

## 半導体の帯構造

## Band Structure of Semiconductor

宮崎香代子, 児玉歩, 小沼良雄\*, 山下順三, 會川義寛

Kayoko MIYAZAKI, Ayumi KODAMA, Yoshio ONUMA, Junzo YAMASHITA, Yoshihiro AIKAWA

(お茶の水女子大学, 新光電気工業基盤技術研究所\*)

## 1. はじめに

結晶内の電子状態には, 2つの見方が可能である. 1つは, 結晶を構成する原子の電子状態(原子軌道)が重なって, 結晶の電子状態を作るという見方である. もう1つは, 自由に真空中を走っていた電子が, 結晶を構成するイオンによるポテンシャルによって影響され, 結局は結晶の電子状態となるという見方である. この2つの見方は, 一方は完全束縛状態からの, 他方は完全自由状態からの変移として見るという意味で, 正反対の見方である.

本稿では, この2つの観点を解説する.

## 2. 原子軌道から Bloch 函数へ

## (1) Bloch 函数と Wannier 函数

格子点  $l$  にある原子軌道を  $|l\rangle$  とする. すると,  $|0\rangle$  は原点にある原子軌道を意味する.  $|l\rangle$  は  $|0\rangle$  を  $l$  だけ平行移動したものであるから,

$$|l\rangle = \hat{T}_l |0\rangle \quad (1)$$

と表わされる. ここで,  $\hat{T}$  は格子並進演算子である.

本節では, 各格子点の原子軌道が集まって, 結晶の電子状態を作っていると考えよう. すなはち, 結晶全体に分布する電子状態を一種の分子軌道と考へて, これを各原子軌道の線型結合で表わそうとするのである. すなはち, LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) である. 線型結合の際の係数には, 色々な取り方があるが, これらは結晶の並進対称性を反映するものでなければならぬ. その様な条件を満たしたものとして,

以下の状態  $|k\rangle$  を考える. すなはち, Bloch 函数  $|k\rangle$

$$|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l^N e^{ik \cdot l} |l\rangle \quad (2)$$

である. ここで,  $N$  は結晶中の格子点の個数(原子の個数)である(今は各格子点に1個の原子がある場合のみを考えている).

この  $|k\rangle$  に格子並進演算子  $\hat{T}$  を作用させると,

$$\begin{aligned} \hat{T}_l |k\rangle &= \hat{T}_l \left( \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l'}^N e^{ik \cdot l'} |l'\rangle \right) \\ &= \hat{T}_l \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l'}^N e^{ik \cdot l'} \hat{T}_{l'} |0\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l'}^N e^{ik \cdot l'} \hat{T}_{l+l'} |0\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l''}^N e^{-ik \cdot l} e^{ik \cdot (l+l'')} \hat{T}_{l''} |0\rangle \\ &\quad (l'' = l+l') \\ &= e^{-ik \cdot l} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l''}^N e^{ik \cdot l''} \hat{T}_{l''} |0\rangle \\ &= e^{-ik \cdot l} \left( \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l''}^N e^{ik \cdot l''} |l''\rangle \right) \\ &= e^{-ik \cdot l} |k\rangle \quad (3) \end{aligned}$$

となり,  $|k\rangle$  は  $\hat{T}_l$  の固有値  $e^{-ik \cdot l}$  を持つ固有状態であることが分かる. 一般に, 対称操作演算子  $\hat{U}$  とハミルトニアン  $\hat{H}$  は交換し, すなはち,

$$[\hat{H}, \hat{U}] = 0 \quad (4)$$

なので,  $\hat{H}$  の固有状態は  $\hat{U}$  の固有状態でもある. したがって, (3) 式の  $|k\rangle$  は,  $\hat{T}_l$  だけでなく,  $\hat{H}$  の固有状態でもあることが分かる.

ここで、 $|k\rangle$  の位置表現  $\psi_k(\mathbf{r})$  を考えてみよう。これを、

$$\begin{aligned}\psi_k(\mathbf{r}) &= \langle \mathbf{r} | k \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l^N e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{l}} \langle \mathbf{r} | l \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l^N e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{l}} \varphi_l(\mathbf{r}) \\ &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l^N e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{l})} \varphi_l(\mathbf{r}) \\ &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_k(\mathbf{r})\end{aligned}$$

と表わそう。ここで、 $u_k(\mathbf{r})$  は、

$$u_k(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l^N e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{l})} \varphi_l(\mathbf{r})$$

であり、 $\varphi_l(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | l \rangle$  は格子点  $l$  にある原子軌道関数である。すると、 $u_k(\mathbf{r}+\mathbf{l})$  は、

$$\begin{aligned}u_k(\mathbf{r}+\mathbf{l}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l'}^N e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{l}-\mathbf{l}')} \varphi_{l'}(\mathbf{r}+\mathbf{l}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l''}^N e^{-i\mathbf{k}\cdot[\mathbf{r}-(\mathbf{l}''-\mathbf{l})]} \varphi_{l''-\mathbf{l}}(\mathbf{r}) \\ &\quad (l'' = l' - l) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l''}^N e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{l}'')} \varphi_{l''}(\mathbf{r}) \\ &= u_k(\mathbf{r})\end{aligned}$$

となり、 $u_k(\mathbf{r})$  は格子周期性を示す。結局、

$$\begin{aligned}\psi_k(\mathbf{r}) &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_k(\mathbf{r}) \\ u_k(\mathbf{r}) &= u_k(\mathbf{r}+\mathbf{l})\end{aligned}\quad (5)$$

であることが分かる。すなはち、Bloch 関数  $\psi_k(\mathbf{r})$  は、格子周期  $l$  を持つ  $u_k(\mathbf{r})$  を、平面波  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$  で変調したものである。

今、Bloch 関数  $|k\rangle$  を作るに当たり、 $N$  個の原子軌道  $|l\rangle$  を用いた。これは、数学的には  $N$  次元空間の正規直交基底の近似として  $|l\rangle$  を用いたことを意味する。そして、そのフーリエ変換が  $|k\rangle$  となっていたのである。しかしながら、現実の原子軌道は、一般には重なり積分が 0 になるわけでは

ないので、必ずしも互いに直交しているわけではなく、あくまでも正規直交基底の近似に過ぎないのである。

そこで、実際の結晶ハミルトニアン  $\hat{H}$  の固有状態として求めた  $|k\rangle$  のフーリエ逆変換として求めた  $|l\rangle$  を用いれば、これは互いに直交するはずである。勿論  $|k\rangle$  も互いに直交する。すなはち、

$$\langle l_i | l_j \rangle = \delta_{ij} \quad (6)$$

$$\langle k_i | k_j \rangle = \delta_{ij} \quad (6')$$

である。さらに、(2) 式より、

$$\langle l | k \rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{l}} \quad (7)$$

が得られる。よって、この (7) 式を用いて、

$$\begin{aligned}|l\rangle &= \sum_k^N |k\rangle \langle k | l \rangle \\ &\quad \left( \sum_k |k\rangle \langle k | = 1 \right) \\ &= \sum_k^N |k\rangle \frac{1}{\sqrt{N}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{l}} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k^N e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{l}} |k\rangle\end{aligned}\quad (8)$$

となる。すなはち、(2) 式のフーリエ逆変換である。この様にして求めた  $|l\rangle$  を Wannier 関数という。Bloch 関数と Wannier 関数は互いにフーリエ変換の関係にある。

## (2) 逆空間中の電子エネルギー構造

今、結晶格子ハミルトニアン  $\hat{H}$  の固有状態を  $|k\rangle$  としているので、その固有値方程式は、

$$\hat{H} |k\rangle = \varepsilon(k) |k\rangle \quad (9)$$

である。したがって、エネルギー  $\varepsilon(k)$  は、

$$\varepsilon(k) = \langle k | \hat{H} |k\rangle \quad (10)$$

として求めることができる。この (10) 式の  $|k\rangle$  に

(2) 式を代入してみよう。すると、

$$\varepsilon(k) = \langle k | \hat{H} |k\rangle$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{N} \sum_{l_1, l_2}^N e^{-ik \cdot (l_1 - l_2)} \langle l_1 | \hat{H} | l_2 \rangle \\
 &= \frac{1}{N} \sum_{l_1, l_2}^N e^{-ik \cdot (l_1 - l_2)} \langle 0 | \hat{T}_{l_1}^{-1} \hat{H} \hat{T}_{l_2} | 0 \rangle \\
 &= \frac{1}{N} \sum_{l_1, l_2}^N e^{-ik \cdot (l_1 - l_2)} \langle 0 | \hat{T}_{l_1 - l_2}^{-1} \hat{H} | 0 \rangle \\
 &\hspace{15em} (l = l_1 - l_2) \\
 &= \frac{1}{N} \cdot N \sum_l^N e^{-ik \cdot l} \langle 0 | \hat{T}_l^{-1} \hat{H} | 0 \rangle \\
 &= \sum_l^N e^{-ik \cdot l} \langle l | \hat{H} | 0 \rangle \quad (11)
 \end{aligned}$$

となる。ここで、(4) 式と同じである

$$[\hat{H}, \hat{T}_l] = 0 \quad (4')$$

および、

$$\hat{T}_{l_1} \hat{T}_{l_2} = \hat{T}_{l_1 + l_2} \quad (12)$$

を用いた。ここで、 $\langle l | \hat{H} | 0 \rangle$  は実数なので、

$$\begin{aligned}
 \langle l | \hat{H} | 0 \rangle &= (\langle l | \hat{H} | 0 \rangle)^* \\
 &= \langle 0 | \hat{H} | l \rangle \\
 &= \langle -l | \hat{H} | 0 \rangle
 \end{aligned}$$

である。したがって、(11) 式は、

$$\begin{aligned}
 \varepsilon(k) &= 1/2 \left( \sum_l^N e^{-ik \cdot l} \langle l | \hat{H} | 0 \rangle \right. \\
 &\quad \left. + \sum_l^N e^{ik \cdot l} \langle -l | \hat{H} | 0 \rangle \right) \\
 &= 1/2 \sum_l^N (e^{-ik \cdot l} + e^{ik \cdot l}) \langle l | \hat{H} | 0 \rangle \\
 &= \sum_l^N \langle l | \hat{H} | 0 \rangle \cos k \cdot l \\
 &= \langle 0 | \hat{H} | 0 \rangle \\
 &\quad + \sum_{l \neq 0}^N \langle l | \hat{H} | 0 \rangle \cos k \cdot l \\
 &= \varepsilon_0 + \sum_{l \neq 0}^N \beta_l \cos k \cdot l \quad (13)
 \end{aligned}$$

となる。ここで、

$$\varepsilon_0 = \langle 0 | \hat{H} | 0 \rangle \quad (14)$$

は元の原子軌道のエネルギーにほぼ等しく、

$$\beta_l = \langle l | \hat{H} | 0 \rangle \quad (15)$$

は格子  $l$  だけ離れた原子軌道同士の共鳴エネルギーである。

今、この共鳴エネルギーは最近傍格子間にのみ有効な値を持つと近似し、基本格子ベクトルを  $a, b, c$  とすれば、(13) 式より、

$$\begin{aligned}
 \varepsilon(k) \approx \varepsilon_0 + 2\beta_a \cos k \cdot a + 2\beta_b \cos k \cdot b \\
 + 2\beta_c \cos k \cdot c \quad (16)
 \end{aligned}$$

が得られる。したがって、今、基本逆格子ベクトルを  $a^*, b^*, c^*$ 、すなはち、

$$a^* = 2\pi \frac{b \times c}{|abc|}$$

$$b^* = 2\pi \frac{c \times a}{|abc|}$$

$$c^* = 2\pi \frac{a \times b}{|abc|}$$

とし、波数ベクトル  $k$  が逆空間中で  $a^*$  の方向を向いていれば ( $b, c$  面に垂直であれば)、(16) 式は、(ただし、 $a^* a^* = 2\pi$ )

$$\varepsilon(k) = \varepsilon_0 + 2\beta_a \cos ka^* + 2\beta_b + 2\beta_c \quad (17)$$

となり、Fig.1 のようなエネルギーバンド構造が得られる。したがって、バンドの幅は  $4\beta_a$  である。

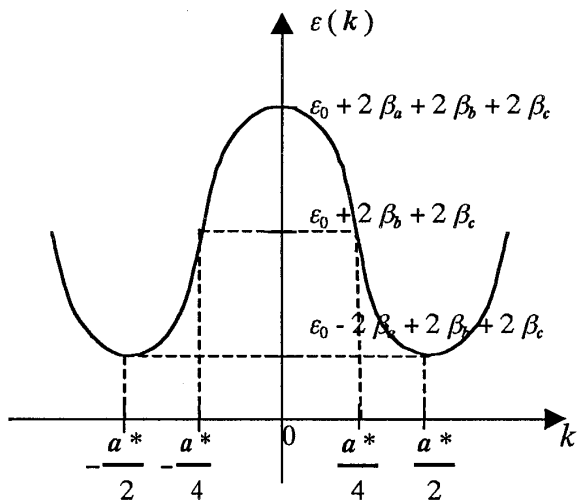


Fig.1 Energy band structure in  $a^*$  direction

Fig.1 は,  $\beta_a$  が正の場合を描いたが, この場合の  $k = 0$  近傍では, エネルギーバンドは上に凸であり, 正孔 positive hole に対応する.  $\beta_a$  が負の場合の  $k = 0$  近傍では, 下に凸であり, 自由電子 free electron に対応する. そこで, (17) 式を  $k = 0$  近傍で  $a^*$  の方向にテイラー展開すれば,

$$\begin{aligned}\varepsilon(k) &\approx \varepsilon_0 + 2\beta_b + 2\beta_c + 2\beta_a(1 - 1/2 k^2 a^2) \\ &= \varepsilon_0 + 2(\beta_a + \beta_b + \beta_c) - \beta_a a^2 k^2 \\ &= \text{定数項} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}\end{aligned}$$

となる. ここで,  $m^*$  は,

$$m^* = -\frac{\hbar^2}{2\beta_a a^2} \quad (18)$$

であり, これを自由電子の  $a^*$  方向の有効質量という. 有効質量の絶対値は, 共鳴エネルギーの絶対値が大きいほど小さくなり, 自由電子は動きやすくなる. 共鳴がなければ, 有効質量の絶対値は無限大となり, 自由電子は動けなくなる.

### 3. 平面波から Bloch 関数へ

前節では, 格子点  $l$  に局在化した電子状態  $|l\rangle$  から, 結晶内電子状態  $|k\rangle$  を求めた. 本節では, これとは全く逆の方向から, すなはち, 真空中の平面波に結晶ポテンシャルを与えて, 結晶内電子状態を求めよう. ただし, ここでは, 波数ベクトル  $k$  を持つ平面波を  $|k\rangle$  で表わし, それに対応する結晶内電子状態を  $|k\rangle$  で表わそう.

#### (1) 結晶格子ポテンシャル

結晶内 1 電子状態に対するハミルトニアン  $\hat{H}$  を,

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{U}$$

とする. ここで,  $\hat{U}$  は, 結晶格子 (および, 他の電子) が電子に対して作るポテンシャルエネルギーである. したがって,  $\hat{H}_0$  はポテンシャルエネ

ルギーを含まず, 単なる運動エネルギーである.

すなはち,  $\hat{H}_0$  は真空中での 1 電子ハミルトニアンである.  $V$  を結晶の体積とすると, その解の位置表現  $\psi_k(r)$  は,

$$\begin{aligned}\psi_k(r) &= \langle r | k \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{V}} e^{ik \cdot r}\end{aligned} \quad (19)$$

で表わされる平面波である. すなはち,

$$\hat{H}_0 |k\rangle = \varepsilon^0(k) |k\rangle \quad (20)$$

であり,

$$\varepsilon^0(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (21)$$

である. したがって,  $\hat{H}_0$  の解はすでに分かっている.

ところが, 一般に, ポテンシャル演算子  $\hat{U}$  は局所演算子であり,

$$\langle r_1 | \hat{U} | r_2 \rangle = U(r_1) \delta(r_1 - r_2) \quad (22)$$

の性質を持っている. さらに, 今の場合,  $\hat{U}$  は結晶格子の作るポテンシャルであるから, 結晶格子の周期性を持っている. すなはち,

$$U(r) = U(r+l) \quad (23)$$

である. このような格子  $l$  の周期性を持つ関数  $U(r)$  は, 逆格子  $g$  によりフーリエ級数に展開することができる. すなはち,

$$U(r) = \sum_g^N U_g e^{ig \cdot r} \quad (24)$$

である.

この結晶格子ポテンシャル演算子  $\hat{U}$  の,  $|k\rangle$  による行列要素  $\langle k_1 | \hat{U} | k_2 \rangle$  を求めておこう.

(19), (22), (24) 式より,

$$\begin{aligned}\langle k_1 | \hat{U} | k_2 \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \langle k_1 | r_1 \rangle \langle r_1 | \hat{U} | r_2 \rangle \\ &\quad \langle r_2 | k_2 \rangle dr_1 dr_2 \\ &= \left( \int_{-\infty}^{\infty} |r\rangle \langle r| dr = 1 \right)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{-i k_1 \cdot r_1} \\
 &\quad \cdot \sum_g^N U_g e^{i g \cdot r_1} \delta(r_1 - r_2) \\
 &\quad \cdot \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i k_2 \cdot r_2} dr_1 dr_2 \\
 &= \frac{1}{V} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i k_1 \cdot r_1} e^{i k_2 \cdot r_2} \\
 &\quad \cdot \sum_g^N U_g e^{i g \cdot r_1} \delta(r_1 - r_2) dr_1 dr_2 \\
 &= \frac{1}{V} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i(k_1 - k_2) \cdot r} \sum_g^N U_g e^{i g \cdot r} dr \\
 &\quad (\Delta k = k_1 - k_2) \\
 &= \sum_g^N U_g \frac{1}{V} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i(\Delta k - g) \cdot r} dr \\
 &= \sum_g^N U_g \delta_{g, \Delta k} \\
 &= U_{\Delta k}
 \end{aligned}$$

(ただし,  $\Delta k = g$ , それ以外は 0) (25)

である。したがって,  $\hat{U}$  の行列要素は,  $k_1$  と  $k_2$  との差  $\Delta k = k_1 - k_2$  が, 逆格子ベクトル  $g$  に等しいときだけ 0 ではない。これによって, 結晶格子ポテンシャル  $\hat{U}$  の位置表現 (22) と波数表現 (25) が求まった。

(2) 攝動論

今, ハミルトニアン  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{U}$  を考えて,  $\hat{H}_0$  の固有値  $\epsilon_i^0$ , および, その固有状態  $|i\rangle$  が分かっているものとしよう。しかし,  $\hat{H}$  の固有値  $\epsilon_i$  と固有状態  $|i\rangle$  はまだ分かってので, これを求めたいと思う。このとき, 演算子  $\hat{U}$  を攝動という。固有値方程式は,

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_0 |i\rangle &= \epsilon_i^0 |i\rangle \\
 \hat{H} |i\rangle &= \epsilon_i |i\rangle
 \end{aligned}
 \tag{26}$$

である。(26) 式を,

$$(\hat{H}_0 + \hat{U}) |i\rangle = \epsilon_i |i\rangle$$

と書き, これを,

$$|i\rangle = -(\hat{H}_0 - \epsilon_i)^{-1} \hat{U} |i\rangle$$

と表わすが, ここで, Green 演算子  $\hat{G}$

$$\hat{G}(\epsilon) = (\hat{H}_0 - \epsilon)^{-1}
 \tag{27}$$

を定義すれば, 上式は,

$$|i\rangle = -\hat{G}(\epsilon_i) \hat{U} |i\rangle
 \tag{28}$$

と表わされる。これを逐次近似法で解いてみよう。

0 次近似の固有値と固有状態は,  $\hat{H}_0$  の解である  $\epsilon_i^0$  と  $|i\rangle$  である。次いで,  $n$  次近似の固有値と固有状態をそれぞれ,  $\epsilon_i^n, |i^n\rangle$  としよう。そして,  $n \rightarrow \infty$  のとき,  $\epsilon_i^n$  は 真の固有値  $\epsilon_i$  となり,  $|i^n\rangle$  は 真の固有状態  $|i\rangle$  となる。

そして, (28) 式の右辺に古い  $\epsilon_i^n$  と  $|i^n\rangle$  を代入すれば, 左辺に新しい固有状態  $|i^{n+1}\rangle$  が,

$$|i^{n+1}\rangle = -\hat{G}(\epsilon_i^n) \hat{U} |i^n\rangle
 \tag{29}$$

として, また, 新しい固有値  $\epsilon_i^{n+1}$  が,

$$\epsilon_i^{n+1} = \langle i^n | \hat{H} | i^n \rangle
 \tag{30}$$

として出てくるとするのである。

すると, 1 次攝動では, 固有値  $\epsilon_i^1$  は (30) 式より,

$$\begin{aligned}
 \epsilon_i^1 &= \langle i | \hat{H} | i \rangle \\
 &= \langle i | \hat{H}_0 + \hat{U} | i \rangle \\
 &= \langle i | \hat{H}_0 | i \rangle + \langle i | \hat{U} | i \rangle \\
 &= \epsilon_i^0 + U_i
 \end{aligned}
 \tag{31}$$

と求まる。固有状態  $|i\rangle$  は, (29) 式より,

$$\begin{aligned}
 |i\rangle &= -\hat{G}(\epsilon_i^0) \hat{U} |i\rangle \\
 &= -\sum_j \hat{G}(\epsilon_i^0) |j\rangle \langle j | \hat{U} | i \rangle \\
 &\quad \left( \sum_j |j\rangle \langle j| = 1 \right) \\
 &= -\sum_j (\hat{H}_0 - \epsilon_i^0)^{-1} |j\rangle U_{ji} \\
 &= -\sum_j (\epsilon_j^0 - \epsilon_i^0)^{-1} U_{ji} |j\rangle
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= - \sum_j \frac{U_{ji}}{\varepsilon_j^0 - \varepsilon_i^0} |j\rangle \\
 &= |i\rangle - \sum_{j \neq i} \frac{U_{ji}}{\varepsilon_j^0 - \varepsilon_i^0} |j\rangle \quad (32)
 \end{aligned}$$

が得られる。

### (3) バンドギャップ

今、結晶格子ポテンシャル  $\hat{U}$  を摂動として考えると、無摂動ハミルトニアン  $\hat{H}_0$  の固有状態  $|k\rangle$  を 0 次近似として、結晶内電子状態を逐次近似で求めることができる。

ところが、もし、2つの波数ベクトル  $|k\rangle$  と  $|k'\rangle$  が、 $k = |k| = |k'|$  ならば、 $\hat{H}_0$  は両状態に対して同じ固有値  $\varepsilon^0(k) = \varepsilon^0(k') = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$  を有し、縮退している。すなわち、 $\hat{H}_0$  を  $|k\rangle$  と  $|k'\rangle$  とで表現すれば、

$$\hat{H}_0 = \begin{matrix} & \begin{matrix} |k\rangle & |k'\rangle \end{matrix} \\ \begin{matrix} \langle k| \\ \langle k'| \end{matrix} & \begin{pmatrix} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} & 0 \\ 0 & \frac{\hbar^2 k'^2}{2m} \end{pmatrix} \end{matrix}$$

となり、対角化されている。

ところが、この両状態で  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{U}$  を表現すれば、(25) 式を用いて、

$$\hat{H} = \begin{matrix} & \begin{matrix} |k\rangle & |k'\rangle \end{matrix} \\ \begin{matrix} \langle k| \\ \langle k'| \end{matrix} & \begin{pmatrix} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + U_0 & U_g \\ U_{-g} & \frac{\hbar^2 k'^2}{2m} + U_0 \end{pmatrix} \end{matrix} \quad (33)$$

と表わすことができる。ただし、 $g = k - k'$  のときのみ、上式の非対角要素は 0 ではなくなり、縮退は解除される。この条件、すなわち、

$$|k| = |k'|$$

$$g = k - k'$$

を満たす  $k$  は、原点と逆格子点  $g$  との垂直二等分面上にある。この面上にある波数  $k$  の平面波

$|k\rangle$  のみ、結晶面  $g$  により反射されて、その反射波  $|k'\rangle$  と混成した電子状態を作る。そのときの固有エネルギーは、

$$\varepsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + U_0 \pm |U_g| \quad (34)$$

となり、垂直二等分面上でエネルギーに、

$$E_g = 2|U_g| \quad (35)$$

のギャップを生ずることが分かる。この  $E_g$  をバンドギャップという。

### 4. おわりに

原子軌道から、その線型結合として Bloch 関数を作る際、どの原子軌道（すなわち、s 軌道、p 軌道など）を使用したかに関しては言及しなかった。実際には、それぞれの原子軌道が、それぞれの Bloch 関数を作り、その結果、元の原子軌道エネルギー  $\varepsilon_s$ 、 $\varepsilon_p$  などの廻りに、s 帯、p 帯などを作ることになる。もし、この 2 つの帯が重なることがあれば、sp 混成軌道を作り、また分裂する。いずれにせよ、帯と帯の間にはバンドギャップが生ずる。そのギャップは平面波の観点から見れば、結晶面による反射波との間の干渉によって生じている。

逆空間中のエネルギーバンド構造  $\varepsilon(k)$  は、実空間中のポテンシャル  $U(r)$  の格子  $l$  の並進対称性と同じく、逆格子  $g$  の並進対称性を有している。どちらの空間で考えた方がより分かりやすいかは、それぞれの取り扱う問題によって異なってくる。