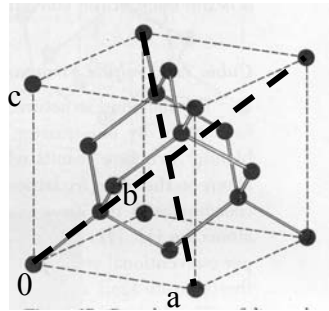


Gecondenseerde Materie, uitwerkingen werkcollege 1, kristallen, diffractie en reciproke rooster

Opgave 1

(a) Een primitieve eenheidscel heeft (per definitie) één roosterpunt. Voor diamant wordt vrijwel altijd een F-cel gebruikt, omdat deze overzichtelijker is en de kubische symmetrie meteen laat zien. Deze F-cel (fcc rooster) heeft vier roosterpunten, op posities $(0,0,0)$, $(1/2,1/2,0)$, $(0,1/2,1/2)$ en $(1/2,0,1/2)$. Diamant heeft dus $2 \times 4 = 8$ atomen in de conventionele eenheidscel.



(b)

In de figuur staan twee diagonalen getekend, die als vectoren de volgende coördinaten hebben: $\mathbf{x} = (1,1,1)$ en $\mathbf{y} = (-1,1,1)$. Invullen geeft:

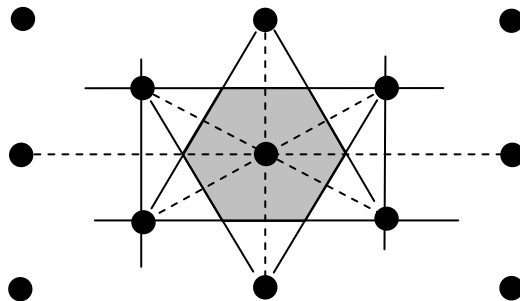
$$\mathbf{x} \cdot \mathbf{y} = |\mathbf{x}||\mathbf{y}| \cos \phi \Rightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \sqrt{3}\sqrt{3} \cos \phi \Leftrightarrow 1 = 3 \cos \phi \Leftrightarrow \cos \phi = \frac{1}{3} \Rightarrow \phi = 70.53^\circ$$

De echte hoek is de complementaire stompe hoek: $180 - 70.53 = 109.47^\circ$. (NB Hadden we $(1, -1, -1)$ als tweede diagonaal gekozen, dan hadden we meteen de stompe hoek gevonden).

(c) Het meest eenvoudig is het berekenen van de afstand tussen de atomen op positie $(0,0,0)$ en $(1/4,1/4,1/4)$, want dan hoeft je alleen maar de lengte van de vector naar $(1/4,1/4,1/4)$ uit te rekenen: $d = 3.567 \sqrt{(\frac{1}{4})^2 + (\frac{1}{4})^2 + (\frac{1}{4})^2} = 1.545 \text{ \AA}$.

Opgave 2

Teken lijnen vanuit de oorsprong naar de dichtstbijzijnde roosterpunten (stippellijnen in de figuur) en teken vervolgens de middelloodlijn van deze lijnen (getrokken lijnen). Het stuk rond de oorsprong dat door deze getrokken lijnen wordt afgebakend, is de Wigner-Seitz cel.

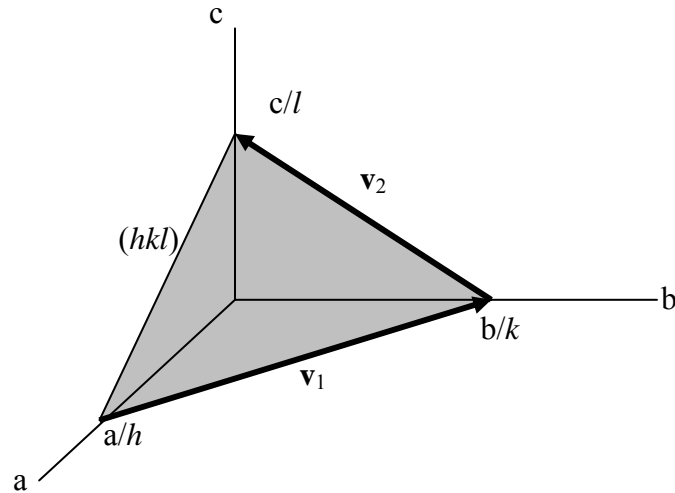


Opgave 3

Protonen en elektronen ondervinden dezelfde kracht (want ze hebben dezelfde lading), maar de massa van een proton is ca. 1800 maal groter dan die van een elektron. De beweging (versnelling) van een proton is dus veel kleiner dan die van een elektron, en de straling is daardoor verwaarloosbaar.

Opgave 4

(a) We gaan als volgt te werk. We nemen een algemeen vlak (hkl) en laten zien dat twee onafhankelijke vectoren \mathbf{v}_1 en \mathbf{v}_2 in dat vlak (die dus het vlak bepalen) loodrecht staan op de



reciproke roostervector \mathbf{H} .

Per definitie snijdt het vlak (hkl) de drie assen in de punten \mathbf{a}/h , \mathbf{b}/k en \mathbf{c}/l . Met deze snijpunten (die we als vectoren beschouwen), kunnen we twee vectoren in het (hkl) vlak definiëren:

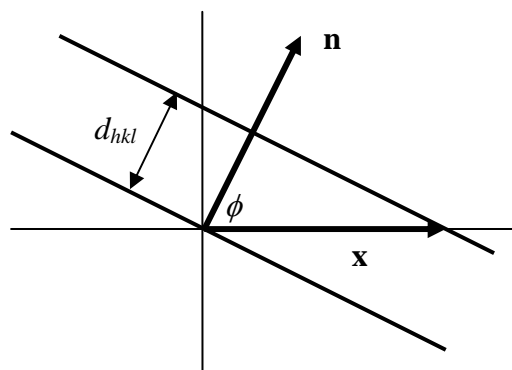
$\mathbf{v}_1 = \frac{\mathbf{b}}{k} - \frac{\mathbf{a}}{h}$, $\mathbf{v}_2 = \frac{\mathbf{c}}{l} - \frac{\mathbf{b}}{k}$. De vector \mathbf{H} staat loodrecht op het vlak (hkl) als deze vectoren beide loodrecht op \mathbf{H} staan, d.w.z. voor beide is het inproduct gelijk aan nul. Dus:

$$\mathbf{H} \cdot \mathbf{v}_1 = (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) \cdot (\mathbf{b}/k - \mathbf{a}/h) = -\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} + \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b} = -2\pi + 2\pi = 0,$$

waarbij we gebruik hebben gemaakt van de definitie van de reciproke roostervectoren, die zodanig is dat alle inproducten met 'andere' vectoren (zoals $\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b}$) gelijk zijn aan nul. Voor \mathbf{v}_2 is het resultaat geheel analoog:

$$\mathbf{H} \cdot \mathbf{v}_2 = (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) \cdot (\mathbf{c}/l - \mathbf{b}/k) = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{c} - \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b} = 2\pi - 2\pi = 0.$$

(b)



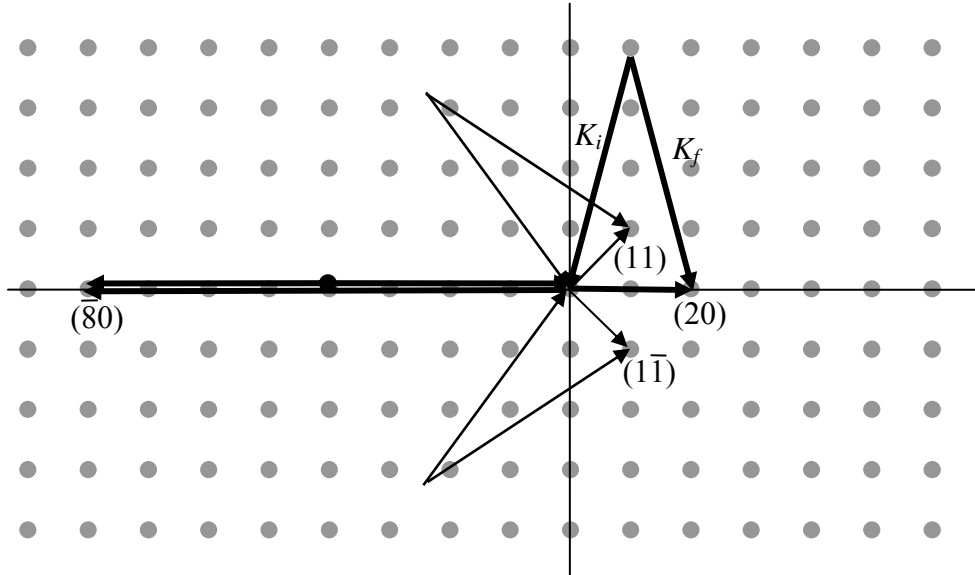
Per definitie geldt voor het inproduct: $\mathbf{x} \cdot \mathbf{n} = |\mathbf{x}| |\mathbf{n}| \cos \phi$. Uit de tekening zien we dat $|\mathbf{x}| \cos \phi$ gelijk is aan d_{hkl} , dus: $d_{hkl} = \frac{\mathbf{x} \cdot \mathbf{n}}{|\mathbf{n}|}$. Neem nu voor \mathbf{n} de vector \mathbf{H} (die staat loodrecht op het vlak) en voor \mathbf{x} de vector \mathbf{a}/h (of één van de andere snijpunten met de assen), dan:

$$d_{hkl} = \frac{(\mathbf{a}/h) \cdot (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*)}{|\mathbf{H}|} = \frac{2\pi}{|\mathbf{H}|}.$$

Gecondenseerde Materie, Uitwerkingen werkcollege 2, diffractie en reciproke rooster

Opgave 1

Het reciproke rooster van een kubisch rooster is ook kubisch en de lengte van de reciproke roostervectoren is gelijk aan $a^* = 2\pi/a = 2\pi/0.4 = 15.7 \text{ nm}^{-1}$. De golfvector van de invallende röntgenbundel is gelijk aan $K = 2\pi/\lambda = 2\pi/0.1 = 62.8 \text{ nm}^{-1}$. We moeten alles op schaal tekenen; de schaal maakt niet uit, zolang K maar vier keer zo lang is als a^* .



De situatie voor $(\bar{8}0)$ is bijzonder: de ingaande bundel wordt precies over 180° teruggestrooid.

Opgave 2

(a) De intensiteit is nul als de teller gelijk aan nul is: $\sin^2 \pi N h = 0$ voor $h \neq 0$ (want voor $h = 0$ zit je juist in het maximum van de intensiteit). Dit geldt voor: $\pi N h = \pi$, dus:

$$h = 1/N.$$

(b) Gemeten: $\Delta Q = 0.002 \text{ nm}^{-1}$. Er geldt: $Q = h a^* = 2\pi h/a \Rightarrow \Delta Q = 2\pi/N a$. Dus:

$$N = \frac{2\pi}{\Delta Q a} = \frac{2\pi}{0.002 \times 0.4} = 7850.$$

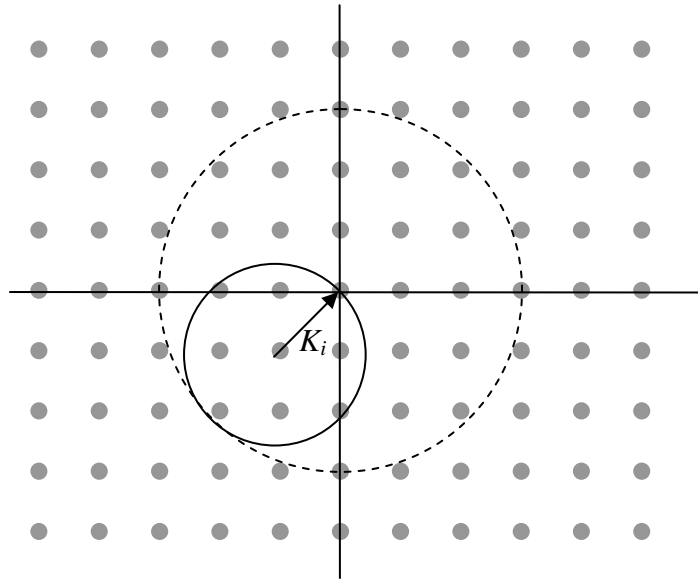
(De correlatielengte in dit geval is dus $L = Na = 3140 \text{ nm}$.)

Opgave 3

(a) De lengte van de reciproke roostervectoren is gelijk aan $a^* = 2\pi/3 = 2.09 \text{ \AA}^{-1}$.

(b) De golfvector van de röntgenbundel is $K = 2\pi/\lambda = 2\pi/2 = 3.14 \text{ \AA}^{-1}$, precies een factor 1.5 langer. We moeten K dus precies een factor 1.5 langer tekenen dan de reciproke rooster afstand. Alle mogelijke uitgaande golfvectoren liggen op de Ewaldbol met straal K en oorsprong in het beginpunt van K_i (in dit geval langs de $[11]$ richting). De bol (cirkel in 2D) raakt nergens een roosterpunt, dus geen diffractie.

(c) Door het kristal te roteren kunnen punten de Ewaldbol raken (de rotatie gaat rond de oorsprong). Het is duidelijk dat dit alleen punten zijn die binnen een straal $2K$ van de oorsprong liggen. Deze is gestippeld getekend.



Opgave 4

(a) Beide kristallen hebben de zogenaamde NaCl structuur, zie bijvoorbeeld figuur 1-17 in Kittel. De naaste buur afstand d is precies de halve roosterconstante, dus $a = 2d$. Voor KCl is de roosterconstante dus 6.294 \AA , voor KBr 6.596 \AA .

(b) We maken gebruik van de wet van Bragg: $2d_{hkl}\sin\theta = \lambda$. De afstand d_{222} kunnen op twee manieren uitrekenen (1) teken het vlak in het rooster en gebruik enige geometrische wiskunde, of (2) maak gebruik van $d_{hkl} = 2\pi/|\mathbf{H}|$. De laatste methode werkt altijd, dus die kiezen we hier. We hebben: $\mathbf{H}_{222} = 2\mathbf{a}^* + 2\mathbf{b}^* + 2\mathbf{c}^*$, waarbij $|\mathbf{a}^*| = |\mathbf{b}^*| = |\mathbf{c}^*| = 2\pi/6.294 \text{ \AA}^{-1}$ voor KCl. Dus: $|\mathbf{H}_{222}| = a^* \sqrt{2^2 + 2^2 + 2^2} = \frac{2\pi}{a} 2\sqrt{3}$.

Voor de vlakafstand vinden we dus:

$$d_{222} = \frac{a}{2\sqrt{3}} = \frac{1}{6}\sqrt{3}a = 1.817 \text{ \AA}.$$

Invullen in wet van Bragg:

$$\sin\theta = \frac{\lambda}{2d} = \frac{1.2}{3 \times 1.817} \Rightarrow \theta = 19.28^\circ \Rightarrow 2\theta = 38.56^\circ.$$

(c) De structuurfactor wordt gegeven door:

$$F_{hkl} = \sum_j^{\text{eenheidscel}} f_j e^{-M_j} e^{-2\pi i(x_j h + y_j k + z_j l)}$$

De atomen in de eenheidscel zitten op de volgende posities:

K^+ op $(0,0,0)$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ en $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

Br^- op $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(0, 0, \frac{1}{2})$, $(0, \frac{1}{2}, 0)$ en $(\frac{1}{2}, 0, 0)$

Invullen geeft (waarbij we de Debye-Waller factor voor het gemak weglaten):

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= f_K \{ \exp(0) + \exp[-2\pi i(\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}k)] + \exp[-2\pi i(\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}l)] + \exp[-2\pi i(\frac{1}{2}k + \frac{1}{2}l)] \} + \\ & f_{Br} \{ \exp[-2\pi i(\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}k + \frac{1}{2}l)] + \exp[-2\pi i(\frac{1}{2}h)] + \exp[-2\pi i(\frac{1}{2}k)] + \exp[-2\pi i(\frac{1}{2}l)] \} \\ &= f_K \{ 1 + \exp[-\pi i(h+k)] + \exp[-\pi i(h+l)] + \exp[-\pi i(k+l)] \} + \\ & f_{Br} \{ \exp[-\pi i(h+k+l)] + \exp[-\pi i h] + \exp[-\pi i k] + \exp[-\pi i l] \}. \end{aligned}$$

De waarde van de complexe exponent is steeds gelijk aan 1 of -1, immers $\exp(-\pi i n)$ is 1 voor n even en -1 voor n oneven. We kunnen nu systematisch verschillende even/oneven combinaties van hkl nemen:

$$h, k, l \text{ alle even: } F_{hkl} = 4f_K + 4f_{Br}$$

$$h, k, l \text{ alle oneven: } F_{hkl} = 4f_K - 4f_{Br}$$

$$h, k \text{ even, } l \text{ oneven; } F_{hkl} = 0$$

alle andere even/oneven combinaties ook: $F_{hkl} = 0$.

Voor h, k, l alle even is de structuurfactor het grootst: deze reflecties hebben de hoogste intensiteit.

(d) Het resultaat is analoog aan dat voor (c), dus:

$$h, k, l \text{ alle even: } F_{hkl} = 4f_K + 4f_{Cl}$$

$$h, k, l \text{ alle oneven: } F_{hkl} = 4f_K - 4f_{Cl}$$

Dankzij de elektronenoverdracht van K naar Cl zijn de structuurfactoren voor beide ionen ongeveer gelijk: $f_{K^+} \approx f_{Cl^-}$. Dan geldt dus dat ook voor h, k, l alle oneven de structuurfactor (vrijwel) gelijk aan nul is. Alleen reflecties met h, k en l alle even blijven over.

(e) In het 'simple cubic' rooster zit er slechts één atoom, Ar, in de eenheidscel, op positie (0,0,0) (je mag ook een andere positie nemen). De structuurfactor is dan:

$$F_{hkl} = f_{Ar}.$$

Nu geen systematische absenties.

(f) De lengte van de roostervector is gelijk aan 3.147 \AA , precies de helft van die van KCl. We kunnen de hoek analoog aan (a) uitrekenen, maar kunnen ook meteen zien dat het antwoord opnieuw $2\theta = 26.56^\circ$ is, omdat de roostervector de helft is, zodat de reciproke roostervectoren tweemaal zo lang zijn, terwijl de indices twee keer zo klein zijn: dit geeft dezelfde vlakafstand. Dit is natuurlijk wat je verwacht: de strooihoeken mogen niet afhangen van de keuze van de eenheidscel.

Gecondenseerde Materie, Uitwerkingen werkcollege 3, diffractie en reciproke ruimte

Opgave 1

Voor een kristal met de fcc structuur hebben de (111) vlakken de dichtste pakking; we moeten dus uitrekenen voor welke maximale golflengte er nog diffractie optreedt voor een vlakafstand d_{111} . Voor een kubisch rooster wordt de roosterafstand gegeven door:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \Rightarrow d_{111,Cu} = \frac{0.36}{\sqrt{3}} = 0.208 \text{ nm}.$$

(Deze uitdrukking volgt uit de relatie $d_{hkl} = 2\pi/|\mathbf{H}|$). Voor diffractie moet aan de wet van Bragg worden voldaan $2d_{hkl} \sin\theta = \lambda$. De langste golflengte treedt op als $\sin\theta$ (en dus de strooihoek) maximaal is, dus voor $\sin\theta = 1$:

$$\lambda_{\max} = 2d_{111} = 0.416 \text{ nm}.$$

Opgave 2

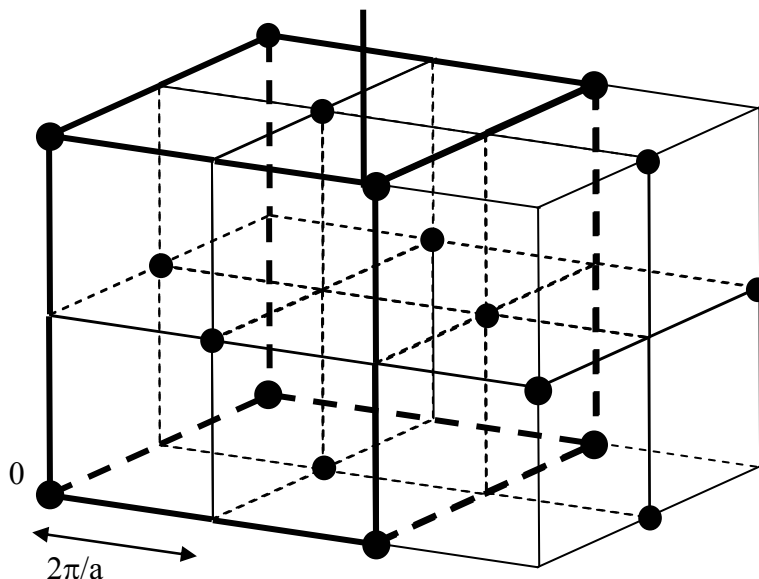
Een bcc rooster is kubisch, dus het reciproke rooster is ook kubisch. De lengte van de reciproke roostervectoren is gelijk aan $2\pi/a$, met a de roosterconstante van het bcc rooster. Dit lijkt in eerste instantie een primitief rooster te zijn, immers alle punten met h, k, l gehele getallen zijn roosterpunten. Uit de structuurfactor blijkt echter dat veel roosterpunten een intensiteit gelijk aan nul hebben (systematische absenties). Die vinden we als volgt. De opgave doet geen uitspraak over het aantal atomen in de eenheidscel, maar omdat het een bcc rooster is weten we dat voor elk atoom op positie (x,y,z) er een identiek atoom op positie $(x+1/2, y+1/2, z+1/2)$ zit. We kunnen de structuurfactor dus als volgt opschrijven:

$$F_{hkl} = \sum_j^{\text{alle atomen}} f_j e^{-2\pi i \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{H}} = \sum_j^{\text{helft van de atomen}} f_j \left[e^{-2\pi i (x_j h + y_j k + z_j l)} + e^{-2\pi i (x_j h + 0.5h + y_j k + 0.5k + z_j l + 0.5l)} \right] \Rightarrow$$

$$F_{hkl} = \sum_j^{\text{helft van de atomen}} f_j e^{-2\pi i (x_j h + y_j k + z_j l)} \left[1 + e^{-\pi i (h+k+l)} \right]$$

De uitdrukking ‘helft van de atomen’ betekent natuurlijk dat je een unieke helft neemt, namelijk de atomen uit de asymmetrische eenheidscel (zoals dat in het jargon heet). De fasefactor tussen de vierkante haken is gelijk aan nul voor $h+k+l$ oneven.

Nu tekenen we alleen maar die punten in het reciproke rooster waarvoor de som $h+k+l$ *niet* oneven is, zie figuur. We zien dat deze roosterpunten een fcc rooster vormen waarbij de roostervectoren tweemaal zo lang zijn als voor de ‘primitieve’ cel. Deze nieuwe cel is met dikke lijnen aangegeven in de figuur.



Opgave 3

(a) We rekenen de hoeken uit m.b.v. de wet van Bragg: $2d_{hkl}\sin\theta = \lambda$, waarbij we de vlakafstanden kunnen berekenen volgens de formule die voor kubische roosters geldt:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}.$$

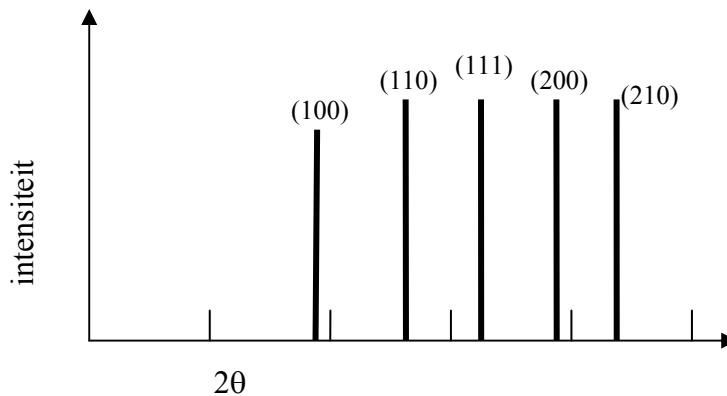
De totale strooihoek, 2θ , kunnen we dus m.b.v. de volgende formule berekenen:

$$2\theta = 2\arcsin\left(\frac{\lambda\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2a}\right) = 2\arcsin\left(\frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{6}\right).$$

We maken nu een lijstje van (hkl) 's en de bijbehorende strooihoek. We hoeven alleen 'kleine' waarden van hkl te nemen, omdat we niet verder gaan dan een totale strooihoek van 45° .

(hkl)	2θ
(100)	19.19
(200)	38.94
(300)	>45
(110)	27.27
(210)	43.76
(111)	33.56
(211)	>45

We vinden dus slechts 5 reflecties met een hoek $<45^\circ$. Het diffractogram ziet er dan ongeveer als volgt uit:



(b) De kleinste strooihoek treedt op voor de (100) reflectie. De set van equivalente reflecties, $\{100\}$, hiervan is:

$$\{100\} = (100), (010), (001), (-100), (0-10) \text{ en } (00-1),$$

(Een negatieve index wordt ook wel genoteerd met een streepje erboven: $-1 = \bar{1}$). De intensiteit die je bij de strooihoek van 19.19° meet is dus afkomstig van 6 equivalente reflecties.

(c) $\{110\} = (110), (101), (011),$
 $(1-10), (10-1), (01-1),$
 $(-110), (-101), (0-11),$
 $(-1-10), (-10-1), (0-1-1).$

Dit zijn er dus 12.

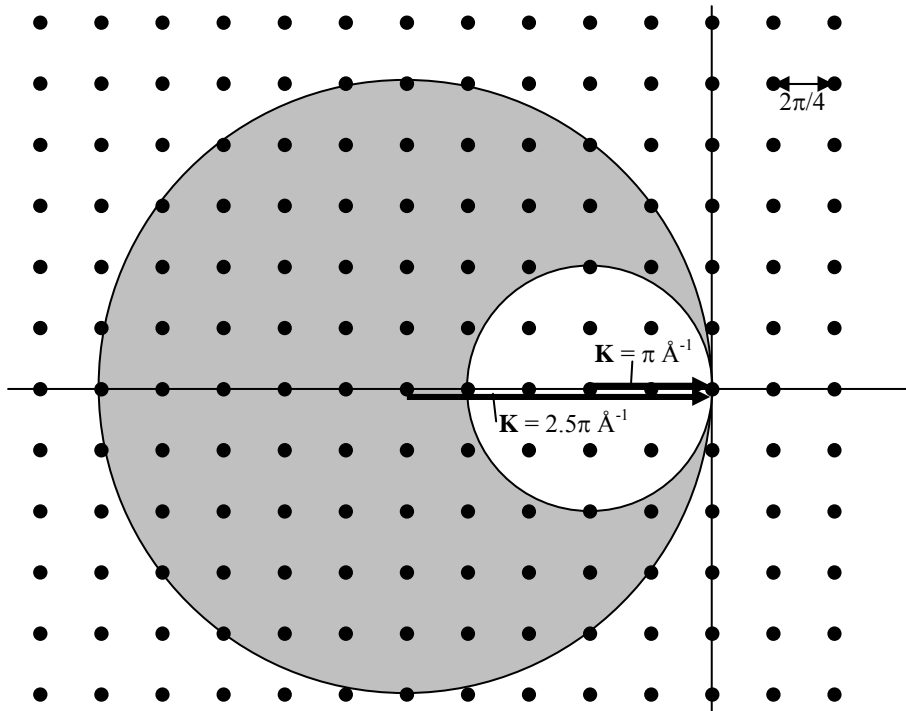
(d) Voor de $\{110\}$ reflectie is de kans twee keer zo groot dat een kristalletje in het poeder de juiste oriëntatie heeft dan voor de $\{100\}$, dus de $\{110\}$ zal sterker zijn. (Er spelen natuurlijk ook andere factoren mee; je moet eigenlijk de structuurfactor berekenen om het precieze antwoord te krijgen).

(e) We gebruiken de formule uit (a) en vinden voor beide reflecties $2\theta = 112.89^\circ$. Dit kon je verwachten want beide hebben dezelfde vlakafstand (stelling van Pythagoras, $5^2 = 4^2 + 3^2$). Hier is er dus overlap van niet-equivalente reflecties. De intensiteit die je voor deze hoek meet bestaat uit de som van de $\{500\}$ en (430) reflecties en het is onmogelijk om de waarde van de afzonderlijke bijdrage uit het poederdiffractogram te bepalen.

Opgave 4

De lengte van de reciproke roostervectoren is gelijk aan $2\pi/4 = \pi/2 \text{ \AA}^{-1}$, de kortste golflengte komt overeen met een golfvector $2\pi/0.8 = 2.5\pi \text{ \AA}^{-1}$, de langste golflengte met $2\pi/2 = \pi \text{ \AA}^{-1}$. Een handige schaal voor de tekening is bijvoorbeeld $\pi \text{ \AA}^{-1} = 2 \text{ cm}$.

Je moet de twee Ewaldbollen tekenen voor de maximale en de minimale golflengte. De ingaande richting is $[10]$, dus de \mathbf{K} vector ligt langs de x-as en wijst naar rechts. Alle punten die in het gearceerde gebied vallen geven aanleiding tot een daadwerkelijke reflectie.



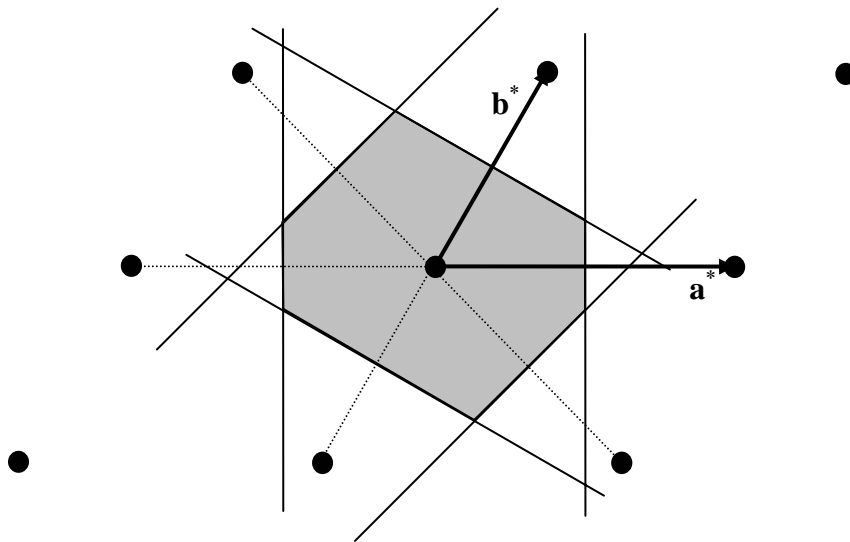
Opgave 5

De reciproke roostervector \mathbf{a}^* staat loodrecht op \mathbf{b} en \mathbf{b}^* staat loodrecht op \mathbf{a} . De hoek tussen beide wordt dan 60° . De lengte van de vectoren volgt uit de definitie $\mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^* = 2\pi$:

$$a^* = 2\pi/(a \cos 30^\circ) = 2.42 \text{ \AA}^{-1}.$$

Analoog $b^* = 2\pi/(b \cos 30^\circ) = 1.81 \text{ \AA}^{-1}$.

Na het tekenen van de reciproke roosterpunten in de nabije omgeving van de oorsprong, is de eerste Brillouin zone te construeren door de middelloodlijnen te tekenen van de lijnstukken naar deze roosterpunten. De 1e BZ is in de figuur met grijs aangeven.



Gecondenseerde Materie, Uitwerkingen werkcollege 4, kristalbindingen

Opgave 1

We moeten berekenen welke structuur de laagste energie heeft door de formule voor de potentiaal in te vullen. We rekenen de energie per deeltje uit:

$$U' = \frac{U_{tot}}{N} = 2\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} \sum_j p_{ij}^{-12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \sum_j p_{ij}^{-6} \right].$$

Invullen:

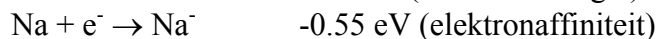
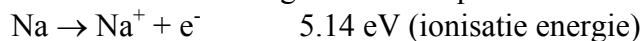
$$U'_{fcc} = 2 \times (50 \times 10^{-23}) \left[\left(\frac{2.74}{3.13} \right)^{12} 12.13188 - \left(\frac{2.74}{3.13} \right)^6 14.45392 \right] = -4.048 \times 10^{-21} \text{ J}$$

$$U'_{bcc} = 2 \times (50 \times 10^{-23}) \left[\left(\frac{2.74}{3.13} \right)^{12} 9.11418 - \left(\frac{2.74}{3.13} \right)^6 12.2533 \right] = -3.668 \times 10^{-21} \text{ J}$$

De fcc structuur is dus stabiel.

Opgave 2

(a) We moeten zowel een negatief als een positief ion maken:



In totaal kost dit dus 4.59 eV per paar ionen, dus per Na atoom de helft: 2.295 eV.

(b) De Coulomb energie van een ion i wordt gegeven door de som van alle afzonderlijke Coulombinteracties:

$$U_i = \frac{1}{2} \sum_j U_{ij} = -\frac{1}{2} \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \frac{\pm}{r_{ji}} = -\frac{1}{2} \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} \sum_j \frac{\pm}{p_{ji}}.$$

Hierin is R de naaste buur afstand, en geeft het symbool \pm aan dat het teken van de interactie afhangt van de lading van het ion waarvan de bijdrage wordt berekend. De $\frac{1}{2}$ zorgt er voor dat de interacties niet twee keer worden meegenomen. De sommatie over de p_{ji} 's (afstand in eenheden van R) hangt af van de kristalstructuur en levert de zogenaamde Madelung constante α op, zodat:

$$U_i = -\frac{1}{2} \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\alpha}{R}.$$

Voor de NaCl structuur geldt: $\alpha = 1.7476$ (zie Kittel). De waarden van de overige parameters zijn:

$$q = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2\text{N}^{-1}\text{m}^{-2}$$

$$R = 3.72 \text{ \AA} = 3.72 \times 10^{-10} \text{ m}.$$

Invullen geeft:

$$U_i = -5.42 \times 10^{-19} \text{ Nm (= J)} = -3.382 \text{ eV}.$$

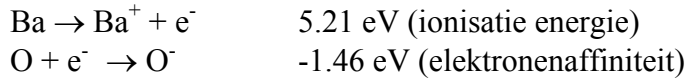
(c) De totale energie per deeltje voor het ionoogen kristal is: $-3.382 + 2.295 = -1.087 \text{ eV}$. Deze energie is vrijwel gelijk aan de cohesie energie van 1.11 eV voor het metaal, dus volgens onze afschatting is het metaal slechts een klein beetje gunstiger.

(d) Voor een iets kleinere naaste buur afstand (paar % is voldoende) zou de berekening opleveren dat een ionoogen kristal gunstiger is dan het metaal. Dit klopt niet met de werkelijkheid, en de reden hiervoor is dat we de repulsie term in de totale interactie potentiaal tussen de ionen niet meegenomen hebben. Deze term van de vorm $\lambda e^{-R/\rho}$ is dus essentieel in dit geval.

Opgave 3

We moeten de totale energie per BaO paar berekenen voor de twee mogelijkheden, enkel of dubbel geladen. We beginnen met de enkel geladen ionen.

(i) Bij de vorming van Ba^+ en O^- uit de neutrale atomen zijn de volgende energieën van belang:



Dus in totaal kost dit $5.21 - 1.46 = 3.75 \text{ eV}$. De Coulomb energie wordt gegeven door:

$$U_i = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\alpha}{R},$$

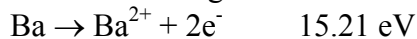
waarbij de factor $\frac{1}{2}$ is weggelaten omdat we hier met paren van ionen te doen hebben. De parameterwaarden zijn voor de enkel geladen ionen:

$$\begin{array}{l} q = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C} \\ \epsilon_0 = 1.41 \times 10^{-40} \text{ C}^2 \text{eV}^{-1} \text{\AA}^{-1} \\ R = 2.76 \text{ \AA} \\ \alpha = 1.7476 \text{ (NaCl structuur)}. \end{array}$$

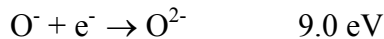
Invullen geeft: $U_{\text{enkel}} = -9.17 \text{ eV}$.

De totale energie is dus: $-9.17 + 3.75 = -5.42 \text{ eV}$.

(ii) Nu voor de dubbel geladen ionen. Ba staat in één keer in de tabel:



Voor zuurstof nemen we naast bovengenoemde eerste ionisatiestap de volgende afzonderlijk mee:



(NB De elektronenaffiniteit van O^- is -9.0 eV , d.w.z. het kost energie om O^{2-} te maken. Je voegt tenslotte een negatief geladen elektron aan een negatief ion toe). In totaal voor de vorming uit de neutrale atomen: $15.21 - 1.46 + 9 = 22.75 \text{ eV}$.

Voor de Coulomb energie zijn alle parameters hetzelfde als hierboven, met uitzondering van de lading, die precies een factor twee groter is, zodat de energie een factor vier scheelt: $U_{\text{dubbel}} = -36.68 \text{ eV}$.

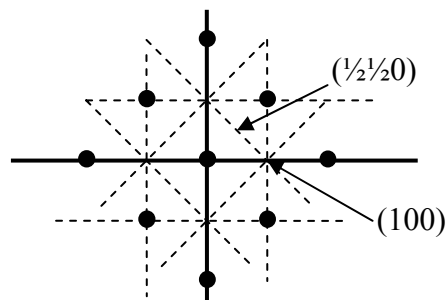
De totale energie is dan: $-36.68 + 22.75 = -13.93 \text{ eV}$.

De structuur met de dubbele lading heeft de laagste energie en wordt inderdaad ook experimenteel gevonden. De 'prijs' voor het extra ioniseren wordt hier ruimschoots gecompenseerd door de winst in de Coulombinteractie.

Gecondenseerde Materie, Uitwerkingen werkcollege 5, fononen

Opgave 1

(a) De indices in de figuur zijn in eenheden van de conventionele bcc eenheidscel van Na. In het bijbehorende reciproke rooster komen alleen reflecties voor waarbij de som van de indices (hkl) een even getal is (alle andere reflecties zijn de 'systematische absenties' van het bcc rooster). De randen van de eerste Brillouin zone liggen precies tussen de oorsprong en de eerstvolgende reflectie, zie onderstaande tekening. In de $[100]$ richting is de eerst voorkomende reflectie de (200) reflectie, en dus ligt de Brillouin grens bij (100) . In de $[110]$ richting is de eerste reflectie de (110) en dus ligt de Brillouin grens bij $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$. In de $[111]$ richting, tenslotte, is de grens wat lastiger te zien: de eerste reflectie in die richting is weliswaar de (222) , maar andere Brillouin grenzen (namelijk van de reflecties (110) , (101) en (011)) zorgen er voor dat ook hier de grens bij de halve indices ligt, dus bij $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$.



(b) De golfvector is $\mathbf{K}_{\text{fonon}} = \frac{3}{4} \frac{2\pi}{4.22} = 1.12 \text{ \AA}^{-1}$.

De bijbehorende frequentie is 3.5×10^{12} Hz, zodat: $E_{\text{fonon}} = 4.136 \times 10^{-15} \cdot 3.5 \times 10^{12} = 0.014$ eV = 14 meV.

(c)

$$k_{\text{neutron}} = \frac{2\pi}{\lambda_{\text{neutron}}} = \frac{2\pi \sqrt{M_n k_B T}}{h} = \frac{2\pi \sqrt{1.67 \times 10^{-27} \cdot 1.38 \times 10^{-23} \cdot 400}}{6.625 \times 10^{-34}} = 2.88 \times 10^{10} \text{ m}^{-1} = 2.88 \text{ \AA}^{-1}$$

$$E_{\text{neutron}} = \frac{1}{2} k_B T = 0.5 \times 1.38 \times 10^{-23} \times 400 = 2.76 \times 10^{-21} \text{ J} = 17.2 \text{ meV}$$

De relatieve waarden t.o.v. het fonon in onderdeel (b) zijn: $1.12/2.88=0.39$ voor de golfvector en $14/17.2=0.81$ voor de energie. Dus beide zijn van dezelfde grootte orde.

(d) De lengte van de golfvectoren van het inkomende neutron en van het fonon zijn bekend, maar de lengte van de golfvector van het uitgaande neutron is veranderd i.v.m. de veranderde energie. Uit de relatie tussen energie en golfvector volgt:

$$k_{\text{uit}} = \frac{\sqrt{2M_n E_{\text{uit}}}}{\hbar} = \frac{\sqrt{2M_n (E_{\text{in}} \pm E_{\text{fonon}})}}{\hbar} = \frac{\sqrt{2 \times 1.67 \times 10^{-27} \times (2.76 \times 10^{-21} \pm 2.3 \times 10^{-21})}}{6.626 \times 10^{-34} / 2\pi}$$

Let op: je moet overal wel de juiste (en consistente) eenheden gebruiken, bij voorkeur SI eenheden.

Dus voor fonon absorptie vinden we:

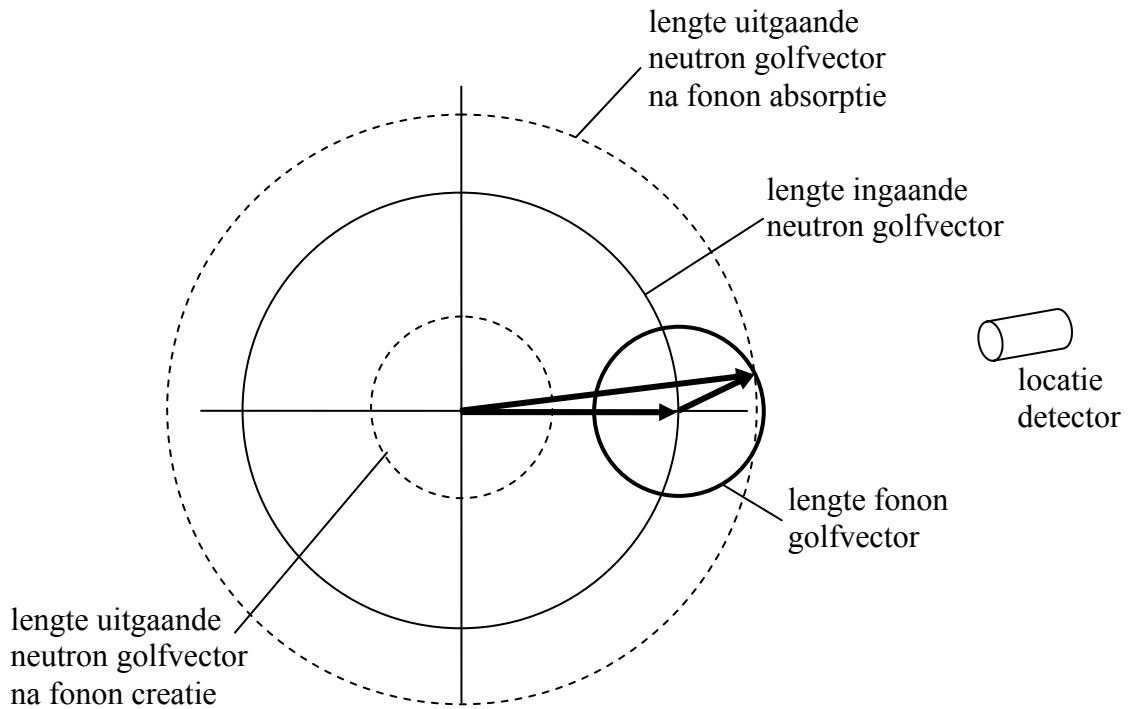
$$k_{\text{uit, abs}} = 3.9 \times 10^{10} \text{ m}^{-1} = 3.9 \text{ \AA}^{-1},$$

en voor fonon creatie:

$$k_{\text{uit, creatie}} = 1.2 \times 10^{10} \text{ m}^{-1} = 1.2 \text{ \AA}^{-1}$$

De figuur toont de situatie op schaal. Na absorptie van een fonon blijken er twee uitgaande golfvectoren mogelijk waarvoor zowel aan energie- als aan impulsbehoud is voldaan (één daarvan is getekend). We zien uit de figuur ook dat de golfvector van het uitgaande neutron na de creatie van het fonon zodanig klein is dat er nu geen snijpunten met de cirkel van de fonongolfvector zijn: dit proces voldoet niet aan impulsbehoud en zal dus niet optreden. (Via een impulsbijdrage van het rooster, d.w.z. het meenemen van een reciproke roostervector, kan eventueel wel aan impulsbehoud voldaan worden).

Bij de echte meting van het fononspectrum moet de stand van het kristal t.o.v. de ingaande bundel natuurlijk zodanig zijn dat de richting van het fonon inderdaad langs de [100] richting ligt van ons voorbeeld.

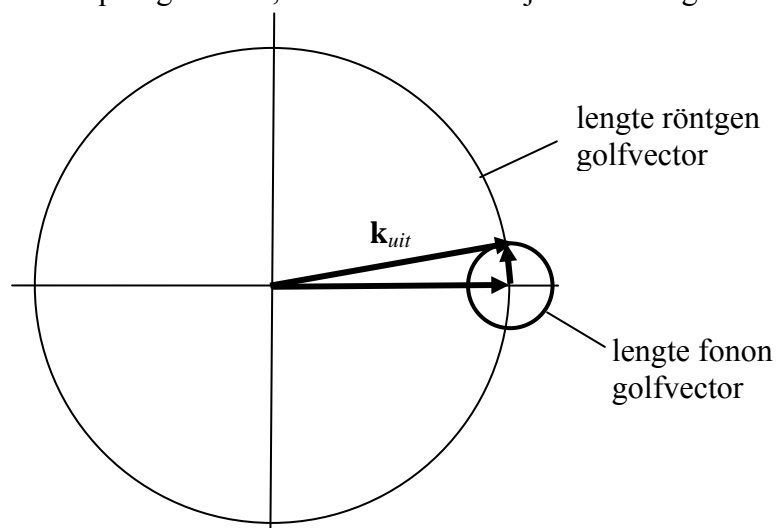


(e) Voor röntgenstraling met een golflengte van 1 \AA geldt:

$$E_{\text{rontgen}} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{1 \times 10^{-10}} = 1.99 \times 10^{-15} \text{ J} = 12400 \text{ eV}$$

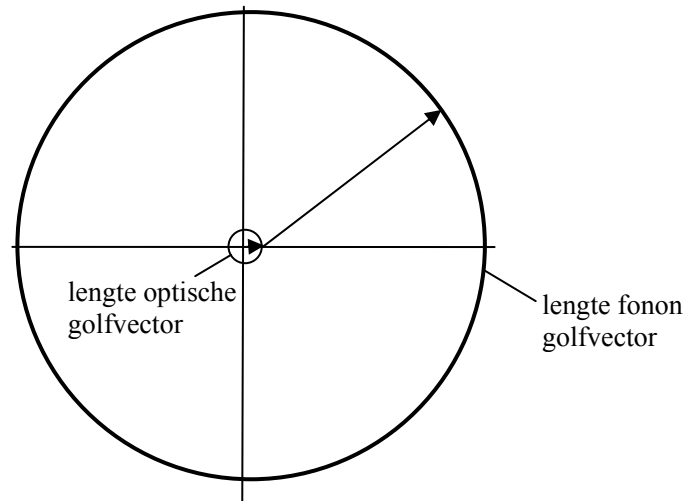
$$k_{\text{rontgen}} = 6.28 \text{ \AA}^{-1}.$$

In dit geval is de energie van het röntgenfoton bijna een miljoen maal groter (namelijk $12400/0.014$) dan die van het fonon. De lengte van het uitgaande röntgenfoton na creatie of absorptie is dus vrijwel identiek aan die van het binnenkomende foton. In bovenstaande tekening betekent dit dat de gestippelde cirkels samenvallen met de getrokken cirkel van het binnenkomende foton. De tekening laat dit op schaal zien (NB de schaal is kleiner gekozen, omdat de golfvector van de röntgenstraling groter is). In dit geval is de richting van de uitgaande röntgenstraling vrijwel hetzelfde voor de creatie of absorptie van een fonon (in de tekening staat fonon absorptie getekend, voor creatie moet je de richting van de fonon vector



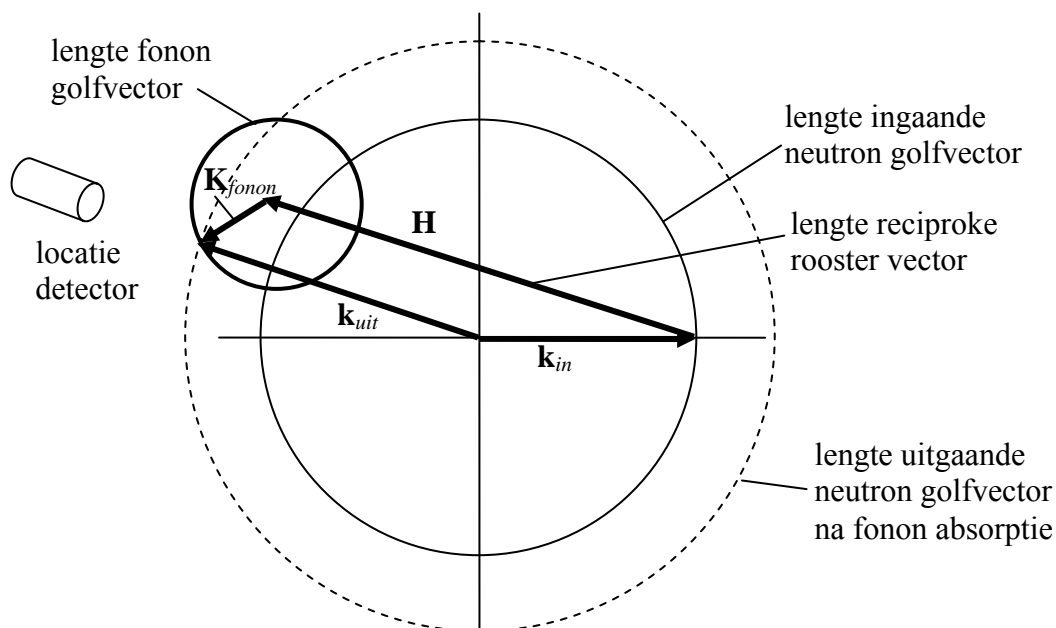
in te tekening omdraaien). Om de twee processen te kunnen onderscheiden heb je een zeer hoge energieresolutie nodig (beter dan een miljoen). Dit is dus veel lastiger dan voor neutronenverstrooiing, maar je hebt wel een groter bereik aan fononen dat je kunt meten. Dankzij de hoge intensiteiten bij synchrotronstralingsbronnen zijn dit soort experimenten tegenwoordig daadwerkelijk mogelijk.

(f) Voor optisch licht met een golflengte van 5000 \AA geldt: $E = 2.48 \text{ eV}$, $k = 1.26 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$. Voor de meting van het fonon uit (b) is de toe- of afname van de foton energie nog steeds zeer gering (0.014 eV t.o.v. 2.48 eV), zodat de uitgaande golfvector vrijwel dezelfde lengte heeft. Deze lengte is echter zo veel kleiner dan die van het fonon (van 1.12 \AA^{-1}) dat onmogelijk aan impulsbehoud kan worden voldaan, zie tekening (niet op schaal, want de cirkel van het



optische foton is te klein om goed weer te geven). Er is geen snijpunt van de beide cirkels. Alleen als de golfvector van het fonon zeer klein is (ongeveer gelijk aan de golfvector van het licht), is inelastische verstrooiing mogelijk.

(g) Als er een impulsbijdrage van het reciproke rooster is, geldt: $\mathbf{k}_{uit} = \mathbf{k}_{in} + \mathbf{H} \pm \mathbf{K}_{fonon}$ met $\mathbf{H} \neq 0$. Stel dat de (400) reciproke vector meedoet. Deze heeft een lengte van $8\pi/4.22 = 2.98 \text{ \AA}^{-1}$. De richting van deze vector t.o.v. de ingaande bundel hangt natuurlijk af van de oriëntatie van het kristal, maar schematisch verwacht je dan voor fonon *absorptie* de volgende situatie:



Gecondenseerde Materie, Uitwerkingen werkcollege 6, Fononen en Thermische eigenschappen

Opgave 1

(a) Vergelijking (3) is kwadratisch in ω^2 . Uit de abc-formule volgt:

$$\omega^2 = \frac{C(M_1 + M_2) \pm \sqrt{C^2(M_1 + M_2)^2 - 2C^2M_1M_2(1 - \cos(Ka))}}{M_1M_2}, \text{ ofwel}$$

$$\omega^2 = \frac{C(M_1 + M_2) \left[1 \pm \sqrt{1 - \frac{2M_1M_2(1 - \cos(Ka))}{(M_1 + M_2)^2}} \right]}{M_1M_2}$$

(b) We maken gebruik van twee Taylor expansies:

$$\cos(x) = 1 - \frac{1}{2}x^2 + \dots$$

$$\sqrt{1-x} = 1 - \frac{1}{2}x + \dots$$

Als we dit in de formule van (a) invullen, vinden we:

$$\omega^2 \cong \frac{C(M_1 + M_2) \left[1 \pm \left(1 - \frac{M_1M_2(Ka)^2}{2(M_1 + M_2)^2} \right) \right]}{M_1M_2}$$

Voor de oplossing met het '+' teken kunnen we de term met Ka helemaal verwaarlozen:

$$\omega_+^2 = \frac{2C(M_1 + M_2)}{M_1M_2} = 2C \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)$$

En de andere oplossing is:

$$\omega_-^2 = \frac{C(Ka)^2}{2(M_1 + M_2)}$$

(c) Aan de rand van de eerste Brillouin zone geldt: $K = \pm\pi/a$, dus $\cos(Ka) = -1$. We kunnen nu het handigst de eerste vergelijking bij (a) gebruiken:

$$\begin{aligned} \omega^2 &= \frac{C(M_1 + M_2) \pm C\sqrt{(M_1 + M_2)^2 - 4M_1M_2}}{M_1M_2} = \frac{C(M_1 + M_2) \pm C\sqrt{(M_1 - M_2)^2}}{M_1M_2} \\ &= \frac{C(M_1 + M_2) \pm C(M_1 - M_2)}{M_1M_2} \end{aligned}$$

De twee oplossingen zijn nu:

$$\omega_+^2 = \frac{2C}{M_2} \quad \text{en} \quad \omega_-^2 = \frac{2C}{M_1}$$

(d) Voor de limit in (b), $K \rightarrow 0$, kunnen we vgl (1) schrijven als:

$$-\omega^2 M_1 u = 2Cv - 2Cu$$

Als we de positieve oplossing voor ω invullen, krijgen we:

$$-2C \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) M_1 u = 2Cv - 2Cu \Leftrightarrow -\frac{M_1}{M_2} u = v$$

Voor deze oplossing hebben u en v een tegengestelde uitwijking, dus dit is een optisch fonon. Dat klopt, want dit was de oplossing met hoge frequentie bij lage K .

Voor de negatieve oplossing geldt: $\omega_-^2 \cong 0$, zodat vgl (1) te schrijven is als:

$$0 = 2Cv - 2Cu \Leftrightarrow u = v$$

Beide atomen hebben dezelfde uitwijking: akoestisch fonon (en inderdaad lage frequentie bij lage K).

Opgave 2

De soortelijke warmte is alleen ongelijk nul als de thermische energie daadwerkelijk voor excitatie zorgt. In het Einstein model heeft het eerste excitatie niveau een energie gelijk aan $\hbar\omega = h\nu$, met ω de hoekfrequentie (radialen per seconden) en ν de ‘gewone’ frequentie. De mate van excitatie wordt bepaald door de Boltzman factor, in dit geval dus:

$$e^{-h\nu/kT}.$$

Als deze factor klein wordt, zijn er weinig excitaties en dus neemt dan de soortelijke warmte af. Dit gebeurt als de exponent (in absolute waarde) ongeveer gelijk is aan 1 (over de precieze waarde kun je van mening verschillen):

$$\frac{h\nu}{kT} \approx 1 \Rightarrow T \approx \frac{h\nu}{k} = \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ Js})(2 \times 10^{13} \text{ s}^{-1})}{1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}} = 960 \text{ K}.$$

Dus beneden ongeveer 960 K verwacht je dat voor een dergelijk systeem de soortelijke warmte afneemt.

Opgave 3

In het Debye model wordt de volgende dispersie relatie aangenomen:

$$\omega = \nu K,$$

met ν de groepssnelheid en K de golfvector. De maximale golfvector vindt je aan de rand van de eerste Brillouin zone, waar geldt dat: $K = \pi/a$, zodat

$$\omega_{\max} = \nu\pi/a.$$

We kunnen de roosterconstante a bepalen uit de dichtheid, immers $V/N = a^3$. Vullen we deze uitdrukking voor a in, dan krijgen we:

$$\omega_{\max} = \nu\pi \left(\frac{N}{V} \right)^{1/3}.$$

Dit is inderdaad ongeveer gelijk aan de uitdrukking voor ω_D .

Gecondenseerde Materie, Uitwerkingen werkcollege 7, Thermische eigenschappen

Opgave 1

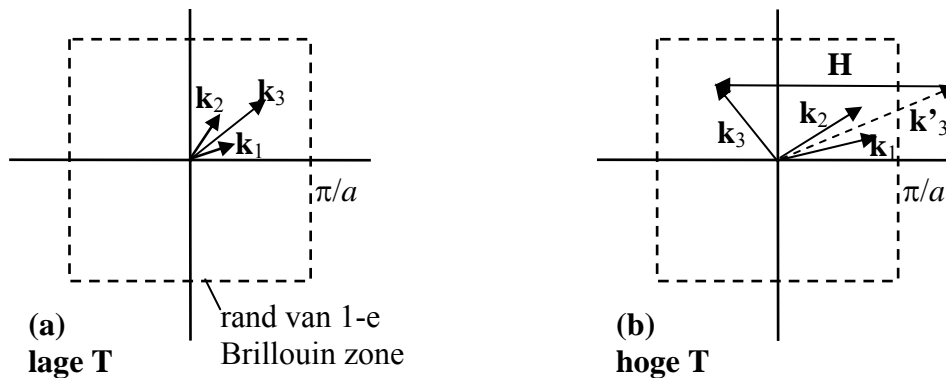
De warmtegeleiding wordt gegeven door:

$$K = \frac{1}{3}Cv_l$$

met l de vrije weglengte. We hebben te maken met identieke materialen, dus zowel de warmte capaciteit als de gemiddelde snelheid van de fononen is hetzelfde, zodat het verschil in de warmtegeleiding alleen kan ontstaan door een verschil in de vrije weglengte. Bij hele lage temperaturen kan de vrije weglengte heel groot worden, zodat deze op een gegeven moment door de afmetingen van het kristal wordt bepaald. Het grootste kristal zal dan de grootste vrije weglengte hebben en dus de grootste thermische geleiding. Curve 2 hoort dus bij het grootste kristal.

Opgave 2

De golfvector K wordt (in het Debye model) gegeven door $\omega = vK$. De bijbehorende energie is $\hbar\omega$. Lage temperatuur betekent lage energie, dus dan zijn alleen fononen met kleine golfvector aangeslagen. Bij hoge energie worden ook fononen met hoge K belangrijk. In de reciproke ruimte ziet dit er ongeveer als volgt uit:



(a) Bij lage temperatuur zal de som van twee fononen vaak binnen de eerste Brillouin zone passen omdat beide golfvectoren klein zijn.

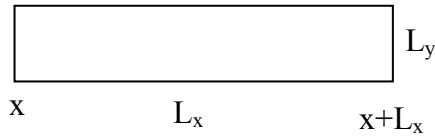
(b) Bij hoge temperatuur ligt de resulterende golfvector vaak buiten de eerste Brillouin zone, en is een bijdrage van een reciproke roostervector nodig (= Umklapp proces) om het resulterende fonon weer binnen die zone te laten vallen.

(c) Umklapp processen zijn dus met name bij hoge T van belang.

Opgave 3

Bij lage temperatuur zijn alleen de toestanden met lage fononenergie bezet, d.w.z. de atomen zitten dicht bij het minimum van de potentiaalput. Dicht bij het minimum heeft de potentiaal een vorm die sterker harmonisch is dan voor hoge temperaturen. Voor een echt harmonische potentiaal is de uitzettingscoëfficiënt gelijk aan nul, het is de afwijking van deze harmonische benadering die voor de thermische uitzettingscoëfficiënt zorgt. Dus: bij lage temperaturen neemt de uitzettingscoëfficiënt af.

Opgave 4



De fononen hebben de volgende vorm:

$$u(x, y) = u_0 e^{-i\omega t} e^{ik_x x} e^{ik_y y}.$$

Uit de periodieke randvoorwaarden in de x richting volgt:

$$u(x, y) = u(x + L_x, y) \Rightarrow e^{ik_x L_x} = 1 \Rightarrow k_x = \frac{2\pi n}{L_x} \Rightarrow \Delta k_x = \frac{2\pi}{L_x}.$$

Voor de y-richting vinden we op analoge wijze:

$$\Delta k_y = \frac{2\pi}{L_y}.$$

Het oppervlak per toestand in de reciproke ruimte is dus gelijk aan:

$$\Delta k_x \Delta k_y = \frac{4\pi^2}{L_x L_y} = \frac{4\pi^2}{A},$$

met A het oppervlak van het twee-dimensionale kristal.

Het aantal toestanden binnen een cirkel met straal k is dus gelijk aan:

$$N = \frac{\pi k^2}{4\pi^2 / A} = \frac{Ak^2}{4\pi}.$$

De toestandsdichtheid is het aantal toestanden per frequentie interval:

$$D(\omega) = \frac{dN}{d\omega} = \frac{dN}{dk} \frac{dk}{d\omega} = \frac{Ak}{2\pi} \frac{1}{d\omega/dk}.$$

Voor kleine waarden van k geldt (model van Debye): $\omega = vk$. Als we dit invullen, krijgen we:

$$D(\omega) = \frac{Ak}{2\pi v} = \frac{A\omega}{2\pi v^2}.$$

In drie dimensies hadden we gevonden dat de toestandsdichtheid evenredig was met ω^2 , hier vinden we dat voor twee dimensies geldt dat $D(\omega)$ evenredig is met ω .

Gecondenseerde Materie, Uitwerkingen werkcollege 8, vrije elektronenmodel

Opgave 1

a) Dit is een afgesloten systeem, dus hier moet je *geen* periodieke randvoorwaarden kiezen, maar juist eisen dat de golf functie nul is aan de randen. Dan krijg je staande golven als eigentoestanden.

b) Als we één hoek van de nanodraad in de oorsprong kiezen, geldt voor een golf functie van de vorm

$$\Psi(x, y, z) = A \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z),$$

dat voor $x=0$, $y=0$ en $z=0$ de golf functie nul is. We eisen verder dat geldt:

$$\Psi(x = L_x) = 0 \Rightarrow \sin(k_x L_x) = 0 \Rightarrow k_x = n_x \frac{\pi}{L_x}.$$

Hetzelfde geldt voor de y -richting:

$$\Psi(y = L_y) = 0 \Rightarrow \sin(k_y L_y) = 0 \Rightarrow k_y = n_y \frac{\pi}{L_y}.$$

c) De energie wordt gegeven door:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right).$$

De energie van de eerste aangeslagen toestand in de x -richting is dus:

$$\Delta E_x = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L_x^2}.$$

voor de parameters gelden de volgende waarden.

$$\hbar = 6.58 \times 10^{-16} \text{ eVs}$$

$$m = 0.511 \times 10^6 \text{ eV}/c^2$$

$$c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$$

$$L_x = 0.01 \text{ m}$$

Allemaal invullen:

$$\Delta E_x = \frac{(6.58 \times 10^{-16})^2 \pi^2 (3 \times 10^8)^2}{2 \times 0.511 \times 10^6 \times 0.01^2} = 3.8 \times 10^{-15} \text{ eV}$$

Analoog voor de y -richting:

$$\Delta E_y = 3.8 \times 10^{-3} \text{ eV}$$

d) De thermische energie wordt gegeven door $E_{th} = kT$, met $k = 8.67 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$ de constante van Boltzmann. Voor 300 K geeft dit 0.026 eV, voor 10 K $8.67 \times 10^{-4} \text{ eV}$.

Voor de x -richting (de macroscopische richting) is de afstand tussen de niveau heel gering en is de energieverdeling continue, ongeacht de temperatuur. In de y -richting (met nanodimensies) is voor 300 K de afstand tussen de niveaus nog steeds kleiner dan de thermische excitatie energie, maar voor 10 K is de excitatie energie al kleiner. In deze richting en bij deze temperatuur kun je dus al effecten van kwantisatie verwachten. Het hele systeem is echter nog steeds continu in energie, omdat de x -richting nog steeds voor een continue verdeling zorgt. Als deze richting ook klein wordt (nanodot) krijg je echte kwantisatie (discrete energie niveaus)

Opgave 2

- a) Het Fermi niveau wordt gegeven door:

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3}.$$

N/V is de dichtheid van vrije elektronen. De valentie van Kalium is 1, dus geldt:

$$\frac{N}{V} = \frac{0.86}{39} \times 1 \text{ mol/cm}^3 = \frac{0.86}{39} \times 6.022 \times 10^{23} = 1.33 \times 10^{22} \text{ elektronen/cm}^3.$$

De overige constanten hadden we al gegeven in opgave 1. Invullen:

$$E_F = \frac{(6.58 \times 10^{-16})^2 (3 \times 10^{10})^2}{2 \times 0.511 \times 10^6} (3\pi^2 \times 1.33 \times 10^{22})^{2/3} = 2.05 \text{ eV}.$$

- b) Er bestaan verschillende uitdrukkingen voor de toestandsdichtheid $D(E)$, maar de meest handige in dit verband is:

$$D(E) = \frac{3N(E)}{2E}.$$

Bij het Fermi niveau is het totaal aantal beschikbare toestanden gelijk aan het aantal elektronen, dus $N(E_F) = 1.33 \times 10^{22}$ toestanden/cm³. De toestandsdichtheid bij het Fermi niveau is dan:

$$D(E_F) = \frac{3 \times 1.33 \times 10^{22}}{2 \times 2.05} = 9.73 \times 10^{21} \text{ .toestanden/eV}$$

- c) Voor één mol materiaal is $N(E_F) = 6.022 \times 10^{23}$. Hiermee vindt je voor de toestandsdichtheid:

$$D(E_F) = \frac{3 \times 6.022 \times 10^{23}}{2 \times 2.05} = 4.40 \times 10^{23} \text{ .toestanden/eV}.$$

- d) De toestandsdichtheid is evenredig met de hoeveelheid materiaal. Je kunt ook zeggen: elke eenheidscel komt overeen met een specifiek aantal beschikbare toestanden.
e) We gaan uit van de situatie uit b), d.w.z. van een stuk materiaal met een volume van 1 cm³. Het totaal aantal bezette toestanden is gelijk aan 1.33×10^{22} toestanden/cm³. De toestandsdichtheid bij het Fermi niveau per eV hadden we ook uitgerekend. Het aantal toestanden binnen een afstand $kT = 0.026$ eV (zie opgave 1) is gelijk aan:

$$D(E_F)kT = 9.73 \times 10^{21} \times 0.026 = 2.5 \times 10^{20}.$$

De gevraagde fractie is dus:

$$\frac{2.5 \times 10^{20}}{1.33 \times 10^{22}} = 0.019 \rightarrow 1.9\%.$$

- f) De uitdrukking voor de soortelijke warmte van de elektronen is:

$$C_V = \frac{\pi^2}{3} D(E_F) k^2 T.$$

$D(E_F)$ per mol hadden we al uitgerekend in c), zodat we vinden:

$$C_V = \frac{\pi^2}{3} 4.40 \times 10^{23} \times (8.67 \times 10^{-5})^2 \times 300 = 3.29 \times 10^{18} \text{ .eV/K/mol}.$$

Voor dit soort macroscopische grootheden is eV geen handige energie eenheid. Vermenigvuldigen met 1.6×10^{-19} geeft de waarde in Joule:

$$C_V = .052 \text{ J/K/mol}.$$

Opgave 3

- a) In de reciproke ruimte is de afstand tussen de mogelijke toestanden gelijk aan $2\pi/L_x$ en $2\pi/L_y$ langs respectievelijk de x en y -richting (dit is helemaal analoog aan het 3-dimensionale geval). Het oppervlak per toestand is dus gelijk aan:

$$\text{oppervlak per toestand} = \frac{4\pi^2}{A}.$$

Voor de golfvector k_F bij het Fermi niveau geldt dat het totaal aantal toestanden binnen de cirkel met straal k_F (en dus oppervlak πk_F^2) gelijk is aan het aantal elektronen N . Omdat elke golf functie met twee toestanden overeenkomt i.v.m. de twee spintoestanden, moet het aantal golfvectoren binnen de cirkel gelijk zijn aan $N/2$. Dus:

$$\frac{\pi k_F^2}{4\pi^2 / A} = \frac{N}{2} \Leftrightarrow k_F = \sqrt{\frac{2\pi N}{A}} = \sqrt{2\pi n}.$$

- b) De toestandsdichtheid is de afgeleide van het aantal beschikbare toestanden $N(E)$. Uit a) vinden we:

$$N = \frac{Ak^2}{2\pi}.$$

De relatie tussen k en E wordt gegeven door: $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, zodat we voor het aantal toestanden vinden:

$$N = \frac{mAE}{\pi\hbar^2}.$$

En dus is de toestandsdichtheid:

$$D(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{mA}{\pi\hbar^2}.$$

Dit is, in tegenstelling tot het 3-dimensionale geval, onafhankelijk van de energie.

Gecondenseerde Materie, Uitwerkingen werkcollege 9, vrije elektronenmodel - geleiding

Opgave 1

- a) We moeten eerst de stroom I door de gloeidraad uitrekenen. Er geldt:

$$P = VI = 100 \text{ W} \Rightarrow I = 0.455 \text{ A} = 0.455 \text{ C/s. (C = Coulomb)}$$

De lading e van een elektron is $-1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$, dus de stroom komt overeen met $0.455/1.60 \times 10^{-19} = 2.84 \times 10^{18}$ elektronen/sec = 4.72×10^{-6} mol elektronen/sec.

Deze stroom gaat door een oppervlak van $\pi (23 \times 10^{-6} \text{ m})^2$, zodat we voor de stroomdichtheid vinden:

$$\frac{j}{e} = \frac{4.72 \times 10^{-6}}{\pi (23 \times 10^{-6})^2} = 2.84 \times 10^3 \text{ mol elektronen.m}^{-2}.\text{s}^{-1} \quad (= 0.284 \text{ mol elektronen.cm}^{-2}.\text{s}^{-1})$$

¹⁾ NB Als je dit in eenheden van A.cm^{-2} wilt noteren, moet je dit met e vermenigvuldigen.

- b) De elektrische geleidingscoëfficiënt is gedefinieerd als:

$$j = \sigma E.$$

Het elektrisch veld wordt gegeven door de spanning per lengte eenheid, dus in dit geval geldt $E = 220/0.5 = 440 \text{ V/m}$. En dus geldt voor de geleidingscoëfficiënt:

$$\frac{\sigma}{e} = \frac{2.84 \times 10^3}{440} = 6.45 \text{ mol elektronen.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{V}^{-1}.$$

- c) Het volume van 1 cm gloeidraad is:

$$\pi r^2 l = \pi (23 \times 10^{-4} \text{ cm})^2 \times 1 = 1.66 \times 10^{-5} \text{ cm}^3.$$

Vermenigvuldigen met de dichtheid levert het totale gewicht op:

$$1.66 \times 10^{-5} \times 19.3 = 3.20 \times 10^{-4} \text{ gr.}$$

Delen door het atoomgewicht en vermenigvuldigen met het aantal valentie elektronen levert tenslotte het aantal molen valentie elektronen op:

$$3.20 \times 10^{-4} \frac{6}{183.85} = 1.05 \times 10^{-5} \text{ mol valentie elektronen.}$$

- d) Zonder elektrisch veld is de gemiddelde snelheid nul, maar onder invloed van een elektrisch veld is er een netto stroom die gegeven wordt door:

$$j = -nev_{gem},$$

met n de elektronendichtheid en v_{gem} de gemiddelde snelheid. In a) hadden we j/e bepaald, terwijl n uit c) volgt:

$$n = \frac{1.05 \times 10^{-5}}{1.66 \times 10^{-5}} = 0.633 \text{ mol elektronen.cm}^{-3}.$$

En dus vinden we:

$$v_{gem} = \frac{j/e}{n} = \frac{0.284}{0.633} = 0.45 \text{ cm.s}^{-1}.$$

- e) De kinetische energie wordt gegeven door:

$$\frac{1}{2}mv^2 = E$$

Voor de Fermi energie van 5.8 eV en voor $m = 0.511 \times 10^6 \text{ eV}/c^2$, met $c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$ vinden we:

$$v = \sqrt{\frac{2E}{m}} = \sqrt{\frac{2 \times 5.8 \times (3 \times 10^8)^2}{0.511 \times 10^6}} = 1.4 \times 10^6 \text{ m/s.}$$

De gemiddelde netto snelheid is slechts een zeer kleine fractie $0.45 \times 10^{-2}/(1.4 \times 10^6) = 3 \times 10^{-9}$ van deze snelheid. De snelheidsverdeling van de elektronen verschuift dus slechts in zeer geringe mate.

- f) De gemakkelijkste manier om deze tijd te bepalen is uit te gaan van de gemiddelde netto snelheid die in d) berekend was. Immers, deze v_{gem} wordt bepaald door:

$$v_{gem} = \frac{-eE\tau}{m} \Leftrightarrow \tau = \frac{mv_{gem}}{-eE}.$$

In dit geval is het handig om voor alle getallen SI eenheden te gebruiken, want op deze manier zie je het snelst dat de dimensie van het antwoord inderdaad seconden is:

$$m = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg} = 9.11 \times 10^{-31} \text{ N.m}^{-1} \cdot \text{s}^2.$$

$$v_{gem} = 4.5 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$$

$$-e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ A.s}$$

$$E = 440 \text{ V.m}^{-1} = 440 \text{ J.A}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} = 440 \text{ N.m. A}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} = 440 \text{ N.A}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Allemaal invullen:

$$\tau = \frac{(9.11 \times 10^{-31}) \times (4.5 \times 10^{-3})}{(1.6 \times 10^{-19}) \times 440} = 5.8 \times 10^{-17} \text{ s}.$$

De vrije weglengte is gelijk aan de afstand die een elektron met de Fermi energie aflegt in deze (zeer korte) tijd:

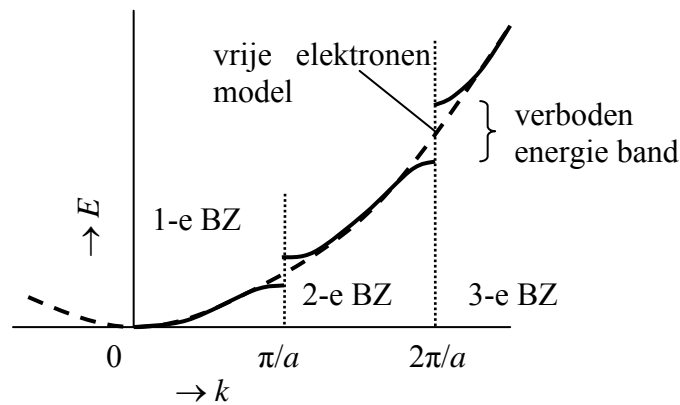
$$l = \tau v_{fermi} = 5.8 \times 10^{-17} \times 1.4 \times 10^6 = 8.1 \times 10^{-11} \text{ m} = 0.8 \text{ \AA}.$$

Dit is een zeer korte afstand; blijkbaar is bij deze temperatuur de vrije weglengte kleiner dan de afstand tussen de atomen.

- g) Voor een normaal kristal spelen defecten alleen een rol bij geleiding (en de bijbehorende vrije weglengte) als de temperatuur heel laag is. Dus in dit geval is fonon verstrooiing dominant.

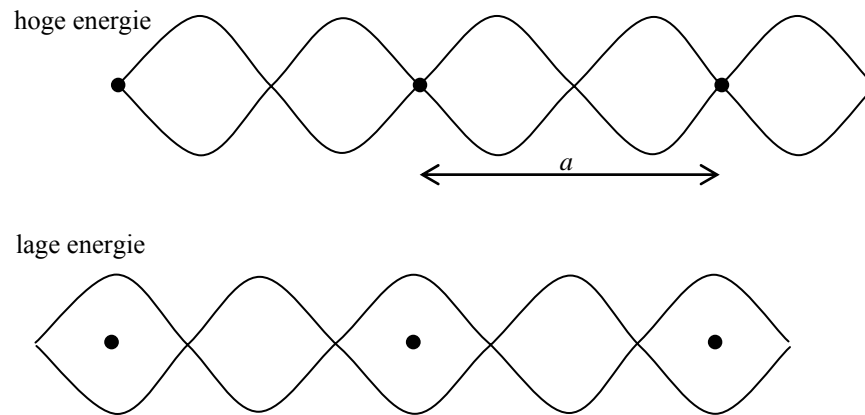
Opgave 2

a)



- b) Deze golfvector ligt op de grens tussen de tweede en derde Brillouin zone (BZ), zie figuur bij a).
- c) In het vrije elektronenmodel is de golffunctie met $k = 2\pi/a$ een lopende golf naar rechts. De golfvector heeft precies de juiste waarde voor diffractie (per definitie, want k ligt op een Brillouin zone grens) en wel over een reciproke roostervector met waarden $-4\pi/a$, zodat na diffractie de golfvector de waarde $-2\pi/a$ ($\mathbf{k}_f = \mathbf{k}_i + \mathbf{H}$). Dit is een lopende golf naar links. Deze golfvector geeft weer aanleiding tot diffractie over de reciproke roostervector met lengte $4\pi/a$, waardoor we weer terug komen bij de beginwaarde van de golfvector. Kortom, dankzij de verstrooiing over de reciproke roostervectoren $-4\pi/a$ en $4\pi/a$, zijn de lopen golven met golfvectoren $-2\pi/a$ en $2\pi/a$ gekoppeld.

- d) De golfvector $k = 2\pi/a$ komt overeen met een golflengte $\lambda = 2\pi/k = a$, d.w.z. tussen twee atomen in het rooster past een hele golflengte. Door de koppeling van de lopende golven in beide richtingen, ontstaan staande golven met de halve golflengte, dus per afstand a vindt je twee buiken en knopen.



Gecondenseerde Materie, Uitwerkingen werkcollege 10, bandenstructuur

Opgave 1

We kunnen de drie richtingen afzonderlijk beschouwen. In de x -richting hebben de elektronengolffuncties de volgende vorm:

$$\Psi_x(x) = A e^{ik_x x}.$$

Kiezen we periodieke randvoorwaarden, dan is de eis:

$$\Psi_x(x) = \Psi_x(x + N_x a).$$

(De andere randvoorwaarde, namelijk waarde 0 op de eindpunten, geeft hetzelfde eindantwoord). Invullen in de golffunctie geeft als eis:

$$e^{ik_x N_x a} = 1 \Leftrightarrow k_x = n_x \frac{2\pi}{N_x a}.$$

De onderlinge afstand in de k_x richting is dus:

$$\Delta k_x = \frac{2\pi}{N_x a}.$$

Voor de y en z -richtingen gelden soortgelijke relaties, zodat we voor het volume in de k -ruimte van een golffunctie vinden:

$$V_{\text{golffunctie}} = \Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z = \frac{(2\pi)^3}{N_x N_y N_z abc}.$$

De eerste Brillouin zone in de x -richting loopt van k_x is $-\pi/a$ tot π/a , zodat het totale bereik $2\pi/a$ is. In de y en z -richtingen is het bereik op analoge wijze gelijk aan, respectievelijk $2\pi/b$, $2\pi/c$. Het volume van de eerste Brillouin zone is dus:

$$V_{1-eBZ} = \frac{(2\pi)^3}{abc}.$$

Het aantal mogelijke golffuncties is dan gelijk aan:

$$N_{\text{golffuncties}} = \frac{V_{1-eBZ}}{V_{\text{golffunctie}}} = N_x N_y N_z$$

en dat is inderdaad gelijk aan het aantal eenheidscellen. Het totaal aantal beschikbare toestanden is een factor twee groter, omdat elke golffunctie twee spintoestanden kan bevatten.

Opgave 2

a) Het totaal aantal valentie elektronen per eenheidscel is dan MZ , zodat geldt:

$MZ = \text{even}$: banden volledig gevuld, dus isolator

$MZ = \text{oneven}$: lege toestanden beschikbaar, dus materiaal is een geleider.

b) Het totaal aantal valentie elektronen per eenheidscel wordt nu gegeven door:

$$N_{\text{elektronen}} = \sum_{i=1}^{i=N_{\text{at}}} M_i Z_i.$$

En dan geldt weer: voor $N_{\text{elektronen}} = \text{even}$ is het materiaal een isolator, voor oneven een geleider.

c) Uiteraard mag het feit dat je een niet-primitieve eenheidscel kiest, geen verschil maken in de voorspelde geleidingseigenschappen van een materiaal. Als het materiaal een geleider is in een primitieve eenheidscel, dan zal het ook een geleider zijn bij een andere keuze voor de eenheidscel. In de situatie met de primitieve eenheidscel is de afstand tussen twee toestanden gegeven door:

$$\Delta k = \frac{2\pi}{Na}.$$

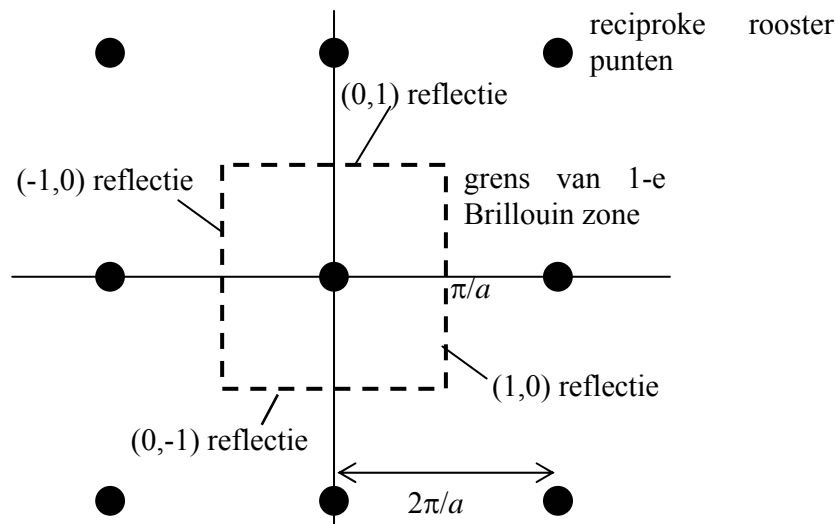
De grootte van de 1e Brillouin zone is $2\pi/a$ (loopt van $-\pi/a$ tot π/a), zodat het aantal beschikbare golf functies N is. Voor de niet-primitieve keuze, hebben we als roosterconstante $a' = 2a$ en een kristal grootte van $N'a' = \frac{1}{2}Na'$. De afstand tussen twee toestanden wordt nu gegeven door:

$$\Delta k' = \frac{2\pi}{N'a'} \left(= \frac{4\pi}{Na'} \right).$$

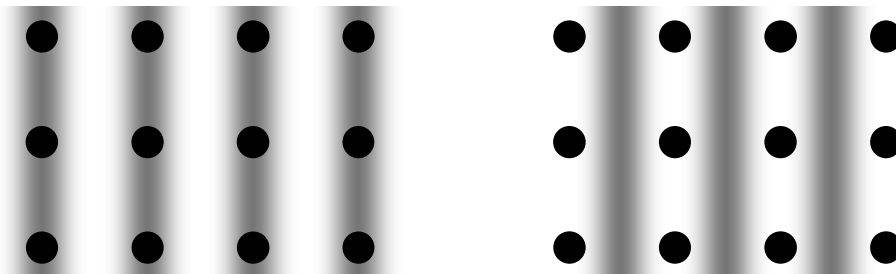
De grenzen van de eerste Brillouin zone lijkt gegeven te worden door $-\pi/a'$ tot π/a' , maar dat is niet waar, want vanwege de niet-primitieve eenheidscel zijn er in het reciproke rooster systematische absenties, en treedt de eerste reflectie pas op voor $4\pi/a'$. De zone grens ligt dus bij $-2\pi/a'$ tot $2\pi/a'$, dus de grootte gelijk is aan $4\pi/a'$. Het aantal beschikbare golf functies is nu $2N'$, zodat er $4N'$ toestanden beschikbaar zijn per band (dankzij spin). Voor 2 valentie elektronen per eenheidscel, vinden we nu dus dat het materiaal slechts een halfgevolde band heeft en dus een geleider is.

Opgave 3

a) .



- b) Er zijn in totaal koppelingen via vier verschillende reciproke roostervectoren, die overeenkomen met de vier grenzen van de 1-e Brillouin zone. Dit zijn de $(1,0)$, $(0,1)$, $(-1,0)$ en de $(0,-1)$ reflecties, zoals in de tekening aangeven.
- c) In dit geval heb je staande golven langs de x -richting, en lopende golven langs de y -richting. Langs de y -richting zal de elektronendichtheid continu zijn. De laagste energie

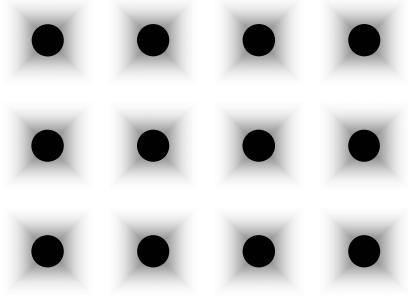


laagste energie

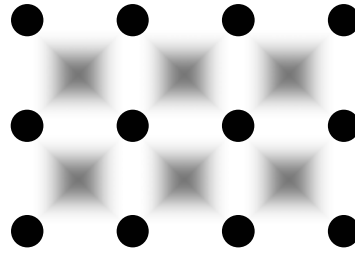
hoogste energie

krijgt je voor de staande golf waarvoor de maxima met de atomen samenvallen.

- d) Nu heb je staande golven in zowel de x als in de y -richting, zodat de elektronendichtheid in twee richtingen geconcentreerd is op of juist naast de atomen.



laagste energie



hoogste energie

- e) Voor de situatie geschetst in d) zal de bandgap het grootst zijn, omdat je daar maximaal verschil hebt tussen de elektronen op de atomen en de elektronen naast de atomen. Dit gebeurt voor alle vier hoekpunten van de Brillouin zone. De situatie in c) geeft de minimale bandgap, en dit treedt op bij de snijpunten van de zone grenzen met de assen, dus ook op vier plaatsen.

