



半導体の電子構造を設計する

京都大学 小川幹太

昨年の 292 号以来、2 回目の寄稿となります。私は、実験ベースで学位を取得し（京大）、その後 3 年間、第一原理計算を軸として研究してきました（インペリアルカレッジロンドン、東京科学大学）。

光エネルギー変換に限らず、半導体の物性は、その電子構造によって決定されます。例えば、結晶構造中の構成元素、そしてそれがもたらす軌道相互作用によって、その物質のバンド構造が決定付けられ、バンドギャップや有効質量等の物性が決まります。その意味で、物質の電子構造の理解は、物性制御に直結し、結晶中の軌道相互作用を制御できれば、望みの物性を実現できます。

私はこれまで、そのような“軌道相互作用を制御する”という視点から、研究を行なって参りました。

1 つの例は、 Bi^{3+} のローンペア活性制御によるバンドギャップの狭窄化です。 Bi^{3+} 等のポスト遷移金属は、 ns^2np^0 という電子配置を有し、この 2 電子が H_2O や NH_3 分子上のローンペアのように、結晶構造中で立体障害として働きます（立体化学的活性）。私は、この背景にある軌道相互作用から（図 1）、ローンペアの立体化学活性の低下が、バンドギャップの狭窄化をもたらすと考え、実際に、理論計算・実験からそれを確かめました[1]。具体的には、ドーピングによって、 Bi^{3+} を高対称なサイトに導入

することで、特定の軌道相互作用を非活性化し、これにより、バンドギャップが狭くなります。

もう 1 つの例は、半導体中の欠陥です。欠陥の生成は、エントロピー的に不可避免ですが、数%の欠陥であっても、物性に対して大きな影響を及ぼします。例えば、光エネルギー変換材料では、ギャップ内欠陥準位が、電子・正孔の再結合中心として機能します。一方、最近では、欠陥があってもそれが再結合中心として機能しない“欠陥耐性”を有する物質がペロブスカイト太陽電池材料などで提唱されております[2]。そのような欠陥耐性は、物質に固有のものである（バンド端の軌道相互作用に依存する）とされてきましたが、私は、欠陥耐性を外因的にも付与できることを見出してきました。具体的には、特定物質のトラップ準位の原因となる軌道相互作用を解明し、それをドーパントにより非活性化し、ギャップ内欠陥準位を無くすることができることを明らかにしてきました。

以上のように、物質の電子構造を決定付ける軌道相互作用を理解することによって、新たな制御法を提示してきました。最近では、局所的な軌道相互作用だけでなく、結晶中のマクロなポテンシャル場による電子構造制御も取り組んでおり[3]、様々な視点から設計指針を提示することで、革新物質の開発に寄与できたと考えております。最後になりますが、本 4 月からは、京大理学研究科化学専攻の山本隆文先生の研究室で助教として採用いただき、実験と計算のサイクルによる物質設計を行なって行く所存です。

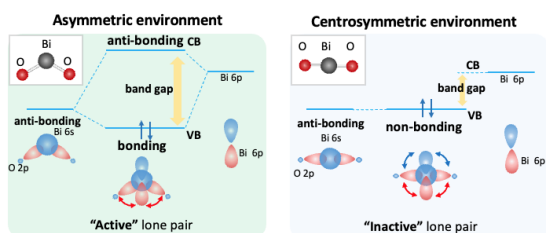


図 1. Bi の配位環境と軌道相互作用

[1] **Ogawa, K.**; Abe, R.; Walsh, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 5806–5810.

[2] Walsh, A.; Zunger, A. *Nature Mater* **2017**, *16*, 964–967.

[3] **Ogawa, K.**; Walsh, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2025**, *147*, 821–829