in vitro and in vivo Bioimaging," *Chemistry of Materials*, vol. 24, no. 15, pp. 3029-3037, 2012.
- [3] Y. Liu, Z. Zhang, H. Gao, H. Zhang, and Y. Mao, "A novel inorganic hole-transporting material of CuInS₂ for perovskite solar cells with high efficiency and improved stability," *Org. Electron.*, vol. 75, 2019, Art. no. 105430.
- [4] L. J. Lim, X. Zhao, and Z.-K. Ta, "Non-Toxic CuInS₂/ZnS Colloidal Quantum Dots for Near-Infrared Light-Emitting Diodes," *Advanced Materials*, vol. 35, no. 28, 2023, Art. no. 2301887.
- [5] A. Rahman, J. R. Jennings, and M. M. Khan, "CuInS₂ and CuInS₂-based nanostructures as photocatalysts," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 169, 2024, Art. no. 107930.
- [6] T. M. T. Nguyen, T. K. C. Tran, and Q. L. Nguyen, "Low-cost and large-scale synthesis of CuInS₂ and CuInS₂/ZnS quantum dots in diesel," *Optical Materials*, vol. 37, pp. 823-827, 2014.
- [7] T. M. T. Nguyen, T. K. C. Tran, and Q. L. Nguyen, "Influence of the synthesis conditions on the optical properties of CuInS₂ nanocrystals," *Vietnam Journals*, vol. 51, no. 6, pp. 769-777, 2013.
- [8] T. K. C. Tran, T. D. T. Ung, T. T. H. Tran, T. M. T. Nguyen, T. L. Nguyen, and Q. L. Nguyen, "Enhanced Optical Properties of Cu-In-Quantum Dots with Zn Addition," *Journal of Electronic Materials*, vol. 45, no. 5, pp. 2449-2454, 2016.
- [9] O. Korepanov, D. Kozodaev, O. Aleksandrova, A. Bugrov, D. Firsov, D. Kirilenko, D. Mazing, V. Moshnikov, and Z. Shomakhov, "Temperature- and Size-Dependent Photoluminescence of CuInS₂ Quantum Dots," *Nanomaterials*, vol.13, no. 21, 2023, Art. no. 2892.
- [10] B. Chen, W. Zheng, F. Chun, X. Xu, Q. Zhao, and F. Wang, "Synthesis and hybridization of CuInS₂ nanocrystals for emerging applications," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 52, no. 23, pp. 8374-8409, 2023.
- [11] H. Li, X. Jiang, A. Wang, X. Chu, and Z. Du, "Simple Synthesis of CuInS₂/ZnS Core/Shell Quantum Dots for White Light-Emitting Diodes," *Front. Chem.*, vol. 8, pp. 669-678, 2020.
- [12] D.-E. Nam, W.-S. Song, and H. Yang, "Facile, air-insensitive solvothermal synthesis of emission-tunable CuInS₂/ZnS quantum dots with high quantum yields," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, pp.18220-18226, 2011.
- [13] D. V. Nguyen, M. T. Pham, V. D. Phan, S. Bharti, X. H. Vu, T. H. Nguyen, T. L. Nguyen, and X. C. Nguyen, "Effect of dopant concentration and the role of ZnS shell on optical properties of Sm³⁺ doped CdS quantum dots," *RSC Advances.*, vol. 11, pp. 7961-7971, 2021.
- [14] T. H. Nguyen, X. C. Nguyen, T. K. Nguyen, T. L. Nguyen, V. D. Phan, D. T. Luong, H. T. Van, S. Bharti, Y. Wang, T. M. T. Nguyen, and M. T. Pham, "Structural, optical properties, energy transfer mechanism and quantum cutting of Tb³⁺ doped ZnS quantum dots," *Journal of Physics and Chemistry of Solids.*, vol. 147, 2020, Art. no. 109638.