

اثر دما بر تشکیل فازهای مختلف نانوذرات CuInS_2 سنتز شده به روش ترمولیز

مهسا یدالهی^۱، سمیه اعلم الهدی^۱، سید محمد میر کاظمی^۱، یاسر وحیدشاد^۲

^۱ دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران
^۲ پژوهشکده سامانه‌های حمل و نقل، پژوهشگاه فضایی ایران

alamolhoda@iust.ac.ir

چکیده:

در این تحقیق، نانوذرات CuInS_2 به روش سریع و تک مرحله‌ای ترمولیز سنتز شدند و دمای تجزیه کمپلکس‌ها مورد بررسی قرار گرفت. ترکیب کلوییدی از CuInS_2 با انحلال CuCl و $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ به عنوان عناصر کاتیونی، تیواوره $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)$ به عنوان منبع گوگرد و پلی وینیل پیرولیدون (PVP) به عنوان عامل اصلاح سطح (سورفکتانت) در دی‌اتیلن‌گلیکول $((\text{CH}_2\text{CH}_2 \text{ OH})_2\text{O})$ به عنوان حلالی غیر سمی و ارزان قیمت و اتیلن‌دی‌آمین $(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)$ تهیه شد. نمونه‌ها به روش آنالیز پراش پرتو ایکس برای بررسی خواص ساختاری، FTIR برای شناسایی تشکیل کمپلکس‌ها و عوامل فعال‌کننده سطحی (capping agent)، جذب اسپکتوفوتومتری (UV-VIS) برای بررسی خواص نوری مورد مطالعه قرار گرفتند. نتایج نشان می‌دهد هنگامی که دما بالای 210°C است، سولفات ایندیوم تجزیه شده و ترکیبات محلول جامد CuInS_2 با ساختار بلوری پلی‌تایپ (ورتزیت و کالکوپیریت) تشکیل می‌شود. همچنین با افزایش دما از 120°C به 240°C درجه ساختار بلوری کالکوپیریت نسبت به ساختار ورتزیت تقویت می‌شود.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۴ اسفند ۱۳۹۵
پذیرش: ۱۸ تیر ۱۳۹۶

کلید واژه:

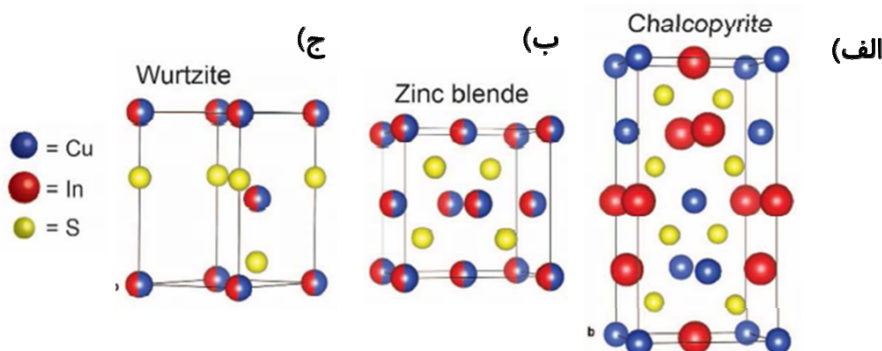
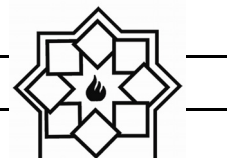
ترمولیز، فازهای جانبی، چندریختی، تجزیه کمپلکس

۱- مقدمه

ماده جاذب در سلول‌های خورشیدی مورد استفاده قرار گیرند [۲-۷]. برای ترکیب CIS ساختار کالکوپیریت از دمای محیط تا دمای 980°C ، ساختار ورتزیت بین 980°C تا 1045°C و ساختار بلند روی^۱ تا دمای ذوب (1090°C) پایدار است [۴]. در شکل (۱) ساختار کالکوپیریت بلند روی و ورتزیت به صورت شماتیک نشان داده شده است.

امروزه جهت تولید انرژی پاک، تحقیقات زیادی برای توسعه قطعات فوتوولتائیک در حال انجام است [۱]. ترکیبات سه تایی CuInS_2 (CIS) به دلیل ضریب جذب نوری بالا ($>10^5 \text{ cm}^{-1}$)، هدایت الکتریکی مناسب، شکاف باند مستقیم $1/5 \text{ eV}$ و دوستداری محیط زیست، می‌توانند بعنوان

¹ Zinc Blende



شکل ۱- ساختار (الف) کالکوپیریت و (ب) بلند روی و (ج) ورتزیت [۸].

داغ، هیدروترمال، ترمولیز و ... اشاره کرد [۷، ۱۵-۱۸]. در این میان روش ترمولیز، علاوه بر سادگی و تک مرحله‌ای بودن بر مبنای کنترل جوانه‌زنی و رشد ترکیبات اورگانومتالیک با استفاده از حلال و عوامل فعال کننده سطحی است که به دلیل استفاده از حلال با دمای جوش بالا محصولات از بلورینگی بالایی برخوردار بوده و به عملیات حرارتی بعدی نیاز ندارند [۴، ۱۵، ۱۹].

جوهر (دوغاب پایدار) در روش‌های پوشش‌دهی متعددی نظیر رسوب دهی الکتریکی مورد استفاده قرار می‌گیرد. استفاده از حلالی که بتواند نانوذرات را به صورت مؤثری پایدار کند یک فاکتور بحرانی برای تهیه جوهر نانوکریستال است [۲۰].

بنابر قانون استوک، چهار عامل برای دستیابی به کلویید پایدار مهم است که شامل اندازه ذره (R)، گرانیروی سیال (μ)، چگالی ذرات (ρ_p) و چگالی مایع (ρ_L) هستند [۲۱]:

$$V = \frac{2R^2}{9\mu} (\rho_p - \rho_L)g \quad (1)$$

همانگونه که از رابطه ۱ مشاهده می‌شود، اندازه ذره می‌تواند پایداری کلویید را تحت تاثیر قرار دهد. بنابراین در این تحقیق سعی بر سنتز نانوذرات کوچک با بلورینگی بالا شده

ترکیبات CIS عمدتاً با دو روش تهیه می‌شوند: روش‌های خلاء و غیرخلاء [۹]. سلول‌های خورشیدی لایه‌نازک با بازدهی بالا توسط روش‌های خلاء مانند کند و پاش^۱، تبخیر همزمان^۲، رسوب‌گذاری فیزیکی فاز بخار^۳، رسوب‌گذاری شیمیایی فاز بخار^۴ و ... تهیه می‌شوند. برای کاهش هزینه‌های تولید این گونه از سلول‌های خورشیدی می‌توان با حذف تجهیزات گران قیمت خلاء به روش‌های غیرخلاء، نظیر رسوب دهی حمام شیمیایی (chemical bath deposition)، تجزیه گرمایی افسانه‌ای (spray pyrolysis)، رسوب‌دهی الکتریکی (Electro deposition)، روش‌های شیمیایی تر و غیره روی آورد. که در این میان روش‌های سنتز تک مرحله‌ای به دلیل عدم نیاز به خلاء، سادگی و سرعت بالا، بازدهی بالا، اتلاف اندک مواد اولیه و توانایی تهیه دوغاب پایدار از بهترین روش‌های شیمیایی تر هستند [۴، ۱۰-۱۴]. روش‌های سنتز تک مرحله‌ای متعددی برای تهیه نانو ذرات CIS مورد استفاده قرار گرفته است که می‌توان به روش سولوترمال، تزریق

¹ sputtering
² co-evaporation
³ PVD
⁴ CVD



است که نیاز به دمای سنتز پایین دارد.

دی‌اتیلن‌گلیکول از دسته حلال‌های قطبی با سمیت پایین است که نقطه جوش بالایی دارد ($245,5^{\circ}\text{C}$) [22] و می‌تواند نمک‌های فلزی را به راحتی حل کند. نقطه جوش بالای این ماده امکان انجام سنتز نمونه را در دماهای بالاتر (نزدیک به 240°C) فراهم می‌کند. تا جایی که مولفین می‌دانند از حلال دی‌اتیلن‌گلیکول و اتیلن دی‌آمین جهت سنتز نانو ذرات CIS به روش ترمولیز استفاده نشده است. در این تحقیق نانو ذرات CIS با استفاده از روش تک مرحله‌ای ترمولیز با استفاده از حلال غیر سمی و ارزان قیمت دی‌اتیلن‌گلیکول تهیه شدند.

۲- فعالیت‌های تجربی

برای سنتز ترکیب سه تایی CuInS_2 از روش ساده و تک مرحله‌ای ترمولیز استفاده شد. در ابتدا $0,45\text{mmol}$ از کلرید مس یک ظرفیتی (CuCl 99%, merck)، $0,25\text{mmol}$ سولفات ایندیوم ($\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, 99.99%, Merck)، 2mmol تیواوره (H_2NCSNH_2 , 99.99%, Merck) به عنوان منبع گوگرد و $0,2\text{g}$ پلی‌وینیل‌پارولیدون (PVP) ($(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$, 99.99%, Merck) به عنوان عامل فعال‌ساز سطحی در حلالی شامل مخلوطی از 30CC دی‌اتیلن‌گلیکول ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$, 99.0%, Merck) (DEG) و 1 سی سی اتیلن‌دی‌آمین ($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$, 99.0%, Merck) (EDA) در بالن سه دهانه تحت خلاء به مدت 30 دقیقه هم زده شد تا محلولی عاری از اکسیژن و آب به دست آید. سپس دما تا 80°C با نرخ $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ افزایش داده شد تا نمک‌های ذکر شده حل شوند. بعد از گذشت 1 ساعت

اتمسفر بالن مورد نظر از خلاء به آرگون تغییر داده شد و دما تا 120°C (150°C ، 180°C ، 210°C و 240°C) با نرخ $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ افزایش داده شد. محلول پس از رسیدن به دمای مورد نظر به مدت 60 دقیقه در این دما نگه داشته شد. بعد از سرد شدن کلویید تا دمای محیط، 30CC اتانول به منظور شستشوی نانوذرات به کلویید مورد نظر افزوده شد و به مدت 10 دقیقه با سرعت 5000rpm سانتریفیوژ شد. برای حذف حلال باقی مانده و مواد واکنش نکرده محلول مجدداً با اتانول شست و شو داده شد و در نهایت برای به دست آوردن پودر به مدت 24 ساعت در دمای 80°C در یک بوتله سرامیکی در آون در اتمسفر هوا خشک شد.

۲-۱- مشخصه‌یابی نمونه‌ها

برای شناسایی گروه‌های عاملی و گونه‌های شیمیایی نمونه‌های مورد نظر از دستگاه طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) مدل Nicolet 6700 ساخت شرکت Thermo scientific در محدوده طول موج $(4000-500\text{cm}^{-1})$ استفاده شده است. به منظور بررسی فازهای اصلی و فازهای جانبی ایجاد شده در طی سنتز و همچنین خواص ساختاری نمونه‌های سنتز شده دستگاه پراش پرتو ایکس مدل Explorer ساخت شرکت GNR با لامپ مس در محدوده $20-70^{\circ}$ استفاده شد. طیف جذب توسط دستگاه اسپکترومتر ماورا بنفش/امریی دستگاه PG instruments Ltd مدل T80+ در محدوده $400-1000\text{nm}$ اندازه‌گیری شده است.

۲- نتایج و بحث

شکل ۱ الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های سنتز شده در

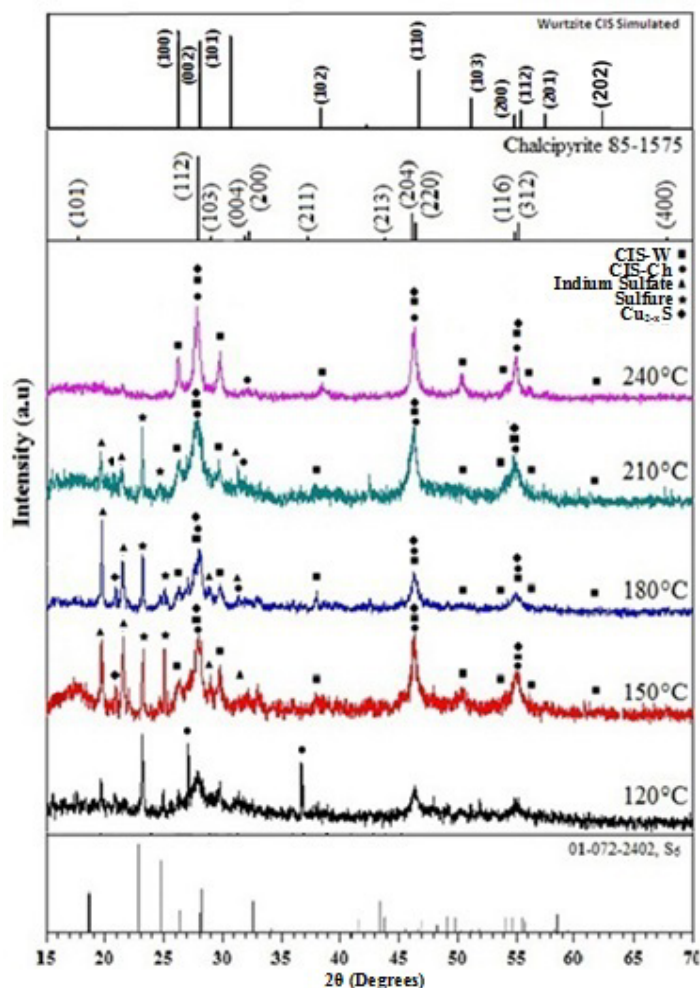


شوند، در نتیجه سبب باقی ماندن $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ و Cu_2S در کنار ترکیب CuInS_2 می‌شود. علاوه بر این همانطور که در شکل مشاهده می‌شود، پیک S_6 در دماهای پایین مشاهده می‌شود که با افزایش دما تمایل به کاهش دارد.

در الگوی پراش پرتو ایکس این نمونه‌ها، پیک‌های (۲۰۰)، (۲۱۱)، (۲۱۳) و (۴۰۰) فقط مربوط به فاز کالکوپیریت (JCPDS-85-1575) و پیک‌های (۱۰۰)، (۱۰۱)، (۱۰۲)، (۱۰۳)، (۲۰۱) و (۲۰۲) فقط مربوط به فاز ورتزیت (الگوی شبیه سازی شده) است. ترکیب CuInS_2 نیز مخلوطی از ساختارهای ورتزیت و کالکوپیریت است. بقیه پیک‌های مربوط به این دو فاز بر هم همپوشانی دارند. هنگامی که از گروه‌های عاملی هیدروکسیل و آمین در سنتز استفاده شود، هر دو ساختار کالکوپیریت و ورتزیت با هم تشکیل می‌شوند (پلی تایپیزم). در حقیقت گروه عاملی هیدروکسیل باعث تقویت ساختار کالکوپیریت و گروه عاملی آمین باعث تقویت ساختار ورتزیت می‌شود [۲۲، ۲۱، ۳]. در واقع همسایگی آمین‌ها با کاتیون‌های فلزی بر روی تشکیل فازهای مختلف تأثیر دارد [۲۱]. با افزایش دما فاز کالکوپیریت که از لحاظ ترمودینامیکی پایدارتر است، به صورت فاز غالب در می‌آید. در حقیقت با افزایش دما فاز ناپایدار ورتزیت موجود در سیستم، تبدیل به فاز کالکوپیریت پایدار می‌شود [۳]. این فرآیند تبدیل، به صورت افزایش شدت پیک اصلی ساختار کالکوپیریت (۱۱۲) و کاهش شدت پیک‌های اصلی فاز ورتزیت (۱۰۱) و (۱۰۰) مشاهده می‌شود. بنابراین به دلیل حضور فازهای جانبی در کنار فازهای اصلی در دماهای پایین‌تر از 240°C ، دمای 240°C برای سنتز نانوذرات CuInS_2 با حلال دی اتیلن گلیکول مناسب است [۲۳].

دماهای مختلف از 120°C تا 240°C را نشان می‌دهد. در جدول شماره ۱ نیز دمای سنتز نمونه‌ها و فازهای تشکیل شده در هر دمای سنتز به صورت کامل ذکر شده است. نتایج نشان می‌دهد که بسته به دمای سنتز، ترکیب فازها از مخلوط فازهای $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ و Cu_{2-x}S و CuInS_2 به ترکیب CuInS_2 تبدیل می‌شود. بنابر قانون لوییس و خواص همسایگی، حلال‌ها (DEG, EDA)، تیواوره و سرفکتانت (PVP) می‌توانند کمپلکس‌های مناسبی را با نمک‌های فلزی بدهند [۸-۱۰]. مس به عنوان اسید لوییس ضعیف با تیواوره بعنوان باز لوییس ضعیف کمپلکس تشکیل می‌دهد و ایندیوم بعنوان اسید لوییس بینابین تمایل به تشکیل کمپلکس با دی اتیلن گلیکول و PVP بعنوان باز لوییس قوی دارد. کمپلکس مس-تیواوره نسبت به کمپلکس‌های ایندیوم واکنش پذیرتر است و با حرارت‌دهی اجزای واکنش تا حدودا 110°C ، سبب تجزیه کمپلکس مس-تیواوره می‌شود تا ترکیب Cu_{2-x}S ($X=0-1$) را تشکیل دهد. در نتیجه کمپلکس In-DEG-EDA تجزیه می‌شود و یون‌های In^{3+} توسط تبادل یونی در شبکه Cu_{2-x}S شرکت می‌کنند تا CuInS_2 و 3Cu^+ را تولید کنند [A].

در حقیقت نخستین جوانه زنی در طول واکنش، مربوط به Cu_2S است و سپس هنگامی که رشد ادامه پیدا می‌کند نانوذرات CuInS_2 توسط تکمیل تبادل کاتیونی، تشکیل می‌شوند [۲۰]. همانطور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، زمانی که دما پایین‌تر از 240°C است، فازهای جانبی ایندیوم سولفات و سولفور در کنار فازهای اصلی حضور دارند. در حقیقت مقداری از $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ نمی‌تواند به In^{3+} آزاد تبدیل شود و در نتیجه نخستین جوانه‌های Cu_{2-x}S نمی‌توانند به CuInS_2 تبدیل



شکل ۲- پراش پرتو ایکس نمونه‌های سنتز شده.

جدول ۱- مشخصات نمونه‌های سنتز شده

فاز بلورین	محیط واکنش	دمای واکنش (°C)
ورتزیت + سولفات ایندیوم + $Cu_{2-x}S + S_6$	DEG+EDA+PVP	۱۲۰
ورتزیت + کالکوپیریت + سولفات ایندیوم + $Cu_{2-x}S + S_6$	DEG+EDA+PVP	۱۵۰
ورتزیت + کالکوپیریت + سولفات ایندیوم + $Cu_{2-x}S + S_6$	DEG+EDA+PVP	۱۸۰
ورتزیت + کالکوپیریت + سولفات ایندیوم + $Cu_{2-x}S + S_6$	DEG+EDA+PVP	۲۱۰
ورتزیت + کالکوپیریت	DEG+EDA+PVP	۲۴۰



دی اتیلن گلیکول و PVP مشاهده می شود. شدت این پیکها کمتر از شدت پیک خالص آنهاست و طول موج پیکها هم مقدار کمی جابجایی دارد [۵، ۱۱، ۱۲]. علت تغییر شدت و همچنین جابجایی پیکها واکنش آنها با نمک عنصر مس و ایندیوم و در نتیجه تغییر انرژی پیوند آنهاست. طیف سبز رنگ مربوط به کمپلکس است که پیکهای 1767cm^{-1} ، 1095cm^{-1} و 1434cm^{-1} و 1511cm^{-1} مربوط به $\delta(\text{C}=\text{S})$ ، $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{N})$ ، $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{S})$ و $\delta(\text{N}-\text{C}-\text{N})$ برای تیواوره و 1767cm^{-1} ، 1299 ، 1195 ، 848cm^{-1} و 2873 مربوط به $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{OH})$ ، $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O})$ ، $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{O})$ و $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ و 1708cm^{-1} مربوط به $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ برای دی اتیلن گلیکول و همچنین بعد از تشکیل کمپلکس زمانی که دما افزایش پیدا کرده و نانوذرات تشکیل می شوند، دی اتیلن گلیکول، PVP و تیواوره با سطح نانوذرات پیوند داتیو تشکیل داده و به صورت یک عامل پوشش دهنده سطحی عمل می کنند که نتیجه از رشد استوالت و آگلومره شدن ذرات به صورت ممانعت کننده فضایی جلوگیری می کنند [۲۴].

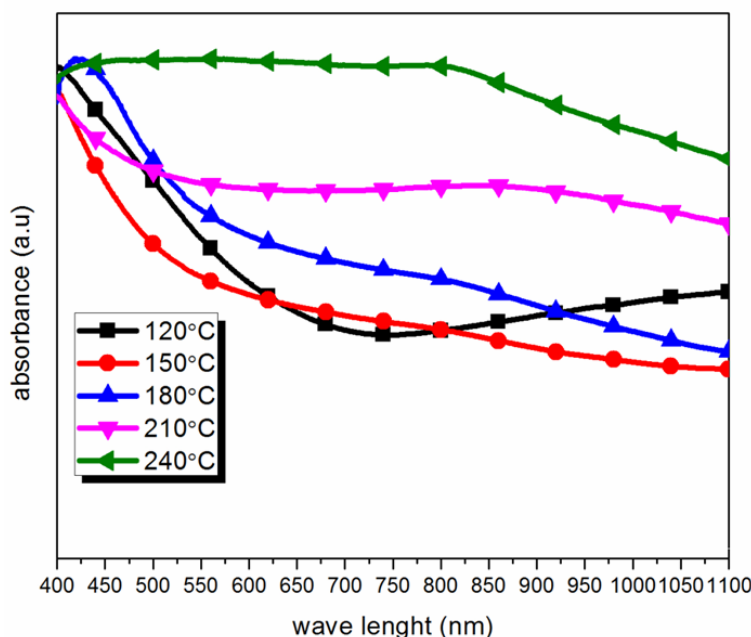
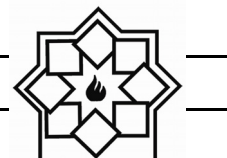
طیف مربوط به محصولات نهایی (خط بنفش) طیفی مشابه با کمپلکس را با کمی جابجایی نشان می دهد. زیرا اتصال کووالانت تیواوره، دی اتیلن گلیکول و PVP با سطح نانو ذرات، نقش عامل اتصال دهنده برای پایداری سطح را ایفا می کند. اتصالات قوی در 1767cm^{-1} ، 1095cm^{-1} و 1434cm^{-1} می تواند مربوط به $\delta(\text{C}=\text{S})$ (حالت خمشی)، $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{N})$ (حالت کششی نامتقارن)، $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{S})$ و $\delta(\text{N}-\text{C}-\text{N})$ گروه عاملی تیواوره باشد. همچنین پیکهای مشخصه در 1767cm^{-1} ، 1121cm^{-1} ، 889cm^{-1} و 1285cm^{-1}

سولفید مس در اغلب نمونه ها به صورت یک فاز جانبی و با مقدار خیلی کم مشاهده می شود. مشاهده می شود زمانی که دمای سنتز 120°C است، فاز ورتزیت، فاز اصلی بوده و فاز کالکوپیریت کمتر است و بر عکس زمانی که دمای سنتز 240°C است ساختار کالکوپیریت نسبت به فاز ورتزیت غلبه دارد. یعنی با افزایش دمای سنتز، درصد تشکیل ساختار کالکوپیریت نسبت به ورتزیت افزایش پیدا می کند. پیکهای اصلی ساختار ورتزیت در نمونه سنتز شده در دمای 240°C در $46/3756^\circ$ ، $38/5314^\circ$ ، $29/78^\circ$ ، $27/8131^\circ$ ، $26/2868^\circ$ قرار دارد که مربوط به صفحات (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱)، (۱۰۲) و (۱۱۰) است.

سطح اتمها عدد همسایگی کمتری نسبت به اتمهای داخلی نانوبلورها دارند، پس PVP، DEG و تیواوره اضافی به سطح نانوبلورها بعنوان عوامل کنترل کننده سطحی متصل می شود تا رشد را کنترل کند و سبب پایداری خوشه ها توسط واکنش هیدروکسیل (OH)، آمین (NH₂) و تیول (SH) با سطح خوشه ها شود [۶]. برای مطالعه جزئیات تشکیل تجربی کمپلکس، سینتیک واکنش توسط نمونه گیری در مراحل مختلف در دماهای بالا و در انتهای واکنش توسط تست FT-IR مشاهده شده است.

با افزایش دما رنگ محلول از زرد شفاف به قهوه ای روشن و در دمای 80°C به قهوه ای تیره تغییر کرد.

شکل ۲ نتایج FT-IR نمونه ها در حالات مختلف شامل تشکیل کمپلکس، انتهای واکنش و منابع خالص دی اتیلن گلیکول (DEG)، PVP و تیواوره (TU) را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود بعد از تشکیل کمپلکس، پیکهای اصلی مربوط به تیواوره،



شکل ۴- طیف جذب ماوراءبنفش-مرئی نمونه‌های سنتز شده.

آنها شیب ملایم و تغییر شیب در نقاط مختلف نشان دهنده این موضوع است.

مراجع

- [1] X. Sheng, L. Wang, Y. Luo, and D. Yang, "Synthesis of hexagonal structured wurtzite and chalcopyrite CuInS_2 via a simple solution route," *Nanoscale Research Letters*, pp. 2–7, 2011.
- [2] M. E. Norako and R. L. Brutchey, "Synthesis of Metastable Wurtzite CuInSe_2 Nanocrystals," *Chemistry of Materials* Vol. 9, pp. 1613–1615, 2010.
- [3] Y. Vahidshad, R. Ghasemzadeh, A. I. Zad, and S. M. Mirkazemi, "Solvothermal synthesis of CuMS_2 ($M = \text{Al}, \text{In}, \text{Fe}$) nanoparticles and effect of coordinating solvent on the crystalline structure," *Scientica Iranica*, vol. 21, pp. 2468–2479, 2014.
- [4] J. Der Wu, L. Ting, and C. Gau, "Synthesis of CuInGaSe_2 nanoparticles by modified polyol route," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 98, pp.

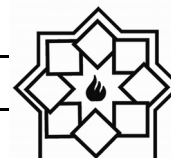
شیب جذب کم یا تدریجی ممکن است به دلیل توزیع گسترده اندازه ذرات و یا وجود عیوب ذاتی در نانو ذرات باشد [۱۵، ۱۴]. افزایش دمای سنتز باعث گسترده شدن توزیع اندازه ذرات می‌شود، که در طیف جذب آنها شیب ملایم و تغییر شیب در نقاط مختلف مؤید همین مطلب است [۷].

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق از روش ترمولیز برای تشکیل نانوکلوئید CuInS_2 استفاده شد. برای تمامی نمونه‌ها، حداقل دمای تجزیه کمپلکس ایندیوم بالاتر از 210°C است. با افزایش دمای سنتز تشکیل فازهای جانبی $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ و Cu_{2-x}S کاهش پیدا می‌کند. همچنین افزایش دمای سنتز به 240°C سبب افزایش میزان فاز کالکوپیریت تشکیل شده نسبت به فاز ورتزیت می‌شود. همچنین افزایش دمای سنتز باعث گسترده شدن توزیع اندازه ذرات می‌شود، که در طیف جذب



- Vacuum Processing of Cu-Chalcogenide Thin Films,” *Journal of nanoscience and nanotechnology*, Vol.12 pp. 6800–6803, 2012.
- [13] L. J. Janik and G. Osmond, “Fourier_transform infrared study of ethylene glycol monoethylether adsorbed on montmorillonite: implications for surface area measurements of clays,” *Clays and clay materials*.vol. 35, pp. 60–67, 1987.
- [14] N. H. Abdullah, Z. Zainal, S. Silong, M. Ibrahim, M. Tahir, K. Tan, and S. Chang, “Thermal Decomposition Synthesis of Nanorods Bismuth Sulphide from Bismuth N-ethyl Cyclohexyl Dithiocarbamate Complex”, *Thermochim. Acta*, Vol. 632, pp. 37-45, 2016.
- [15] Á. F. Á. Tg, “Thermal , FTIR and microhardness studies of bistiourea-urea single crystal,” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 104, pp. 915–921, 2011.
- [16] K. Nose, Y. Soma, T. Omata, and S. Otsuka-yao-matsuo, “Synthesis of Ternary CuInS₂ Nanocrystals□; Phase Determination by Complex Ligand Species”, *Chemistry of Materials*, Vol. 14, pp. 2607–2613, 2009.
- [17] P. Shengjie, L. Yanliang, C. Fangyi, and L. Jing, “Size-controlled chalcopyrite CuInS₂ nanocrystals□: One-pot synthesis and optical characterization”, *Science China Chemistry*, vol. 55, pp. 1236–1241, 2012.
- [18] A. Ghadimi, R. Saidur, and H. S. C. Metselaar, “International Journal of Heat and Mass Transfer A review of nanofluid stability properties and characterization in stationary conditions”, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 54, pp. 4051–4068, 2011.
- [19] S. Roncallo, J. D. Painter, M. J. F. Healy, S. A. Ritchie, M. V. Finnis, K. D. Rogers, J. J. Scragg, P. J. Dale, and G. Zoppi, “Effects of different needles and substrates on CuInS₂ deposited by 404–408, 2012.
- [5] M. K. Ahmed, M. P. Mcleod, J. Nézarivar, and A. W. Giuliani, “Fourier transform infrared and near-infrared spectroscopic methods for the detection of toxic Diethylene Glycol (DEG) contaminant in glycerin based cough syrup,” *Spectroscopy*. vol. 24, pp. 601–608, 2010.
- [6] K M . Koczur, S . Mourdikoudis , L . Polavarapu, "Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis", *Dalton Transactions*, Vol. 24, 2015.
- [7] Y. Qi, Q. Liu, K. Tang, Z. Liang, Z. Ren, and X. Liu, “Synthesis and Characterization of Nanostructured Wurtzite CuInS₂□: A New Cation Disordered Polymorph of CuInS₂,” *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 113, pp. 3939–3944, 2009.
- [8] A. D. P. Leach, J. E. Macdonald, "The Optoelectronic Properties of CuInS₂ Nanocrystals and their Origin", *The Journal of Physical Chemistry Letters*, Vol. 7, pp. 572–583, 2016.
- [9] C. J. Hibberd1, E. Chassaing, W. Liu, D. B. Mitzi, D. Lincot, A. N. Tiwari, Non-vacuum methods for formation of Cu(In, Ga)(Se, S)₂ thin film photovoltaic absorbers, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, Vol. 18, pp. 434–452, 2010.
- [10] X. Sheng, L. Wang, and D. Yang, “Shape and size controlled synthesis of CuInS₂ particles in polyalcohol system used as “printable ink” for thin films,” *Journal of Sol-Gel Science and technology*, pp. 87–91, 2012.
- [11] Y. Vahidshad, M. Nawaz, T. Seyed, and M. Mirkazemi, “One-pot thermolysis synthesis of CuInS₂ nanoparticles with chalcopyrite-wurtzite polytypism structure,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 26, pp. 8960-8972, 2015.
- [12] E. El Hamri, M. Meddah, L. Boulkadat, A. Elfanaoui, K. Bouabid, M. Nya, X. Portier, and A. Ihlal, “Studies of Non-



chalcogenide nanocrystals: synthesis, properties and applications, *Journal of Materials Chemistry C*, Vol. 1, p. 3756, 2013.

- electrostatic spray deposition," *Thin Solid Films*, vol. 519, pp. 3544–3551, 2011.
- [20] A. H. Cheshmehkavar, A. R. Mahjoub, H. Fakhri, and M. Dehghani, "All solution-based processes for fabrication of superstrate-type configuration CuInS_2 thin film solar cells", *RSC Advances*, Vol. 5, 97381–97390, 2015.
- [21] M. S. Engineering, L. Angeles, and W. S. Uni, "Synthesis of Cu - In - S Ternary Nanocrystals with Tunable structure and composition," *Langmuir*, vol 13, pp. 5620–5621, 2008.
- [22] W. M. Haynes, *CRC Handbook of chemistry and physics*, 96th ed. 2015-2016.
- [23] W. Huang, C. Tseng, S. Chang, "Solvothermal Synthesis of Zincblende and Wurtzite CuInS_2 Nanocrystals and Their Photovoltaic Application," *Langmuir*, Vol. 28, pp. 1–6, 2012.
- [24] M. Mousavi-Kamazani, M. Salavati-Niasari, and M. Sadeghinia, "Facile hydrothermal synthesis, formation mechanism and solar cell application of CuInS_2 nanoparticles using novel starting reagents," *Materials Letters*, Vol. 142, pp. 145–149, 2015.
- [25] S. Shei, W. Chiang, and S. Chang, "Synthesis of CuInS_2 quantum dots using polyetheramine as solvent," *Nanoscale Research Letters*, pp. 4–10, 2015.
- [26] S. Asgary, K. Mirabbaszadeh, P. Nayebi, and H. Emadi, "Synthesis and investigation of optical properties of TOPO-capped CuInS_2 semiconductor nanocrystal in the presence of different solvent", *Materials Research Bulletin*, vol. 51, pp. 411–417, 2014.
- [27] Z. Han, D. Zhang, Q. Chen, T. Mei, and S. Zhuang, "One-pot, rapid synthesis of chalcopyrite CuInSe_2 nanoparticles for low-cost thin film solar cell", *Powder Technology*, vol. 249, pp. 119–125, 2013.
- [28] D. Aldakov, A. Lefrançois, P. Reiss, Ternary and quaternary metal