

(回答)

半導体のバンドギャップ(価電子帯の頂上と伝導帯の底とのエネルギー差)は物質固有の量ですが、同じ物質でも圧力、温度が変化するとバンドギャップの大きさは変わります。一概に大きくなるとか小さくなるとかは決められませんが、典型的な半導体でバンドギャップを形成する価電子帯が主に p 電子、伝導帯が主に s 電子の成分からなる場合は、2 原子分子で 1 つの電子状態が結合軌道と反結合軌道に分かれる際に 2 原子間の距離が縮めば相互作用が強くなって、結合軌道と反結合軌道のエネルギー差が大きくなりますので、価電子帯、伝導帯のバンドの中心エネルギーは増加します。同時に電子間相互作用が強くなってバンド幅が広がります。その和の結果として、バンドギャップが変化します。

例えば、格子定数が縮むとバンドギャップは大きくなる場合が多く見られます。構成元素の違いの効果としては、例えば CdTe, CdSe, CdS の 3 種類を比較した場合、バンドギャップはこの順で大きくなっています。Te, Se, S は周期律表で縦に並んでいますので、そのイオン半径はこの順で小さくなり、格子定数も小さくなっています。従って、バンドギャップは定性的にこの順で増大することが理解できます。圧力をかけると格子は縮みますし、温度を下げると多くは格子が縮み、その結果としてバンドギャップの変化をもたらします。圧力効果 <sup>1)</sup> は上記の成分変化による格子定数の変化と一般に同様の変化を示しますが、温度効果 <sup>2)</sup> はもう少し複雑で、電子・格子相互作用によってバンド端の電子エネルギー変化の効果が重要となる場合があります。なお、価電子帯に d 電子が混じる塩化第一銅 CuCl や伝導帯が p 電子からなる PbSe の様に温度を下げるとバンドギャップが減少するような例外もあります。

最後に、不純物が入った場合ですが、格子定数を変化させるには大量に混入しなければならず、混晶などがそのよい例です。例えば  $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$  のような混晶の場合、一般に混晶比  $x$  は 0.1 とか 0.5 とかになると混晶と言えます。この場合、 $x$  の増大と共に格子定数は増大し(必ずしも成分比に線形に変化するわけではない)、バンドギャップは縮みます。混晶比  $x$  が十分小さい場合は格子定数の変化による効果はわずかで、むしろ成分比が局所的に乱れますので、伝導帯の底が下方にぼけたり、価電子帯の頂上が上方にぼけたりする現象が見られ、一見バンドギャップが縮みますが、これは格子定数の変化と言うよりは、元素成分のランダムさによるエネルギーのボケと捉える方がよさそうです。一方、不純物が浅い不純物準位(ドナーやアクセプター)を作る場合は、不純物量が増えると、バンド端と混じるため、バンド端がギャップ中に尾を引いて延びる(バンドギャップが縮む)現象が見られます。

## 参考文献

1) G. G. N. Angilella, N. H. March, I. A. Howard, R. Pucci: Journal of Physics: Conference

Series 121 (2008) 032006 (圧力依存性)

<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/121/3/032006/pdf>

2) K. P. O'Donnell and X. Chen, Appl. Phys. Lett., 58, 2924(1991)(温度依存性)

Temperature dependence of semiconductor band gaps (coocan.jp)

解説

「物性なんでも Q&A」第 8 回 (sato-gallery.com)

元東京農工大教授 佐藤勝昭先生の質問コーナー参照

551. バンドギャップの温度依存

(伊藤 正)