

# FeS 量子点及其复合薄膜的制备与红外特性研究

张泰玮<sup>1,2,3</sup>, 胡 坤<sup>1,2,3</sup>, 李国彬<sup>1,2,3</sup>, 李学铭<sup>1\*</sup>, 唐利斌<sup>2,3\*</sup>, 杨培志<sup>1</sup>

- (1. 云南师范大学 能源与环境科学学院 可再生能源材料先进技术与制备教育部重点实验室, 云南昆明 650500;
2. 昆明物理研究所, 云南昆明 650223;
3. 云南省先进光电材料与器件重点实验室, 云南昆明 650223)

**摘要:** 过渡金属硫属化合物 (TMCs) 因其独特的电子结构和优异的光电性能, 被广泛应用于催化、光电器件和生物成像等领域。硫化亚铁量子点 (FeS QDs) 作为一种 TMCs 纳米材料, 由于较窄的禁带宽度而表现出优异的近红外特性, 在红外探测器方面具有潜在价值。文中采用液相超声剥离法制备了 FeS QDs, 再利用共混法制备得到 FeS QDs/PVA 纳米复合薄膜, 并对 FeS QDs 进行了形貌和结构的表征, 测试了 FeS QDs 和 FeS QDs/PVA 纳米复合薄膜的光学性质。结果表明: FeS QDs 分散性良好, 没有出现团聚现象, 平均粒径约 8.1 nm, 平均高度 8.7 nm, 呈球形, 通过计算得到 FeS QDs 的直接带隙约为 0.23 eV; FeS QDs 及其 PVA 纳米复合薄膜在红外波段均具有明显的吸收和发光特性; 随着激发波长增加, 复合薄膜的峰位发生红移, 表现出 Stokes 位移效应和激发波长依赖性。FeS QDs/PVA 纳米复合薄膜所展示的优异红外吸收和发光特性, 表明其在红外探测、生物医学、光电器件等研究领域具有重要的应用潜力, 有望成为一种新型红外光电材料。

**关键词:** 液相超声剥离; 硫化亚铁; 量子点; 纳米复合薄膜; 红外特性

**中图分类号:** O472<sup>+</sup>.3 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA20230489

## 0 引言

过渡金属硫属化合物 (Transition metal chalcogenides, TMCs) 是一类具有特殊结构的层状化合物, 由过渡金属和硫族元素组成, 因其具有较高的化学稳定性、电子传输能力及生物相容性, 被广泛应用于光电器件、催化、生物医学等领域<sup>[1-4]</sup>。硫化亚铁 (FeS) 是一种典型的 TMCs, 具有密排六方晶体结构, 属于 P6<sub>3</sub>/mmc 空间群, 对称性良好。FeS 体材料具有良好导电性、磁性和光催化特性, 其纳米材料光电性能优异, 化学性质稳定, 生物相容性好, 在光电子器件、磁性材料及生物医学等领域具有广泛的应用前景。Maji 等人<sup>[5]</sup>利用化学沉积法 (CBD) 在涂有氟掺杂氧化锡 (FTO) 的玻璃基底上沉积 FeS 纳米晶薄膜, 将其作为光阴极构建光电化学太阳能电池, 转换效率为 2.6%, 展现出

FeS 纳米薄膜在太阳能电池领域的应用潜力; Malek 等人<sup>[6]</sup>以硝酸铁和硫代硫酸盐为前驱体, 分别通过 CBD 和旋涂沉积法制备得到两种 FeS 薄膜, 结果表明: 两种薄膜在可见光到近红外波长范围内均有稳定的吸收特性, 其直接光学带隙分别为 1.75 eV (CBD) 和 1.81 eV (旋涂); Yang 等人<sup>[7]</sup>经过高温化学法合成 FeS 纳米片, 利用聚乙二醇 (PEG) 进行功能化得到 FeS-PEG, 研究发现, FeS-PEG 在近红外波段具有较强的吸收能力, 并表现出强超顺磁性, 可用于实现肿瘤高效光热消融。近年来, FeS 量子点 (quantum dots, QDs) 因具有高的比表面积、良好的红外吸收特性及生物低毒性等优势备受瞩目。Yang 等人<sup>[8]</sup>将白蛋白 (BSA) 作为约束剂, 采用仿生法成功合成了 FeS@BSA QDs, 平均尺寸约 3 nm, 在近红外区域表现出强吸收特性, 可进一

收稿日期: 2023-09-10; 修订日期: 2023-10-25

基金项目: 云南省科技厅科技人才与平台计划项目 (202205AC160026); “春城计划”高层次人才引进培养工程项目 (2022SCP005)

作者简介: 张泰玮, 男, 硕士生, 主要从事光电材料与器件方面的研究。

导师(通讯作者)简介: 李学铭, 女, 教授, 博士, 主要从事低维纳米材料方面的研究。

通讯作者: 唐利斌, 男, 正高级工程师, 博士, 主要从事光电材料与器件方面的研究。

步用于肿瘤的光热治疗。

目前, FeS 纳米材料的研究主要集中于 FeS 纳米薄膜和纳米颗粒, 有关 FeS QDs 及其复合材料的研究报道相对较少。随着光电器件、生物成像等领域对新型量子点材料的需求不断增加, 加快相关的研究工作是很必要的。液相超声剥离是一种常见的材料制备方法, 早期多用于层状材料的剥离: 在液相环境中, 辅助剂在超声波的驱动下进入到材料分子内部, 借助超声波脉冲能量破坏层间作用力, 使片状结构逐渐剥离, 形成片层极少的纳米材料。该方法设备简单、耗材少、容易操控, 现已发展为一种制备 QDs 的方法。

聚乙烯醇 (PVA) 是一种水溶性聚合物, 具有透明度高、热稳定性好、绿色无毒及成膜能力强等优点, 可作为基底材料与 FeS QDs 复配并提供柔性支撑, 同时可以有效减少 FeS QDs 团聚, 提升其稳定性和加工

性能。文中采用工艺简便、成本低廉的液相超声剥离法制备 FeS QDs, 并将 FeS QDs 与 PVA 复配得到 FeS QDs/PVA 纳米复合薄膜, 对制备得到的 FeS QDs 及其 PVA 纳米复合薄膜进行红外光学性能研究, 以期发现 FeS QDs 及其复合薄膜在红外光学领域的更多应用潜力。

## 1 实验

### 1.1 FeS QDs 的制备

实验采用液相超声剥离法制备 FeS QDs, 制备流程如图 1 所示。称取 0.15 g FeS 粉末 (纯度  $\geq 99.9\%$ ) 置于研钵中研磨 2 h; 将磨好的粉末倒入 50 mL 的异丙醇 (IPA, 纯度  $\geq 99.7\%$ ) 中混合均匀; 再将其置于超声仪中以 120 W 的功率超声 2 h, 超声后的溶液以 500 r/min 离心 5 min, 取上层清液即为 FeS QDs 溶液。

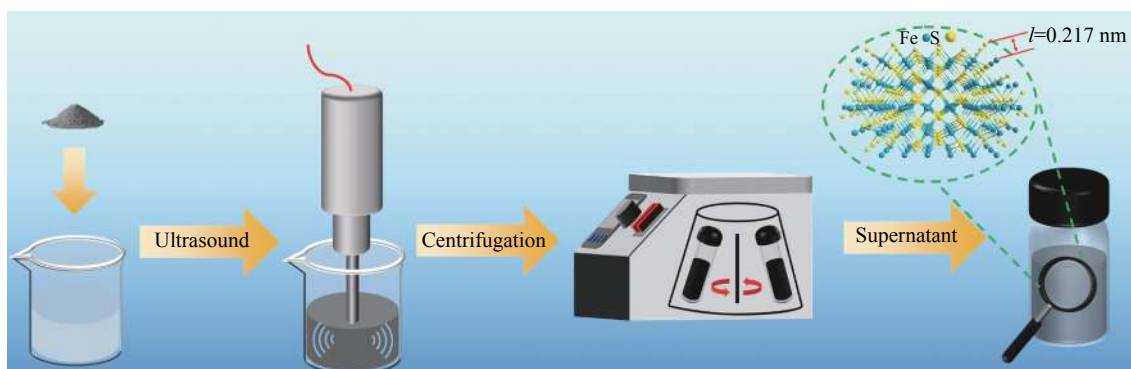


图 1 FeS QDs 的制备流程图

Fig.1 Flow chart preparation of FeS QDs

### 1.2 FeS QDs/PVA 纳米复合薄膜的制备

实验采用共混法制备 FeS QDs/PVA 纳米复合薄膜, 步骤如下: 分别取 0.4 g PVA 粉末和 20 mL 去离子水加入烧杯中, 磁力加热搅拌 45 min 直至粉末完全溶解, 再加入 4 mL FeS QDs 溶液继续加热搅拌 15 min; 取 4 mL 混合溶液滴铸于金属样品盒内; 放置在 40 °C 加热板上加热 4 h 成膜。

### 1.3 FeS QDs 及 FeS/PVA 纳米复合薄膜的表征与测试

采用透射电子显微镜 (TEM, FEI Tecnai G2 F30 S-Twin)、原子力显微镜 (AFM, 日本精工 SPA-400) 及能谱仪 (EDS, NOVA NANOSEM 450) 对 FeS QDs 的尺寸、形貌、结构和元素组分进行表征测试; 采用 X 射线光电子能谱 (XPS, PHI Versa 探针 II)、傅里叶变换

红外光谱 (FTIR, Nicolet iS10)、X 射线衍射 (XRD, Empyrean Ultima IV) 和拉曼光谱 (Raman, Horiba Jobin-Yvon LabRAM HR800) 对 FeS QDs 的物相组成及成键特性进行分析; 采用紫外-可见分光光度计 (UV-Vis, Shimadzu UV-3600) 和荧光光谱仪 (Hitachi, F-4500) 测试 FeS QDs 及 FeS QDs/PVA 纳米复合薄膜的光学特性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 制备机理分析

文中以 IPA 为分散剂, 采用液相超声剥离法制备 FeS QDs, 反应机理如下: 超声波在 IPA 溶液体系中产生高频振荡, 使 IPA 发生膨胀, 产生大量空化微气

泡。随着气泡的不断生成、长大以及炸裂会产生持续且强烈的冲击波，导致 FeS 颗粒间强烈的相互碰撞，不断破坏 FeS 内部的化学键和分子结构，使 FeS 大颗粒逐步解体形成小颗粒，小颗粒被超声冲击后继续解体，最终形成分散性良好的 FeS QDs。在超声作用下，FeS QDs 具有良好的分散性和均匀性，未出现聚集。在此过程中，通过调控反应参数和超声波功率，可获得不同尺寸的 FeS QDs，进而实现对其光电特性的调控。

在液相超声剥离制备中，溶剂的选择至关重要，直接影响到 QDs 的形成和特性。IPA 是一种有机极性溶剂，文中作为超声传导介质使用。极性溶剂具有较强的溶解和分散能力，其所含的官能团(如羟基、羰基等)能与 FeS 表面的硫原子产生相互作用，有利于 FeS QDs 剥离并在溶液中保持稳定的分散态。而非极性溶剂的溶解和分散能力都较弱，不利于 FeS QDs 的剥离和分散。此外，溶剂黏度也会对 FeS QDs 的制备产生影响：黏度过高会导致超声剥离效果差，

QDs 分散性降低；黏度过低则会出现剥离不均匀，QDs 易团聚。适宜的黏度有利于溶剂中形成微小流动，促进 FeS QDs 的剥离和分散。除了溶剂，FeS 粉末粒度、反应体系温度等也是影响 FeS QDs 制备的因素，需要通过多次反复实验才能最终确定。

FeS QDs/PVA 纳米复合薄膜是采用共混法制备得到，通过调控 PVA 溶液的浓度，可促进后期薄膜的形成，利用磁力搅拌将 FeS QDs 分散在 PVA 溶液中，可提高薄膜内 QDs 的均匀性。在共混的过程中通过静电吸引力、氢键和范德瓦尔斯力等相互作用，使 FeS QDs 和 PVA 结合在一起。在加热条件下，PVA 分子链开始交联和固化，形成交联网络结构，FeS QDs 被嵌在 PVA 基质中，最终形成稳定的 FeS QDs/PVA 纳米复合薄膜。

### 2.2 FeS QDs 形貌与结构分析

图 2(a) 是 FeS QDs 的 TEM 图和粒径直方分布图，可以看出 QDs 分散性良好，粒径分布在 6~10 nm 之间，平均尺寸约为 8.1 nm。由于量子点的带隙大小

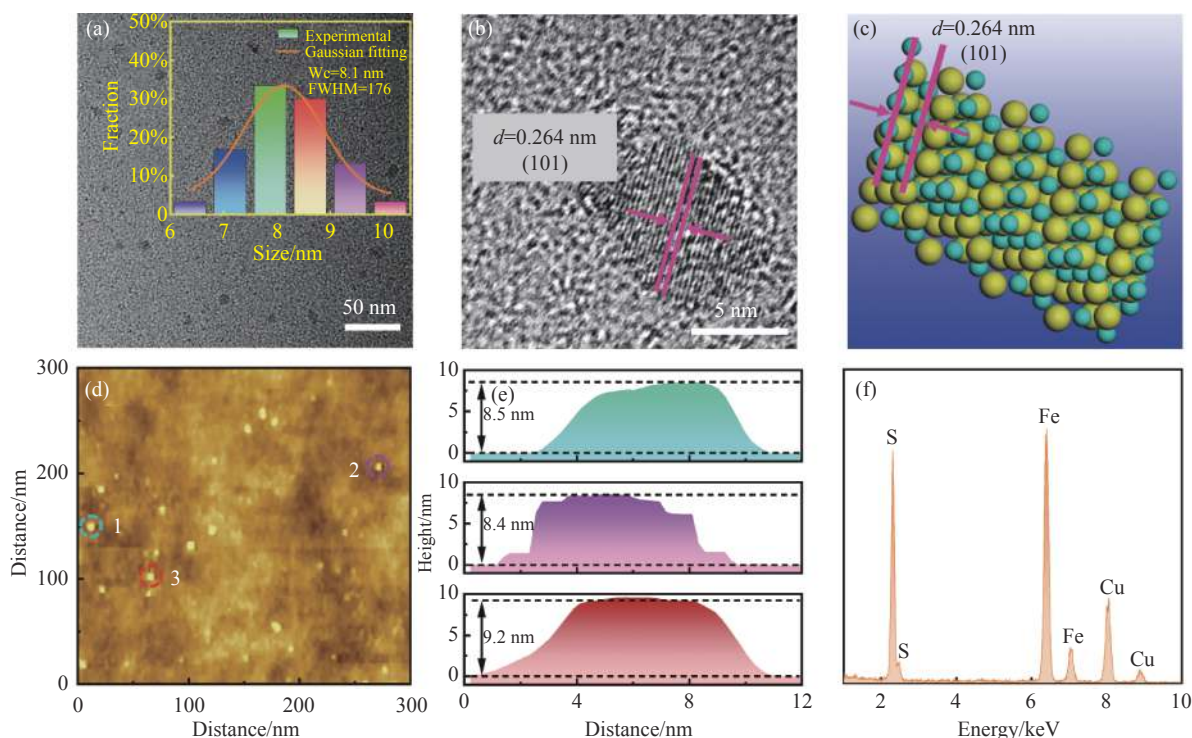


图 2 FeS QDs 的形貌、结构及组分表征 (a) TEM 图 (插图为粒径分布图); (b) HR-TEM 图; (c) 晶体结构模型; (d) AFM 图; (e) 在图 (d) 中所标 1、2 和 3 号处位置的粒径高度分析图; (f) EDS 能谱

Fig.2 The morphology, structure and component characterizations of FeS QDs. (a) TEM image (inset shows the particle size distribution); (b) HR-TEM image; (c) Crystal structure model; (d) AFM image; (e) Height analysis of the particle sizes at positions 1, 2, and 3 marked in Fig.(d); (f) EDS energy spectrum

主要与其尺寸有关,故利用公式(1)对 FeS QDs 的带隙进行计算<sup>[9]</sup>。

$$E_g(\text{QDs}) = E_g(\text{bulk}) + \frac{h^2}{8R^2} \left[ \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right] + \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r R} \quad (1)$$

式中:  $E_g(\text{QDs})$  为量子点带隙;  $E_g(\text{bulk})$  为体材料带隙;  $R$  为量子点半径;  $m_e$ 、 $m_h$  及  $\epsilon_r$  分别为材料的电子有效质量、空穴有效质量和相对介电常数;  $h$  为普朗克常数;  $e$  为元电荷;  $\epsilon_0$  为真空介电常数。将 FeS 的相关参数<sup>[10-13]</sup>代入公式(1),计算得到 FeS QDs 的带隙为 0.23 eV。由于 QDs 的带隙值与其激子峰的波长成倒数关系<sup>[14]</sup>,可知文中的 FeS QDs 在红外波段具有良好的吸收能力。

图 2(b) 是 FeS QDs 的 HR-TEM 图,其晶格间距为 0.264 nm,对应 (1, 0, 1) 晶面。通过 Materials Studio 软件对 FeS QDs 建立晶体结构模型,如图 2(c) 所示,Fe 原子和 S 原子沿着 (1, 0, 1) 晶面有序排列,形成稳定的晶体结构。图 2(d) 是 FeS QDs 的 AFM 表征结果,可以看到 QDs 尺寸均匀,分散性良好,从中随机选取三个 QDs,分别标记为 1、2、3,进行粒径高度分析,如图 2(e) 所示,高度分别约为 8.5、8.4、9.1 nm,平均高度 8.7 nm,该结果与 TEM 测得的尺寸相近,表明制备的 FeS QDs 呈球形。通过图 2(f) 的 EDS 元素

分析图,可以得知 FeS QDs 中元素的相对含量:排除铜网中的 Cu、C 等元素的干扰,Fe 元素 (53.2%) 和 S 元素 (46.8%) 的原子比例近似为 1 : 1。

### 2.3 FeS QDs 的组分、价键、物相及振动光谱分析

图 3(a) 是 FeS QDs 的 XPS 全谱图,图中有 4 种类型的峰,分别为 S 2p、Fe 2p、C 1s 和 O 1s,其中 C 1s 和 O 1s 可能是分散剂 IPA 残留导致的;为了深入分析 FeS QDs 中 S 2p 和 Fe 2p 的存在形式,对其进行分峰拟合处理,S 2p 的 XPS 谱如图 3(b) 所示,共有 4 种形式:  $\text{S}^{2-} 2p_{3/2}$  (161.42 eV)、 $\text{S}_n^{2-} 2p_{3/2}$  (163.16 eV)、 $\text{S}^{2-} 2p_{1/2}$  (164.41 eV) 和  $\text{SO}_4^{2-}$  (168.95 eV),其中  $\text{SO}_4^{2-}$  可能是由于  $\text{S}^{2-}$  被空气中的氧气氧化所导致;Fe 2p 的 XPS 谱如图 3(c) 所示,共有 4 种形式:  $\text{Fe}^{2+} 2p_{3/2}$  (710.48 eV)、 $\text{Fe}^{3+} 2p_{3/2}$  (712.01 eV)、 $\text{Fe}^{3+} 2p_{1/2}$  (720.32 eV) 和  $\text{Fe}^{2+} 2p_{1/2}$  (724.73 eV),根据峰值强度进行分析 Fe 2p<sub>3/2</sub> 占主导,这与文献 [15-17] 报道的峰位位置相接近。图 3(d) 是 FeS QDs 的红外傅里叶变化光谱表征结果,\*标记的两个峰从左到右分别为 O-H 和 C=O 的伸缩振动吸收峰<sup>[18]</sup>,这可能是因为有机溶剂 IPA 中的 C、H 和 O 结合导致的,1108 cm<sup>-1</sup> 和 616 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰对应 Fe-S 的伸缩振动<sup>[19]</sup>,表明样品中存在 FeS。图 3(e) 是 X 射线衍射谱的测试结果,通过对比 PDF 标准卡片

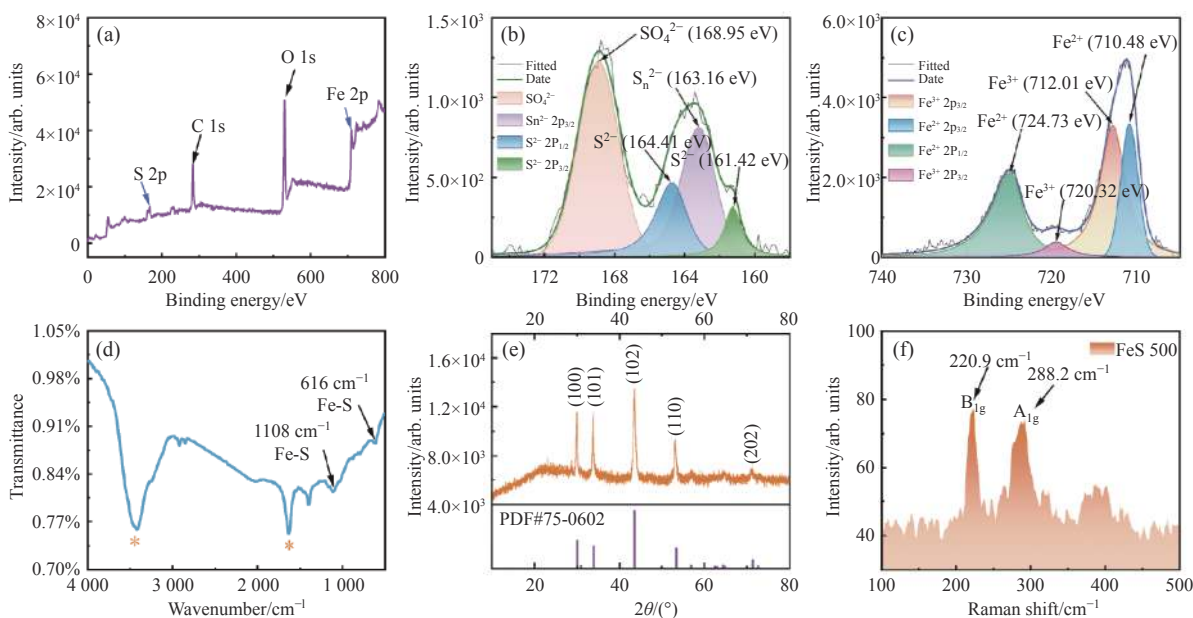


图 3 FeS QDs 组分、化学键、物相及振动光谱分析 (a) XPS 全谱图; (b) S 2p XPS 谱; (c) Fe 2p XPS 谱; (d) FTIR 谱; (e) XRD 衍射图; (f) Raman 谱  
Fig.3 The component, chemical bond, phase and vibrational spectrum analysis of FeS QDs (a) XPS full spectrum; (b) S 2p XPS spectrum; (c) Fe 2p XPS spectrum; (d) FTIR spectrum; (e) XRD diffraction pattern; (f) Raman spectrum

得知 FeS 晶胞中 Fe-S 的键长为 0.217 nm, 与 Fang<sup>[20]</sup> 报道的一致, 图中  $2\theta=30.1^\circ$ 、 $2\theta=33.9^\circ$ 、 $2\theta=43.6^\circ$ 、 $2\theta=53.4^\circ$  和  $2\theta=71.3^\circ$  处的衍射峰分别对应于 FeS 的 (1, 0, 0)、(1, 0, 1)、(1, 0, 2)、(1, 1, 0) 和 (2, 0, 2) 晶面, 图中没有出现其他衍射峰, 表明样品纯度高; 图 3(f) 是 FeS QDs 的拉曼光谱图, 在 220.9、288.2  $\text{cm}^{-1}$  处均出现特征峰, 分别归因于 FeS 的不对称和对称拉伸模式, 即  $B_{1g}$  模式和  $A_{1g}$  模式, 表明 FeS 是切实存在的<sup>[21-23]</sup>。

### 2.4 FeS QDs 及 FeS QDs/PVA 纳米复合薄膜光学特性分析

图 4(a) 是 FeS QDs 的 UV-Vis 吸收光谱测试结果, 可以清楚地看到 FeS QDs 在紫外到近红外波段 (200~2 000 nm) 都存在较强吸收, 当波长大于 350 nm 时, 同一个样品的吸收强度不随波长增加而变化。图 4(a) 中的插图是 FeS QDs 溶液在不同光照下的照

片, 可以看到样品在自然光下呈灰黑色, 在波长为 254 nm 和 365 nm 的紫外光照射下分别呈紫色和蓝色, 表明 FeS QDs 溶液存在荧光效应。为进一步研究纯 FeS QDs 薄膜的吸收特性, 将 FeS QDs 溶液旋涂在石英衬底上成膜进行测试, 如图 4(b) 所示, FeS QDs 薄膜在紫外波段到红外波段 (200~3 300 nm) 都具有吸收, 随着波长的增加, 薄膜的吸收强度逐渐降低, 但下降幅度不大。图 4(c) 是 PVA 薄膜和 FeS QDs/PVA 纳米复合薄膜的 UV-Vis 吸收光谱, 插图是自然光照下拍摄的照片, 测试表明 PVA 薄膜自身在 250~2 500 nm 波段内没有明显吸收, 而 FeS QDs/PVA 纳米复合薄膜在 200~2 500 nm 范围内都具有较强的吸收, 且吸收强度不随波长增加而变化, 表明 FeS QDs 与 PVA 复合成膜后从紫外到红外波段具有稳定的吸收。

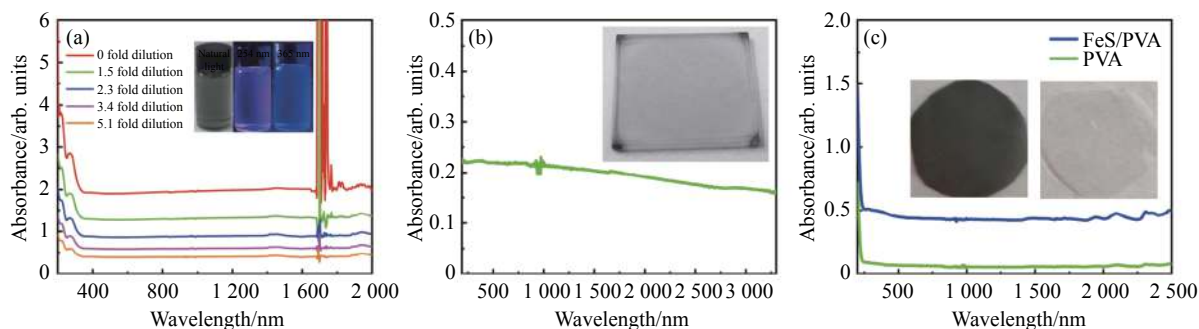


图 4 FeS QDs 及 FeS QDs/PVA 纳米复合薄膜 UV-Vis 吸收光谱。(a) FeS QDs 溶液 (插图: 自然光和紫外光下的 FeS QDs 溶液); (b) FeS QDs 薄膜; (c) PVA 薄膜和 FeS QDs/PVA 复合薄膜 (插图: PVA 薄膜 (右) 和 FeS/PVA 复合薄膜 (左) 的照片)

Fig.4 UV-Vis absorption spectrum of FeS QDs and FeS QDs/PVA nanocomposite films. (a) FeS QDs solution, (inset: FeS QDs solution under natural light and UV light); (b) FeS QDs films; (c) PVA films and FeS QDs/PVA composite films (inset: photographs of PVA films (right) FeS/PVA composite films (left))

图 5(a) 是 FeS QDs 溶液的 PL 光谱图, 随着激发光波长的增加, PL 的峰值逐渐向长波方向移动, 为了更直观地反映这一现象, 对其进行归一化处理, 结果如图 5(b) 所示, 其峰值位置从 525 nm 增加到 601 nm, 表明 PL 峰对激发波长具有依赖性。这种现象可能是由量子尺寸效应和表面态引起的; 由于量子尺寸效应, FeS QDs 能带结构和能级分布受到限制; 当激发波长增加时, FeS QDs 中电子跃迁到导带的能量也会增加, 这将导致激子的束缚能量增加。而 PL 峰的位置通常对应于激子的发射能量, 因此 FeS QDs 的 PL 峰会出现红移现象; 表面态的存在可能导致 FeS QDs

形成多个能级, 对应多个能级跃迁。综合考虑以上因素, PL 峰对激发波长表现出依赖性。该现象在大部分 QDs 中均有体现<sup>[24-27]</sup>。图 5(a) 插图是 FeS QDs 在近红外波段的 PL 光谱图, 由此可以看到, 当激发波长从 550 nm 增加到 700 nm 时, FeS QDs 在近红外波段仍存在发光现象。图 5(c) 是 FeS QDs 的 PLE 光谱图, 当发射光波长从 480 nm 增加到 650 nm 时, FeS QDs 的 PLE 峰也出现类似 PL 峰的红移现象。归一化处理的 PLE 光谱图如图 5(d) 所示, 其峰值位置从 441 nm 增加到 520 nm; 图 5(c) 插图是 FeS QDs 在近红外波段的 PLE 光谱图, 当发射光波长从 600 nm 增

加至 750 nm 时,可以看到 FeS QDs 在近红外波段仍存在较强的响应。图 5(e) 为 FeS QDs/PVA 纳米复合薄膜的 PL 图,可以看出当激发光波长从 280 nm 逐渐增加到 400 nm 时,复合薄膜的 PL 峰同样表现出对激发波长的依赖性,图 5(e) 的插图是 FeS QDs/PVA 纳米

复合薄膜在近红外波段的 PL 光谱图,当激发光波长从 420 nm 增加至 500 nm 时,同样可以观察到其在 650~900 nm 的近红外波段存在发光现象。图 5(f) 是将图 5(e) 进行归一化处理得到的,可以看到纳米复合薄膜出现明显的红移现象。

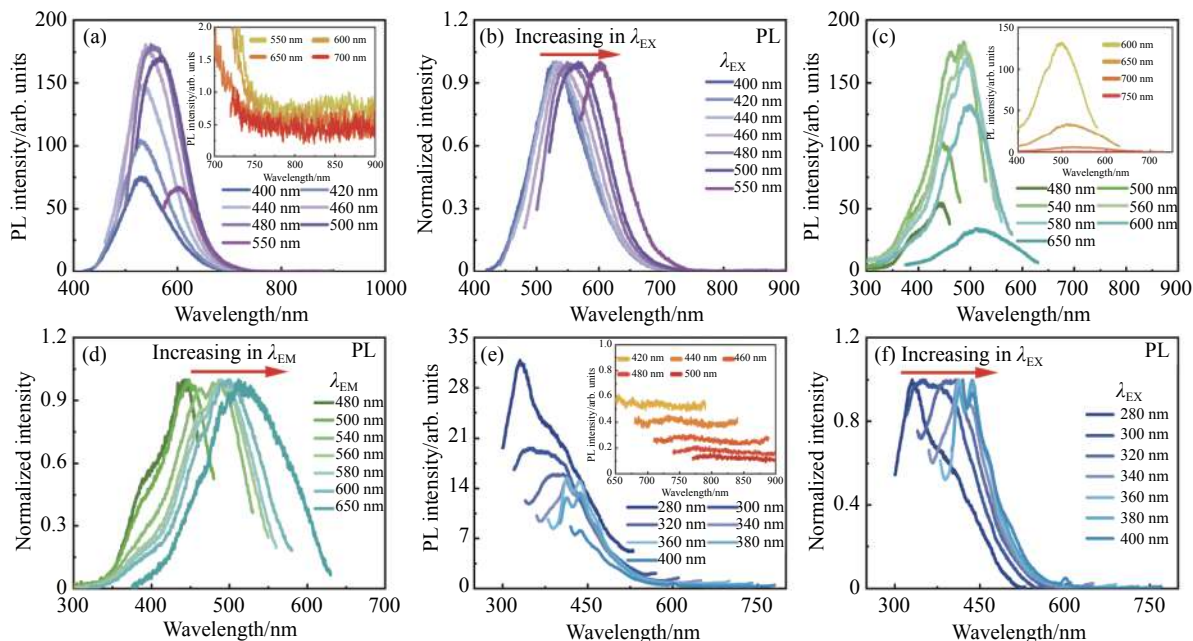


图 5 FeS QDs 及 FeS QDs/PVA 纳米复合薄膜 PL 和 PLE 光谱 (a) FeS QDs 的 PL 图 (插图: 近红外的 PL 图); (b) FeS QDs 归一化的 PL 图; (c) FeS QDs 的 PLE 图 (插图: 近红外的 PLE 图); (d) FeS QDs 归一化的 PLE 图; (e) FeS QDs/PVA 复合薄膜的 PL 图 (插图: 复合薄膜在近红外的 PL 图); (f) FeS QDs/PVA 复合薄膜归一化的 PL 图

Fig.5 PL and PLE spectra of FeS QDs and FeS QDs/PVA nanocomposite films. (a) PL plots of FeS QDs (inset: PL plots of NIR); (b) PL plots of FeS QDs normalised; (c) PLE plots of FeS QDs (inset: PLE plots in NIR); (d) PLE plots of FeS QDs normalised; (e) PL plots of FeS QDs/PVA composite films (inset: PL plots of the composite films in NIR); (f) PL plots of FeS QDs/PVA composite films normalised

### 3 结 论

文中以 FeS 粉末为前驱物,采用液相超声法制备出分散性良好的 FeS QDs,平均粒径约 8.1 nm,平均高度约 8.7 nm,并通过共混法得到 FeS/PVA 纳米复合薄膜;经计算得出 FeS QDs 的带隙为 0.23 eV,在红外波段具有良好的吸收能力。UV-Vis 测试,表明 FeS QDs 的溶液、薄膜及 FeS/PVA 纳米复合薄膜在紫外到红外波段具有明显吸收;通过 PL 和 PLE 测试发现,FeS QDs 和 FeS/PVA 纳米复合薄膜在红外波段均有光致发光特性,且随着激发波长的增加,峰位出现红移,表现出激发波长依赖的发光特性。综上所述,FeS QDs 及 FeS QDs/PVA 纳米复合薄膜均具有良好的红外光学特性,在红外探测、生物医学和光电器件等领域具

有重要的应用潜力,有望成为一种新型红外材料。

### 参考文献:

- [1] Xu Yuan, Li Guodong, Li Ruoshui, et al. PbS/CdS heterojunction thin layer affords high-performance carbon-based all-inorganic solar cells [J]. *Nano Energy*, 2022, 95: 106973.
- [2] Niu Yue, Zeng Junwei, Liu Xiangcheng, et al. A photovoltaic self-powered gas sensor based on all-dry transferred MoS<sub>2</sub>/GaSe heterojunction for ppb-level NO<sub>2</sub> sensing at room temperature [J]. *Advanced Science*, 2021, 8(14): 2100472.
- [3] Li Yangju, Dong Haoran, Li Long, et al. Recent advances in waste water treatment through transition metal sulfides-based advanced oxidation processes [J]. *Water Research*, 2021, 192: 116850.
- [4] Varnika Y, Shounak R, Prem S, et al. 2D MoS<sub>2</sub>-based nanomaterials for therapeutic, bioimaging, and biosensing

- applications [J]. *Small*, 2019, 15(1): 1803706.
- [5] Swarup Kumar Majia, Amit Kumar Duttaa, Papu Biswas, et al. Nanocrystalline FeS thin film used as an anode in photo-electrochemical solar cell and as hydrogen peroxide sensor [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012, 166: 726-732.
- [6] Malek T J, Chaki S H, Giri R K, et al. The structural, morphological, and optical study of chemical bath deposition and a spin coating deposited mackinawite FeS thin films [J]. *Applied Physics A*, 2022, 128(9): 830.
- [7] Yang Kai, Yang Guangbao, Chen Lei, et al. FeS nanoplates as a multifunctional nano-theranostic for magnetic resonance imaging guided photothermal therapy [J]. *Biomaterials*, 2015, 38: 1-9.
- [8] Yang Weitao, Xiang Chenyang, Xu Yu, et al. Albumin-constrained large-scale synthesis of renal clearable ferrous sulfide quantum dots for T<sub>1</sub>-Weighted MR imaging and phototheranostics of tumors [J]. *Biomaterials*, 2020, 255: 120186.
- [9] Badawi A, Al-hosiny N, Abdallah S, et al. Tuning photocurrent response through size control of CdTe quantum dots sensitized solar cells [J]. *Solar Energy*, 2013, 88: 137-143.
- [10] Bao S K. Study on preparation and properties of novel chalcogenide nano-semiconductor [D]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2015. (in Chinese)
- [11] Dong Shizhi, Li Yanshuai, Hu Xudong, et al. Application of MoS<sub>2</sub>-FeS functional carrier loaded Ni single-atom catalysts on HER: first principle [J]. *Nanotechnology*, 2022, 33(27): 275401.
- [12] Byoung-Gon Kim, Chong-Lyuck Park, Jae-Ryeong Lee. Dielectric properties of iron sulfide in coal by microwave irradiation [J]. *Journal of the Korean Society of Mineral and Energy Resources Engineers*, 2013, 50(6): 838-847.
- [13] Cai Q. Application of noble metal/semiconductor composites: Surface Enhanced Spectroscopy (SES) substrates and *In-situ* monitoring [D]. Suzhou: Soochow University, 2015. (in Chinese)
- [14] Li Y Y. Preparation of infrared quantum dots-composite film and reasearch on optical properties [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2021. (in Chinese)
- [15] Wang R. Preparation and electrochemical performance of iron-based nanoelectrode materials [D]. Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology, 2020. (in Chinese)
- [16] Cai Jingjing, Liu Huijun, Luo Yulin, et al. Single-phase bimetal sulfide or metal sulfide heterojunction: Which one is better for reversible oxygen electrocatalyst? [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 74: 420-428.
- [17] Hong Qiaofeng, Liu Chao, Wang Zhenbei, et al. Electron transfer enhancing Fe(II)/Fe(III) cycle by sulfur and biochar in magnetic FeS@biochar to active peroxymonosulfate for 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid degradation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 417: 129238.
- [18] Bai Zhiyan, Yang Qi, Wang Jianlong. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/multi-walled carbon nanotubes as an efficient catalyst for catalytic ozonation of p-hydroxybenzoic acid [J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2016, 13: 483-492.
- [19] Sun Yong, Danish Muhammad, Ali Meesam, et al. Trichloroethene degradation by nanoscale CaO<sub>2</sub> activated with Fe(II)/FeS: the role of FeS and the synergistic activation mechanism of Fe(II)/FeS [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 394: 124830.
- [20] Fang L. Study on the effect and mechanism of iron sulfide nanoenzyme for the prevention and treatment of bacterial vaginitis [D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2022. (in Chinese)
- [21] Duan Yefan, Li Qi, He Panpan, et al. Ultrathin FeS nanosheets with high chemodynamic activity for sensitive colorimetric detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and glutathione [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2022, 33(6): 3217-3220.
- [22] Hansson E B, Odziemkowski M S, Gillham R W. Formation of poorly crystalline iron monosulfides: surface redox reactions on high purity iron, spectroelectrochemical studies [J]. *Corrosion Science*, 2006, 48(11): 3767-3783.
- [23] Zhao He, Zeng Linghui, Xu Xiaoliang. Simple synthesis of monoatomic layer FeS semiconductor nanosheets and its application in photocatalytic reduction of carbon dioxide [J]. *Low Temperature Physical Letters*, 2020, 42(3): 152-157. (in Chinese)
- [24] Wang Yan, Liu Yang, Zhang Jianfang, et al. Cryo-mediated exfoliation and fracturing of layered materials into 2D quantum dots [J]. *Science Advances*, 2017, 3(12): e1701500.
- [25] Liu Yang, Liang Chenglu, Wu Jingjie, et al. Reflux pretreatment-mediated sonication: A new universal route to obtain 2D quantum dots [J]. *Materials Today*, 2019, 22: 17-24.
- [26] Li Hongling, Tay R Y, Tsang S H, et al. Controllable synthesis of highly luminescent boron nitride quantum dots [J]. *Small*, 2015, 11(48): 6491-6499.
- [27] Lai S K, Luk C M, Tang Libin, et al. Photoresponse of polyaniline-functionalized graphene quantum dots [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(12): 5338-5343.

# Study on preparation and infrared properties of FeS quantum dots and their composite films

Zhang Taiwei<sup>1,2,3</sup>, Hu Kun<sup>1,2,3</sup>, Li Guobin<sup>1,2,3</sup>, Li Xueming<sup>1\*</sup>, Tang Libin<sup>2,3\*</sup>, Yang Peizhi<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Advanced Technique & Preparation for Renewable Energy Materials, Ministry of Education, School of Energy and Environmental Sciences, Yunnan Normal University, Kunming 650500, China;

2. Kunming Institute of Physics, Kunming 650223, China;

3. Yunnan Key Laboratory of Advanced Photoelectric Materials & Devices, Kunming 650223, China)

## Abstract:

**Objective** Compared with other quantum dots (QDs), infrared QDs have narrower band gaps, wider absorption ranges, and longer fluorescence wavelengths. Therefore, they show greater potential in areas such as bioimaging, tumor treatment, photodetector and solar concentrators. As transition metal chalcogenides (TMCs), FeS QDs are promising infrared detection materials due to their narrow band gap, low toxicity, and strong near-infrared absorption. Forming them into thin films is an effective approach to enhance the stability and processability of QDs. At present, the research about FeS mainly focuses on nanofilms and nanoparticles, and there are few reports on FeS QDs and their composite films. In this paper, we studied the preparation of FeS QDs by liquid-phase ultrasonic exfoliation, and prepared FeS/PVA composite films by mixing FeS QDs with polyvinyl alcohol (PVA). We tested and analyzed the infrared characteristics of FeS QDs in order to explore their potential applications in the field of infrared, and its application in the field of infrared optics was prospected.

**Methods** FeS QDs solution was prepared by liquid phase ultrasonic exfoliation method. The preparation steps were as follows: 0.15 g of FeS powder (purity  $\geq 99.9\%$ ) was weighed and placed in a mortar, followed grinding for 2 h. The ground FeS powder was then mixed with 50 mL of isopropyl alcohol (IPA, purity  $\geq 99.7\%$ ) dispersant, and placed in the ultrasonic instrument at 120 W power for 2 h. After ultrasonic, the solution was centrifuged at 500 r/min for 5 minutes, taking out the supernatant, FeS QDs solution was obtained. Collect in a reagent bottle for further use.

FeS QDs/PVA nanocomposite films were prepared using a blending method, following the steps below: 0.4 g of PVA powder was weighed and added to a beaker containing 20 mL of deionized water. The mixture was placed on a magnetic heating stirrer and continuously stirred at elevated temperature for 45 min until the powder was completely dissolved. Then, 4 mL of the FeS QDs solution was added to the mixture, and the heating and stirring kept on an additional 15 min. Subsequently, 4 mL of the mixed solution was drop-cast onto a metal sample holder, and the film was formed by heating the sample holder on a heating plate at 40 °C for 4 h.

FeS QDs were characterized and analyze for size, morphology, structure, and elemental composition using transmission electron microscopy (TEM), atomic force microscopy (AFM), and energy spectroscopy (EDS). The phase composition and bonding properties of FeS QDs were analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and Raman spectroscopy. The optical properties of FeS QDs and FeS QDs/PVA nanocomposite films were studied using UV-Vis spectrophotometer and fluorescence spectrometer.

**Results and Discussions** Both FeS QDs and FeS QDs/PVA nanocomposite films exhibit significant absorption



and luminescence characteristics in the infrared band (Fig.4(a), (b), (c)). As the excitation wavelength increase, the PL peak of the FeS QDs/PVA nanocomposite film shows a clear redshift, which shows obvious Stokes shift and excitation wavelength dependence (Fig.5(e)).

**Conclusions** FeS QDs with an average particle size of 8.1 nm were successfully prepared by liquid phase ultrasonic exfoliation method. FeS/PVA nanocomposite films were prepared by blending FeS QDs with PVA. UV-Vis tests show that FeS QDs and FeS/PVA nanocomposite films exhibit absorption from ultraviolet to infrared band (200-2500 nm). PL test shows that they have photoluminescence in infrared band. PL peaks show significant redshift and Stokes shift, indicating that both are wavelength dependence. In addition, FeS/PVA nanocomposite film shows excellent infrared optical properties, especially the absorption and luminescence characteristics in the infrared band. These results show that FeS QDs and its nanocomposite films have important application potential in the field of infrared optics, and provide a new idea for the development of infrared optical devices.

**Key words:** liquid phase ultrasonic exfoliation; FeS; quantum dots; nanocomposite film; infrared characteristic

**Funding projects:** Science and Technology Talents and Platform Project of Science and Technology Department of Yunnan Province (202205AC160026); Spring City Plan: the High-level Talent Promotion and Training Project of Kunming (2022SCP005)