

## 光電変換素子への応用に向けた Ag-Bi-S 量子ドットの液相化学合成

(名大院工) ○秋吉 一孝・張 文韜・亀山 達矢・鳥本 司

Solution-phase synthesis of Ag-Bi-S quantum dots for the application to photovoltaics (*Nagoya Univ.*) ○Kazutaka Akiyoshi, Wentao Zhang, Tatsuya Kameyama, Tsukasa Torimoto

Quantum dot (QD) solar cells have been intensively investigated because of their controllable optical properties for improving energy conversion efficiency. However, conventional binary QDs such as PbS and CdSe contain highly toxic heavy metals and then have been severely limited in their use for practical applications. In this study, we report the colloidal preparation of less-toxic Ag-Bi-S QDs with the bandgap in the near-IR region. The obtained QDs had a tunable electronic energy structure and their photoelectrochemical properties were varied by modifying the particle size and composition.

**Keywords :** semiconductor photoelectrode; quantum size effect;  $\text{AgBiS}_2$

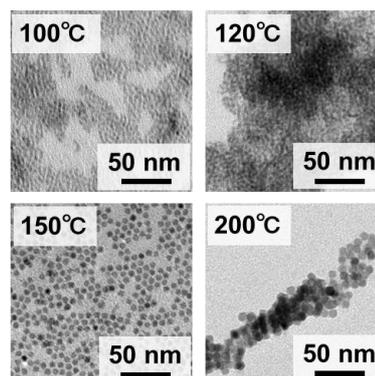
**【緒言】**量子ドット(QD)太陽電池は、CdSe や PbS などの近赤外光応答する QD を用いることで高い変換効率が期待されるため、活発に研究されている。しかしこれらの二元 QD は高毒性な Cd や Pb を含有するため、広範囲な利用は制限されている。本研究では、近赤外域にバンドギャップ( $E_g$ )を有する低毒性な Ag-Bi-S QD に注目した<sup>1)</sup>。

液相化学合成法を開発し、粒径・組成の変調によるエネルギー構造と光電気化学特性の制御を試みた。

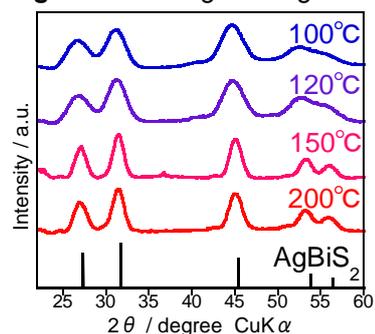
**【実験】**酢酸銀と酢酸ビスマス、硫黄粉末を前駆体とし、1-ドデカンチオールとオレイルアミンの混合溶媒に分散させ、100~200°Cで30分間加熱して  $\text{AgBiS}_2$  QD を合成した。QD の粒径と組成は、加熱条件や前駆体の仕込み組成比で制御した。

**【結果・考察】**加熱温度を 100°C から 200°C へ増加させると Ag 割合が増大しつつ、QD の粒径は 3.2 nm から 8.1 nm へ増大した(Fig. 1)。XRD からは立方晶構造の  $\text{AgBiS}_2$  の生成が確認できた(Fig. 2)。吸収端は粒径増大に応じて 1000 nm から 1200 nm へシフトし、 $E_g$  は 1.45 eV から 1.05 eV に減少した。大気中光電子収量分光法より電子エネルギー構造を求めたところ、伝導帯下端準位(CBM)はほぼ一定であったが、価電子帯上端準位(VBM)は  $E_g$  減少とともに負電位側にシフトした。これら QD を ITO 電極に担持して光電気化学測定を行うと、カソード及びアノード光電流の両方が検出され、その割合は粒子組成によって変化した。光電流の立ち上がり電位は  $\text{AgBiS}_2$  の CBM や VBM とは大きく異なったことから、禁制帯内にキャリア再結合を起こす欠陥サイトの存在が示唆された。

1) M. Bernechea, *et al.*, *Nat. Photonics*, **2016**, 10, 521.



**Fig. 1.** TEM images of  $\text{AgBiS}_2$ .



**Fig. 2.** XRD patterns of  $\text{AgBiS}_2$ .