

Gecondenseerde Materie

Aanvullingen en werkcollege opgaven

kwartaal 8, Studietoer 2009-2010

Elias Vlieg

Inhoud

1	Diffractie	2
2	Warmtecapaciteit van kristallen	18
3	Orde-wanorde overgangen	23
4	Elektronische structuur van materialen	24
5	Werkcollege opgaven.....	41
	Appendix A: Tentamenstof Gecondenseerde Materie	54
	Appendix B: Tentamen plus uitwerking Gecondenseerde Materie, 11 juli 2008.....	55

1 Diffractie

1.1 Inleiding

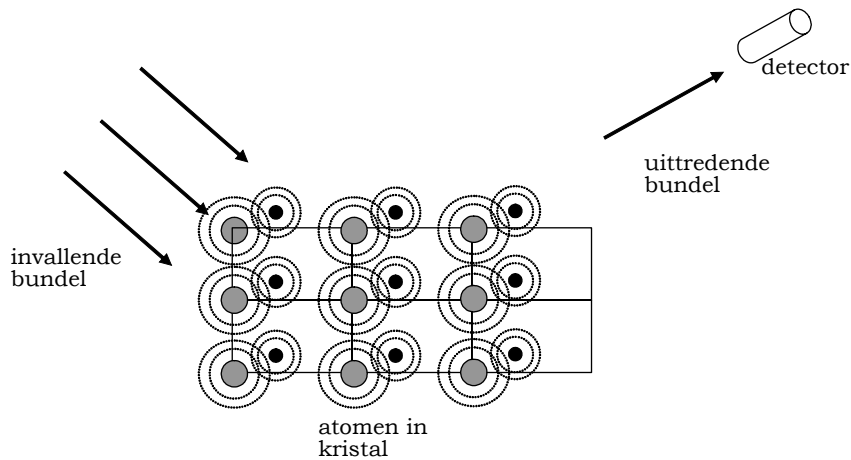
Met diffractie bedoelen we het proces waarbij golven verstrooid worden door een kristallijn materiaal. De golven die daadwerkelijk worden gebruikt zijn: röntgenstralen, elektronen en neutronen. Diffractie treedt op als de golflengte van de binnenkomende bundel kleiner is dan de typische afstand tussen de deeltjes (atomen of moleculen) van het te onderzoeken materiaal. In de praktijk betekent dit dat er gewerkt wordt met golflengtes rond de 1 Å (0.1 nm). In onderstaande tabel staan voor de drie meest gebruikte technieken de bijbehorende bundelenergieën:

gebruikte bundel	formule golflengte (Å)	energie voor $\lambda = 1 \text{ \AA}$
röntgenstraling	$\lambda = \frac{12.4}{E(\text{keV})}$	$\sim 10 \text{ keV}$
neutronen	$\lambda = \frac{0.28}{\sqrt{E(\text{eV})}}$	$\sim 0.1 \text{ eV}$
elektronen	$\lambda = \frac{12}{\sqrt{E(\text{eV})}}$	$\sim 5 \text{ eV}$ (vaak keV's i.v.m. penetratiediepte)

In dit hoofdstuk zullen we het voor het gemak steeds over röntgendiffractie en röntgenstraling hebben, maar analoge beschouwingen gelden voor neutronen en elektronen. Diffractie van elektronen zal uitgebreid aan de orde komen bij de behandeling van de elektronische structuur van materialen, want daar blijkt diffractie een cruciale rol te spelen.

De verstrooiing van röntgenstraling aan een stuk materiaal staat geschetst in figuur 1-1. Door de binnenvallende röntgenstraling (= elektromagnetische straling) ervaren de elektronen in het kristal een snel wisselende kracht, waardoor ze met de frequentie van de invallende golven gaan oscilleren. Deze oscillerende elektronen gaan hierdoor zelf röntgenstraling uitzenden, in alle richtingen en met dezelfde golflengte als de invallende bundel. De elektronen werken als mini zendantennes. De intensiteit die de detector meet is de som van alle bijdragen van de individuele elektronen, per atoom is de bijdrage van zware elementen dus het grootst. Per atoom is de straling heel erg zwak, maar doordat er zoveel atomen zitten in een stukje materiaal (denk aan getal van Avogadro) is er toch een flink signaal mogelijk. Dan moeten de diverse bijdragen van de afzonderlijke atomen wel in fase zijn, want anders is de som vrijwel nul. Omdat de atomen in een kristal heel regelmatig

gerangschikt zijn, is er een goed bepaalde fase relatie tussen de verschillende uitgezonden golven en is het inderdaad mogelijk dat alle bijdragen in fase zijn. Straks zullen we zien dat dit betekent dat er alleen diffractie optreedt in heel specifieke richtingen.



Figuur 1-1. Onder invloed van een invallende röntgenbundel zenden alle atomen (eigenlijk de elektronen) röntgenstraling uit. De detector meet de som van al deze bijdragen.

1.2 Verstrooiing aan atomen

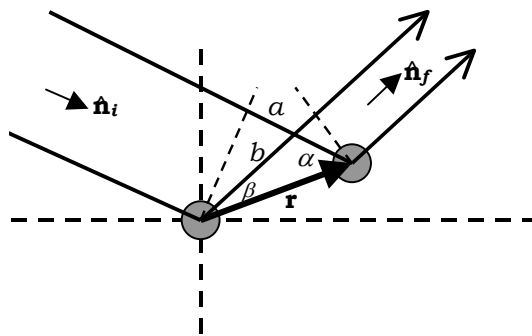


Fig. 1-2. Het weglengteverschil voor röntgenstraling verstrooid aan atomen met onderlinge afstand r .

Om de verstrooide intensiteit te berekenen, moeten we alle bijdragen met de juiste fase bij elkaar optellen. De sommatie valt in twee stukken uiteen: een som over alle atomen in de eenheidscel en een som over alle eenheidscellen (gerangschikt volgens het kristalrooster). De sommatie binnen een eenheidscel stellen we even uit, we noemen deze bijdrage voorlopig A . Om de bijdragen van de verschillende roosterpunten te bepalen, moeten we eerst het

weglengthe verschil kennen tussen een eenheidscel op een willekeurige positie \mathbf{r} en een eenheidscel in de oorsprong. Fig. 1-2 laat zien dat dit weglengtheverskil gelijk is aan:

$$\Delta r = a - b = r \cos \alpha - r \cos \beta \quad (1-1)$$

(in de figuur bestaat de eenheidscel voor het gemak uit één atoom). Voor een algemene situatie kunnen we dit eenvoudiger opschrijven door de volgende eenheidsvectoren te definiëren (d.w.z. vectoren met lengte 1 die alleen een richting aangeven):

$\hat{\mathbf{n}}_i$ eenheidsvector in de richting van de inkomende bundel,

$\hat{\mathbf{n}}_f$ eenheidsvector in de richting van de uitgaande ('final') bundel.

Dan kunnen we schrijven:

$$\Delta r = \mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{n}}_i - \mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{n}}_f. \quad (1-2)$$

Het faseverschil is dan $2\pi\Delta r/\lambda$, met λ de golflengte van de röntgenstraling (die hetzelfde is voor de ingaande en uitgaande bundel).

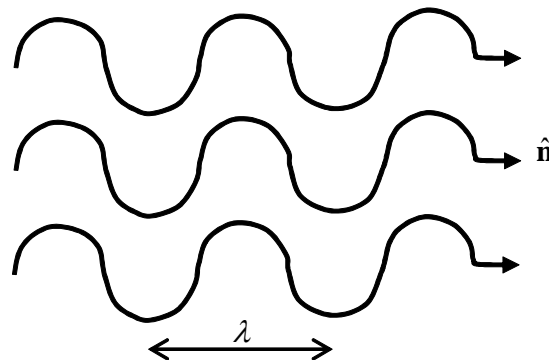


Fig. 1-3. Een vlakke golf: loodrecht op de voortplantingsrichting heeft de golf overal dezelfde fase en amplitude.

We hebben ook een formule nodig die de röntgengolven beschrijft. In ons geval kunnen we zowel de ingaande als de uitgaande röntgenbundels als een zogenaamde vlakke golf beschrijven, met golflengte λ en richting $\hat{\mathbf{n}}$, zie figuur 1-3. Een dergelijke bundel kunnen we met behulp van een cosinus of sinus beschrijven, maar het is handiger om daarvoor gebruik te maken van de complexe exponent:

$$e^{ix} = \cos x + i \sin x. \quad (1-3)$$

Met behulp hiervan kunnen we de inkomende bundel schrijven als:

$$E_i(\mathbf{r}) = E e^{-2\pi i \mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{n}}_i / \lambda}, \quad (1-4)$$

waarbij E de amplitude van de golf is. De exponent geeft de fase van de golf weer; het min-teken geeft aan dat de fase afneemt voor grotere \mathbf{r} .

De verstrooide golven kunnen we op soortgelijke manier schrijven. De precieze details doen er hier niet toe, waar het om gaat is dat we het faseverschil tussen de bijdragen van de diverse eenheidscellen in rekening brengen. Als we de bijdrage van de eenheidscel in de oorsprong A_0 noemen, dan is de bijdrage A_n van een eenheidscel op willekeurige positie \mathbf{r}_n gegeven door:

$$A_n(\mathbf{r}_n) = A_0 e^{-2\pi i \Delta r / \lambda} = A_0 e^{-[2\pi \mathbf{r}_n \cdot (\hat{\mathbf{n}}_i - \hat{\mathbf{n}}_f)] / \lambda}. \quad (1-5)$$

(A_0 is overigens geen constante, maar hangt bijvoorbeeld van de afstand af). Om het schrijfwerk eenvoudig te houden, definiëren we de volgende golfvectoren:

$$\text{golfvector ingaande bundel: } \mathbf{K}_i \equiv \frac{2\pi}{\lambda} \hat{\mathbf{n}}_i \quad (1-6)$$

en

$$\text{golfvector uitgaande bundel: } \mathbf{K}_f \equiv \frac{2\pi}{\lambda} \hat{\mathbf{n}}_f. \quad (1-7)$$

De golflengte λ wordt uitgedrukt in nm of Å; de eenheid voor de golfvectoren is dus reciproke nm's, nm^{-1} , of reciproke Angstroms, Å^{-1} . De uitdrukking voor de verstrooide golf wordt nu:

$$A_n(\mathbf{r}_n) = A_0 e^{-i \mathbf{r}_n \cdot (\mathbf{K}_i - \mathbf{K}_f)}. \quad (1-8)$$

Tenslotte introduceren we de impulsoverdracht \mathbf{Q} . Dit is het verschil tussen de ingaande en uitgaande golfvector, zie figuur 1-4:

$$\text{impulsoverdracht: } \mathbf{Q} \equiv \mathbf{K}_f - \mathbf{K}_i = (\Delta \mathbf{K}). \quad (1-9)$$

Dan wordt de uitdrukking voor de verstrooide golf nog compacter:

$$A_n(\mathbf{r}_n) = A_0 e^{i \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{Q}}. \quad (1-10)$$

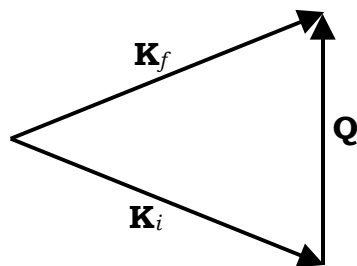
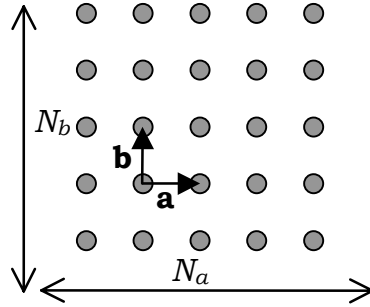


Fig. 1-4. De impulsoverdracht \mathbf{Q} is het verschil tussen de ingaande en uitgaande golfvectoren. Omdat de verstrooiing elastisch is, hebben \mathbf{K}_i en \mathbf{K}_f dezelfde lengte.

1.3 Reciproke rooster

Nu gaan we precies uitrekenen wat de totale verstrooide intensiteit is van een kristal.



We nemen een kristal met roostervectoren \mathbf{a} , \mathbf{b} en \mathbf{c} en met N_a , N_b en N_c eenheidscellen in die drie verschillende richtingen, zie figuur 1-5. De positie van iedere eenheidscel is te

Figuur 1-5. Kristal met roostervectoren \mathbf{a} , \mathbf{b} en \mathbf{c} , waarbij \mathbf{c} uit het vlak van het papier omhoog steekt.

schrijven als:

$$\mathbf{r}_n = n_a \mathbf{a} + n_b \mathbf{b} + n_c \mathbf{c}, \quad (1-11)$$

met n_a , n_b en n_c gehele getallen. In vergelijking (1-10) hadden we een algemene uitdrukking afgeleid van de verstrooide amplitude van een eenheidscel op positie \mathbf{r}_n . We weten nu alle posities van de eenheidscellen in het kristal, dus de totale verstrooide amplitude is:

$$E_f(\mathbf{Q}) = \sum_n^{\text{alle eenheidscellen}} A_0 e^{i\mathbf{r}_n \cdot \mathbf{Q}}. \quad (1-12)$$

Deze sommatie bevat heel erg veel termen, met in principe heel veel verschillende fase factoren. Als deze fasen willekeurig zijn, zal de som gelijk zijn aan nul. *Alleen als de bijdragen precies in fase zijn, is de sommatie ongelijk nul.* Precies in fase betekent:

$$\mathbf{r}_n \cdot \mathbf{Q} = m2\pi \Leftrightarrow n_a \mathbf{a} \cdot \mathbf{Q} + n_b \mathbf{b} \cdot \mathbf{Q} + n_c \mathbf{c} \cdot \mathbf{Q} = m2\pi, \quad (1-13)$$

voor willekeurige waarden van n_a , n_b en n_c . Dit is alleen mogelijk voor heel speciale waarden van \mathbf{Q} . Hier blijkt het nu handig te zijn om met het zogenaamde reciproke rooster te gaan werken. Omdat \mathbf{Q} een vector is, kunnen we de impulsoverdracht ontbinden in drie componenten langs vectoren die we \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* en \mathbf{c}^* zullen noemen:

$$\mathbf{Q} = u\mathbf{a}^* + v\mathbf{b}^* + w\mathbf{c}^*. \quad (1-14)$$

De voorwaarde dat de bijdragen precies in fase moeten zijn, wordt dan:

$$(n_a \mathbf{a} + n_b \mathbf{b} + n_c \mathbf{c}) \cdot (u \mathbf{a}^* + v \mathbf{b}^* + w \mathbf{c}^*) = n 2\pi \quad (1-15)$$

Hieraan wordt voldaan als we aan de vectoren \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* en \mathbf{c}^* de volgende eisen stellen:

$$\begin{aligned} \mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^* &= 2\pi; \mathbf{a} \cdot \mathbf{b}^* = 0; \mathbf{a} \cdot \mathbf{c}^* = 0 \\ \mathbf{b} \cdot \mathbf{a}^* &= 0; \mathbf{b} \cdot \mathbf{b}^* = 2\pi; \mathbf{b} \cdot \mathbf{c}^* = 0 \\ \mathbf{c} \cdot \mathbf{a}^* &= 0; \mathbf{c} \cdot \mathbf{b}^* = 0; \mathbf{c} \cdot \mathbf{c}^* = 2\pi \end{aligned} \quad (1-16)$$

Deze voorwaarden definiëren de *reciproke roostervectoren* \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* en \mathbf{c}^* . Als we deze relaties in vergelijking (1-15) invullen, dan is inderdaad altijd aan de voorwaarde voldaan dat de diverse bijdragen in fase zijn:

$$(n_a \mathbf{a} + n_b \mathbf{b} + n_c \mathbf{c}) \cdot (u \mathbf{a}^* + v \mathbf{b}^* + w \mathbf{c}^*) = (n_a u + n_b v + n_c w) 2\pi = n 2\pi, \quad (1-17)$$

mits u , v en w gehele getallen zijn. Vectoren waarvoor u , v en w gehele getallen zijn noemen we *reciproke roostervectoren* \mathbf{H} . Bij conventie gebruiken we voor de coëfficiënten de letters h , k en l , zodat

$$\mathbf{H} = h \mathbf{a}^* + k \mathbf{b}^* + l \mathbf{c}^*. \quad (1-18)$$

(hkl) heten diffractie indices. De voorwaarde dat alle bijdragen in fase moeten zijn, leidt dus ‘automatisch’ tot het reciproke rooster.

We kunnen de diffractievoorwaarde nu samenvatten in:

$$\mathbf{Q} = \mathbf{H}, \quad (1-19)$$

d.w.z., er treedt alleen diffractie op als de impulsoverdracht gelijk is aan een reciproke rooster vector. Alleen voor *punten* in de reciproke ruimte (alle diffractie indices gelijk aan een geheel getal) treedt diffractie op.

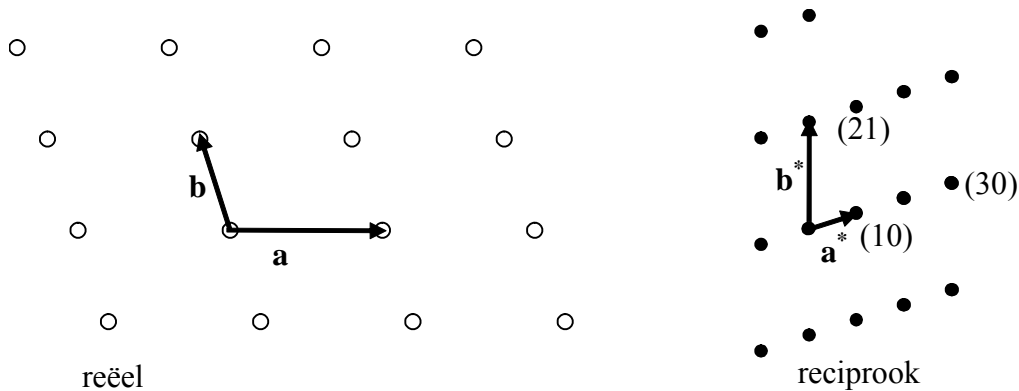
Uit de voorwaarden (1-16) kunnen we de reciproke rooster vectoren berekenen als we de directe roostervectoren kennen. De lengte van de reciproke roostervectoren wordt uitgedrukt in nm^{-1} of \AA^{-1} . Voor een orthogonaal rooster zien we meteen dat:

$$a^* = \frac{2\pi}{a}; b^* = \frac{2\pi}{b}; c^* = \frac{2\pi}{c}. \quad (1-20)$$

We zien hieraan de betekenis van het woord *reciprook*: lange afstanden in de reële (directe) ruimte worden kort in de reciproke ruimte, en omgekeerd. Een compact (maar misschien niet handig) alternatief voor (1-16) voor het bepalen van de reciproke roostervectoren volgt uit de vectormeetkunde:

$$\mathbf{a}^* = 2\pi \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})}; \mathbf{b}^* = 2\pi \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})}; \mathbf{c}^* = 2\pi \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})}, \quad (1-21)$$

waarbij $\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})$ het volume van de eenheidscel is. Dus vector \mathbf{a}^* staat loodrecht op de vectoren \mathbf{b} en \mathbf{c} . Voor een orthogonaal stelsel betekent dit dat \mathbf{a}^* dus dezelfde richting heeft als \mathbf{a} . In fig. 1-6 staat een 2-dimensionaal voorbeeld van een reëel rooster en het bijbehorende reciproke rooster. Elk punt in het reciproke rooster komt overeen met een waarde voor \mathbf{Q}



waarbij er diffractie kan optreden. Elk roosterpunt wordt aangeduid door gehele diffractie indices.

Fig. 1-6. Lange roostervectoren in het reële rooster worden kort in het reciproke rooster en visa versa. De vector \mathbf{a}^* staat loodrecht op de vector \mathbf{b} en \mathbf{b}^* staat loodrecht op \mathbf{a} .

1.4 Diffractie van een kristal

Nu we het begrip reciproke rooster hebben ingevoerd, kunnen we de totale verstrooide amplitude (1-12) schrijven als:

$$E_f(\mathbf{Q}) = \sum_j^{\text{alle eenheidscellen}} A_0 e^{i\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{Q}} = A_0 \sum_{n_a=0}^{N_a-1} \sum_{n_b=0}^{N_b-1} \sum_{n_c=0}^{N_c-1} e^{2\pi i n_a h} e^{2\pi i n_b k} e^{2\pi i n_c l}. \quad (1-22)$$

De totale verstrooide amplitude is dus het product van drie, vrijwel identieke, sommaties. Dankzij het gebruik van de complexe exponent voor de ingaande golf kunnen we een dergelijke sommatie vrij gemakkelijk uitvoeren (standaard wiskunde), met als resultaat:

$$\sum_{n_a}^{N_a-1} e^{2\pi i n_a h} = \frac{1 - e^{2\pi i N_a h}}{1 - e^{2\pi i h}} = \frac{e^{2\pi i N_a h}}{e^{2\pi i h}} \frac{\sin(\pi N_a h)}{\sin(\pi h)}. \quad (1-23)$$

De verstrooide intensiteit is het kwadraat van de amplitude (of eigenlijk het product $E \cdot E^*$, amplitude maal complex geconjugeerde amplitude), zodat we voor de totale intensiteit vinden:

$$I = E_f^2 = A_0^2 \frac{\sin^2(\pi N_a h)}{\sin^2(\pi h)} \frac{\sin^2(\pi N_b k)}{\sin^2(\pi k)} \frac{\sin^2(\pi N_c l)}{\sin^2(\pi l)}. \quad (1-24)$$

Deze functie staat (voor één richting) geplot in figuur 1-7 als functie van h . We zien dat er inderdaad alleen verstrooide intensiteit te vinden is voor gehele waarden van h , k en l . In één bepaalde richting is de hoogte van de reflectie evenredig met N^2 , terwijl de breedte evenredig is met $1/N$. Voor goed geordende kristallen (grote N) zullen de reflecties dus heel scherp zijn. Omgekeerd zijn brede reflecties een bewijs voor wanorde. De totale intensiteit van een reflectie is het product van hoogte maal breedte, en is dus evenredig met N , het totaal aantal atomen dat meedoet.

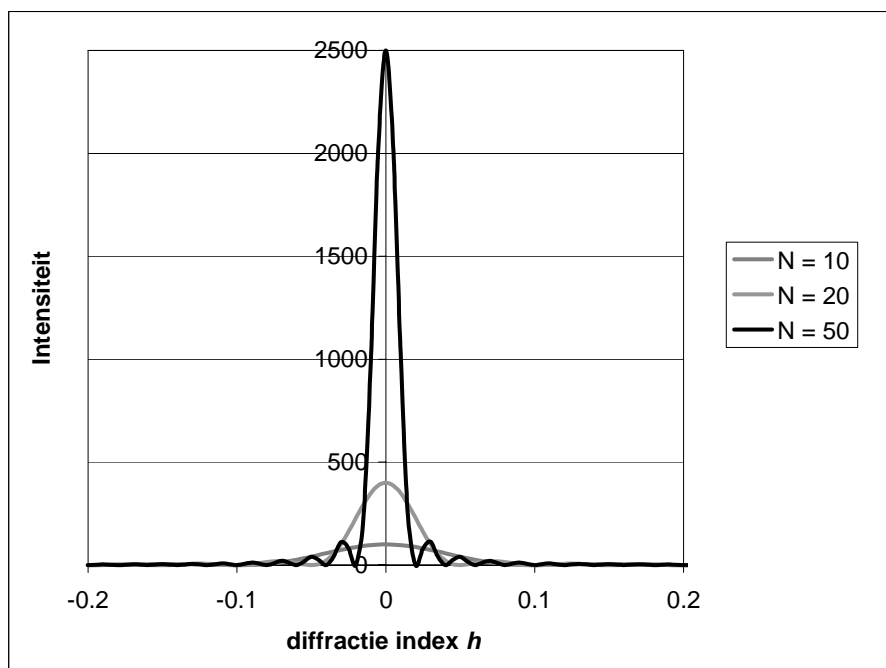


Fig. 1-7. Een grafiek van de verstrooide intensiteit van een klein kristal voor verschillende waarden van het aantal atomen in één richting. Diffractie treedt alleen op als de waarde van h heel dicht bij een geheel getal ligt (hier $h = 0$).

1.5 Ewald bol

Diffractie treedt alleen op als de impulsoverdracht $\mathbf{Q} = \mathbf{K}_f - \mathbf{K}_i$ gelijk is aan een reciproke roostervector \mathbf{H} met gehele waarden voor de diffractie indices (hkl). Om te

begrijpen wat voor gevolgen dit heeft, is het vaak handig om de geometrie in de reciproke ruimte te tekenen. Voor een kristal kan het reciproke rooster via het recept in vergelijking (1-16) of (1-21) worden uitgerekend. Omdat de verstrooiing elastisch is, zijn de lengtes van \mathbf{K}_i en \mathbf{K}_f gelijk en worden gegeven door $2\pi/\lambda$. We kunnen nu iedere situatie grafisch weergeven in de reciproke ruimte, zie fig. 1-8. We moeten nagaan of $\mathbf{Q} = \mathbf{K}_f - \mathbf{K}_i$ overeenkomt met een reciproke roostervector \mathbf{H} . Alle \mathbf{Q} 's (en \mathbf{H} 's) die mogelijk zijn beginnen in de oorsprong, dus we moeten \mathbf{K}_i tekenen als vector die eindigt in de oorsprong van het rooster. Alle mogelijke \mathbf{K}_f 's liggen dan op een bol met als oorsprong het startpunt van de vector \mathbf{K}_i . Deze bol wordt de Ewald bol genoemd. De meeste \mathbf{K}_f 's komen niet overeen met een punt van het reciproke rooster (zie bijv. de grijze golfvectoren), en in die richtingen treedt dus geen diffractie op. Alleen als de bol precies door een reciprook roosterpunt gaat, krijg je verstrooiing. In de figuur is dat het geval voor de $(\bar{2}30)$ reflectie; de bijbehorende uitgaande golfvector is zwart getekend.

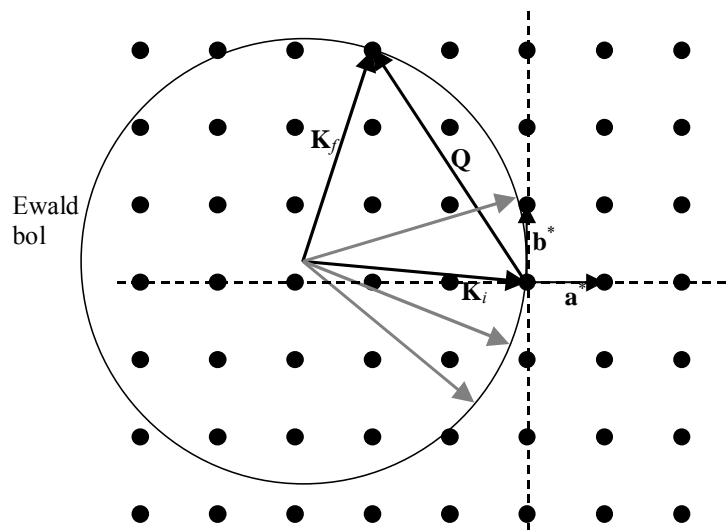


Fig. 1-8. Voor een gegeven richting van de ingaande bundel, weergegeven door de golfvector \mathbf{K}_i liggen alle mogelijke uitgaande richtingen op een bol met straal K en oorsprong het begin van \mathbf{K}_i . Deze bol wordt de Ewald bol genoemd. Alle mogelijke impulsoverdrachten \mathbf{Q} zijn dan vectoren die in de oorsprong beginnen en eindigen op deze Ewald bol.

In fig. 1-8 zijn de reciproke roosterpunten groter weergegeven dan ze typisch zijn. In werkelijkheid is de kans heel klein dat voor een willekeurige richting van de ingaande bundel inderdaad diffractie optreedt. De reciproke ruimte van een goed geordend kristal is dus heel leeg. Als je echter het kristal (of de bundel) roteert, zal elke reflectie binnen de Ewaldbol op zeker moment deze bol snijden: bij die hoek treedt dus diffractie op. We zien uit de figuur ook

meteen dat bij een gegeven grootte van de golfvector, er slechts een beperkte hoeveelheid reflecties gemeten kunnen worden. In de figuur is bijvoorbeeld de $(\bar{8}00)$ reflectie onbereikbaar. Hoe groter de golfvector, hoe meer reflecties. Voor een zeer grote golflengte, en dus een heel kleine golfvector, is de Ewald bol zo klein dat geen enkele reflectie meer gemeten kan worden. Dan is de golflengte dus groter dan de afmetingen van de eenheidscel.

1.6 Wet van Bragg

Het is eenvoudig in te zien dat de meer fundamentele berekening in bovenstaande paragrafen (uiteraard) consistent is met de wet van Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda . \quad (1-25)$$

De diffractievoorwaarde zoals hierboven afgeleid is:

$$\mathbf{Q} = \mathbf{K}_f - \mathbf{K}_i = \mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* . \quad (1-26)$$

Fig. 1-9 laat zien dat voor de impulsoverdracht geldt:

$$Q = 2K \sin \theta , \quad (1-27)$$

waarbij 2θ de hoek tussen \mathbf{K}_i en \mathbf{K}_f is.

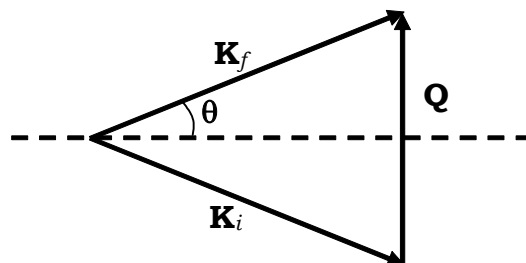


Fig. 1-9 De totale strooihoek wordt bij conventie vaak met 2θ aangegeven.

De afstand d_{hkl} tussen roostervlakken kunnen we uit \mathbf{H} bepalen:

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\mathbf{H}|} . \quad (1-28)$$

Vullen we beide resultaten in in de diffractievoorwaarde, dan volgt:

$$2K \sin \theta = \frac{2\pi}{d_{hkl}} \Leftrightarrow 2d_{hkl} \sin \theta = \lambda , \quad (1-29)$$

waar $K = 2\pi/\lambda$ is gebruikt. In deze vergelijking komt geen n voor als vermenigvuldigingsfactor voor λ , zoals die wel in de ‘standaard’ wet van Bragg voorkomt. Dit komt doordat deze factor nu in d_{hkl} zit. De Miller indices voor het (200) vlak,

bijvoorbeeld, behoort je formeel te schrijven als (100); de Miller indices zijn immers de kleinst mogelijke gehele getallen. Voor diffractie indices heb je deze voorwaarde niet, want de (100) en de (200) reflecties zijn daadwerkelijk verschillend. In beide gevallen wordt er aan de (100) (Miller indices!) vlakken verstrooid, maar is er sprake van een weglengteverschil van respectievelijk eenmaal en tweemaal de golflengte. In de wet van Bragg komt dit dus overeen met, respectievelijk, $n = 1$ en $n = 2$. In fig. 1-10 staat dit schematisch weergegeven. Zolang we ons realiseren dat een afstand d_{hkl} eventueel niet overeenkomt met een reële afstand tussen de roostervlakken, is het gebruik van deze hogere indices geen probleem.

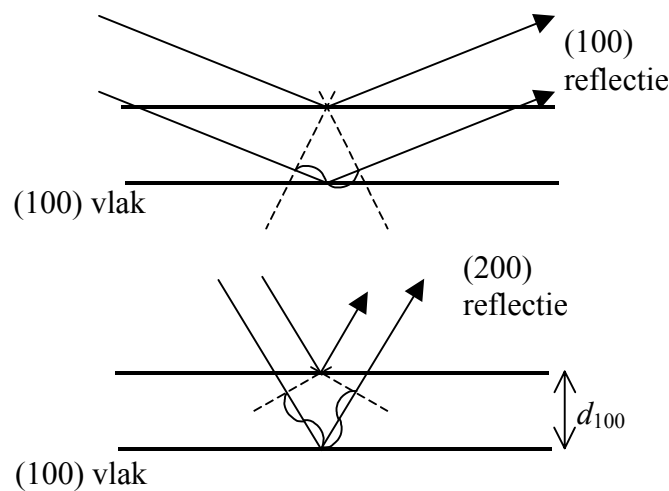


Fig. 1-10 De (100) en de (200) reflecties worden beide door de (100) vlakken verstrooid. Voor de (100) reflectie is het weglengteverschil tussen twee opeenvolgende (100) vlakken eenmaal de golflengte, terwijl dit verschil voor de (200) reflectie twee keer zo groot is.

1.7 Structuurfactor

Nu moeten we nog de bijdrage, A_0 , van één eenheidscel bepalen. Net als bij de berekening van de som over alle roosterpunten, moeten we hier de bijdragen van de afzonderlijke atomen met de juiste fase factor bij elkaar optellen. Fig. 1-11 laat een voorbeeld zien van een kristal met drie atomen per eenheidscel, maar voor eiwitkristallen kunnen dit er tienduizenden zijn. De bijdrage per atoom hangt van het type atoom af en wordt weergegeven door de zogenaamde atomaire strooifactor f_j voor atoom j . De fasefactor voor een atoom op positie \mathbf{r}_j is geheel analoog aan die voor een eenheidscel, vergelijking (1-10). De bijdrage van een eenheidscel wordt dan:

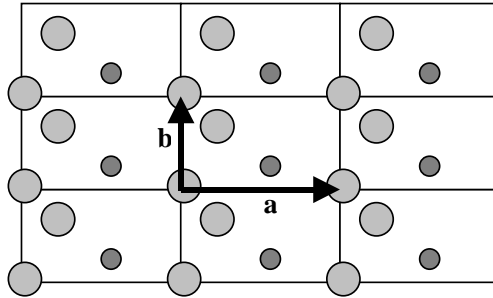


Fig. 1-11. Een kristal met drie atomen per (rechthoekige) eenheidscel. Van de vier atomen die op de hoekpunten zitten, mag er maar één meegeteld worden (of, geheel equivalent, elk van de vier atomen telt voor $1/4$ mee).

$$A_0 = \sum_j^{\text{alle atomen}} f_j e^{i\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{Q}}. \quad (1-30)$$

Op soortgelijke wijze zou je ook de strooifactor van één atoom ($= f_j$) kunnen berekenen door te sommeren over alle bijdragen van de afzonderlijke elektronen met de juiste fasefactor. De posities van de elektronen zijn echter niet goed bepaald, maar worden gegeven door een uitgestrekte golffunctie. Daarom moeten we niet sommeren, maar integreren over de elektronendichtheidsverdeling:

$$f_j = \sum \text{"alle elektron posities"} = \int n_j(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{r} \cdot \mathbf{Q}} d\mathbf{V}, \quad (1-31)$$

met $n_j(\mathbf{r})$ de elektronendichtheid (zie Kittel, vergelijking 2-42). Hoe zwaarder het element (hoe meer elektronen) hoe groter f_j . Uit deze beschouwing blijkt ook dat er een (klein) verschil zit tussen de atomaire strooifactor van een neutral atoom en het (meervoudige) ion van dit atoom.

In de bijdrage over de eenheidscel ontbreekt nog één effect, namelijk dat van de thermische vibraties. Door deze vibraties hebben de atomen kleine uitwijkingen t.o.v. de evenwichtsposities. De punten in de reciproke ruimte blijven hierdoor precies op hun plaats (de gemiddelde posities zijn niet gewijzigd), maar de totale intensiteit neemt af, omdat de diverse bijdrage niet meer precies in fase zijn. Voor één atoom is de factor waarmee de intensiteit afneemt gelijk aan:

$$e^{-1/3 \langle u_j^2 \rangle Q^2} = e^{-M_j}, \quad (1-32)$$

met $\langle u_j^2 \rangle$ de gemiddelde kwadratische vibratie amplitude van atoom j . Deze factor wordt de Debye-Waller factor genoemd.

Als we dit temperatuur effect ook meenemen, krijgen we het eindresultaat voor de totale amplitude, die we de *structuurfactor* noemen:

$$F_{hkl} = \sum_j^{\text{eenheidscel}} f_j e^{-M_j} e^{i\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{Q}}. \quad (1-33)$$

De posities van de atomen in een eenheidscel worden vaak aangegeven als fractionele coördinaten, d.w.z. als fracties van de roosterparameters. Dus voor een atoom met positie:

$$\mathbf{r} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}, \quad (1-34)$$

zijn de fractionele coördinaten (x,y,z) . De (2-dimensionale) posities van de atomen in fig. 11 zijn bijvoorbeeld (ongeveer): $(0,0)$, $(0.23,0.67)$ en $(0.56,0.24)$.

Met behulp van deze fractionele coördinaten kunnen we het product $\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{Q}$ in de structuurfactor als volgt schrijven:

$$\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{Q} = (x_j\mathbf{a} + y_j\mathbf{b} + z_j\mathbf{c}) \cdot (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) = 2\pi(x_j h + y_j k + z_j l), \quad (1-35)$$

zodat we voor de structuurfactor kunnen schrijven:

$$F_{hkl} = \sum_j^{\text{eenheidscel}} f_j e^{-M_j} e^{2\pi i(x_j h + y_j k + z_j l)}. \quad (1-36)$$

De bijdrage, A_0 , per eenheidscel aan de totale verstrooide intensiteit is dus evenredig met deze structuurfactor.

De structuurfactor speelt een centrale rol in de techniek van röntgenkristallografie. We hebben hierboven afgeleid dat de intensiteit afhangt van de structuurfactor:

$$I \propto F_{hkl}^2 \frac{\sin^2(\pi N_a h)}{\sin^2(\pi h)} \frac{\sin^2(\pi N_b k)}{\sin^2(\pi k)} \frac{\sin^2(\pi N_c l)}{\sin^2(\pi l)}. \quad (1-37)$$

Als we de intensiteit van een reflectie integreren over de hele piekbreedte in alle richtingen, vinden krijgen we:

$$I_{\text{geïntegreerd}} \propto F_{hkl}^2 N_a N_b N_c. \quad (1-38)$$

Dus uit de gemeten intensiteit van de verstrooide röntgenstraling kan de structuurfactor worden bepaald. Bij röntgenkristallografie worden heel veel van deze structuurfactoren nauwkeurig gemeten voor een reeks van diffractie indices (hkl) . Hieruit kan vervolgens de structuur kan worden afgeleid van een onbekend kristal. Dit is voor het eerst toegepast in 1912 en is sindsdien een zeer succesvolle methode gebleken die veel wordt toegepast.

Als de kristalstructuur binnen de eenheidscel een zekere symmetrie heeft, dan kan het voorkomen dat de structuurfactor F_{hkl} precies nul is voor zekere waarden voor de diffractie

indices (hkl). De bijdrage van één atoom is dan bijvoorbeeld precies uit fase met die van een ander atoom in de eenheidscel, zodat de som van de bijdragen nul is. Dit leidt tot zogenaamde ‘systematische absenties’, waaruit de symmetrie van een (onbekende) structuur kan worden afgeleid.

1.8 Diffractietechnieken

Voor metingen aan goede eenkristallen is een zeer nauwkeurige manipulator nodig waarmee de positie van zowel het kristal als de detector kan worden ingesteld (zo’n apparaat wordt een diffractometer genoemd). Alleen bij precies de juiste hoeken, zal diffractie optreden. Bij deze methode van eenkristal diffractie kunnen alle structuurfactoren afzonderlijk en heel nauwkeurig bepaald worden. Dit is dan ook de methode die in zo’n 95% van alle gevallen gebruikt wordt voor röntgenkristallografie.

Er zijn twee andere technieken die geen hoge eisen stellen aan de precieze oriëntatie van het kristal, zie fig. 1-12. De eerste daarvan is poederdiffractie. In plaats van een enkel eenkristal, bestaat het preparaat uit een grote verzameling van kleine kristalletjes met een willekeurige oriëntatie. Een punt in de reciproke ruimte van een eenkristal wordt hierdoor uitgesmeerd over een hele bol. Omdat elke kristalrichting wel in zo’n preparaat voorkomt, kan er altijd diffractie optreden. Een structuurbepaling is moeilijker bij poederdiffractie, omdat veel reflecties elkaar overlappen (vooral bij hogere hoeken), maar als er geen mooie eenkristallen gegroeid kunnen worden is poederdiffractie soms het enige alternatief. De methode wordt veel gebruikt voor een snelle karakterisatie van een materiaal (‘fingerprinting’).

Een tweede alternatieve methode is Laue diffractie, waar wel weer een eenkristal wordt gebruikt. Bij gewone diffractie wordt van een monochromatische bundel gebruik gemaakt. Bij Laue diffractie wordt ‘wit’ licht gebruikt, d.w.z. een breed spectrum van golflengtes. Dan is er dus een continue reeks van Ewald bollen, waarvan de grootste en de kleinste door de kleinste, respectievelijk grootste golflengte worden bepaald. In het gebied tussen deze twee extremen zullen vele reciproke roostervectoren vallen en dus aanleiding geven tot diffractie. Elke reflectie zal een eigen specifieke golflengte verstrooien. Het eerste röntgendiffractie experiment uit 1912 (o.a. door Laue) gebruikte deze techniek.

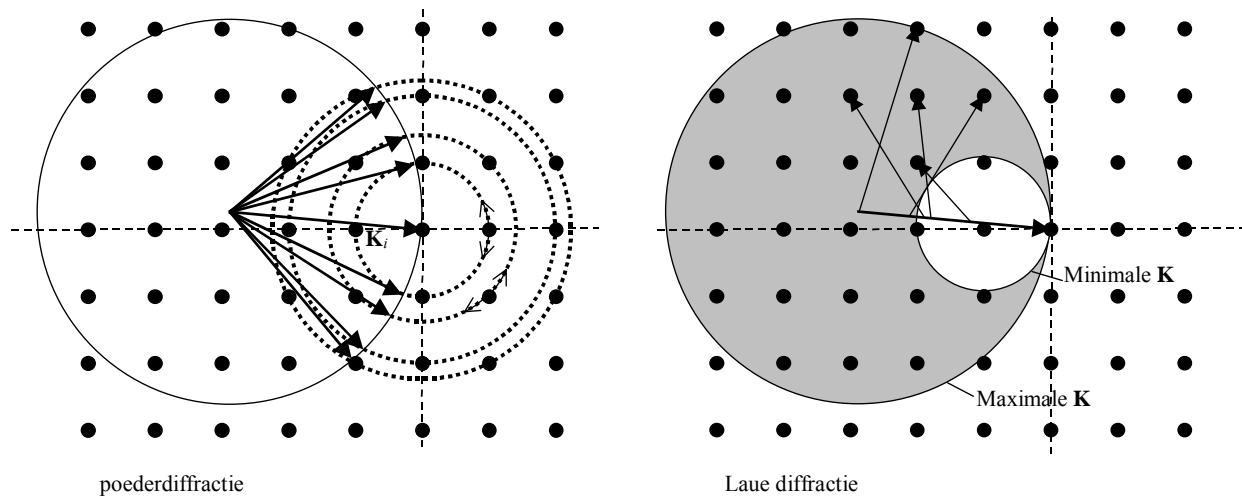


Fig. 1-12. De geometrie van poederdiffractie en Laue diffractie weergegeven in de reciproke ruimte. Bij poederdiffractie wordt monochromatisch licht gebruikt, maar zijn alle kristalrichtingen aanwezig. Bij Laue diffractie wordt een reeks van golflengtes gebruikt op een eenkristal. De vectoren geven een aantal mogelijke verstrooiingsrichtingen aan. De ingaande golf \mathbf{K}_i maakt in dit voorbeeld een kleine hoek met de x -as.

1.9 Fourier transformaties

We hebben gezien dat, als we de totale verstrooide amplitude willen uitrekenen, alle bijdragen van de atomen in het hele kristal moeten worden opgeteld:

$$E_f(\mathbf{Q}) = \sum_n^{\text{alle eenheidscellen}} A_0 e^{i\mathbf{r}_n \cdot \mathbf{Q}} . \quad (1-12)$$

Een dergelijke sommatie kun je ook schrijven als een integraal. Om dit te doen definiëren we de dichtheid $\rho(\mathbf{r})$, die aangeeft of ergens een atoom (eigenlijk: elektronenwolk) zit. $\rho(\mathbf{r}) = 0$ als er op positie \mathbf{r} geen atoom zit. Dan kunnen we voor de totale amplitude schrijven:

$$E_f(\mathbf{Q}) = \int_{\text{hele kristal}} \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{r} \cdot \mathbf{Q}} d\mathbf{r} . \quad (1-39)$$

Zo'n integraal heet een Fourier transformatie. Het feit dat voor röntgenverstrooiing alle bijdragen moeten worden opgeteld, is dus equivalent met de uitspraak: “de verstrooiingsamplitude is de Fourier getransformeerde van de elektronendichtheid”.

Omdat een kristal periodiek is (met de roostervectoren als periodes), is de elektronendichtheid in een kristal als een Fourier expansie te schrijven. De diverse termen in deze expansie komen overeen met de punten in het reciproke rooster, de expansie coëfficiënten zijn de structuurfactoren. Dit staat in hoofdstuk 2 van Kittel beschreven. Het resultaat hiervan is:

$$\rho(\mathbf{r}) = c \sum_{hkl} F_{hkl} e^{-i\mathbf{r} \cdot \mathbf{H}} \quad (1-40)$$

DiffRACTIE is dus een Fourieranalyse van de kristalstructuur. Hoe meer expansie coëfficiënten (F_{hkl} 's), hoe nauwkeuriger de structuurbepaling. Het feit dat je experimenteel alleen de amplitude $|F_{hkl}|$ van de structuurfactor meet, betekent dat de elektronendichtheid niet rechtstreeks te bepalen is: het bekende faseprobleem (zie FMM5).

2 Warmtecapaciteit van kristallen

Dit is een korte aanvulling op hoofdstuk 5 van Kittel, omdat de warmtecapaciteit een vrij complex onderdeel is en een uitleg in een andere volgorde de zaak kan helpen verduidelijken.

2.1 Warmtecapaciteit

Met de kennis uit hoofdstuk 4 over roostervibraties (fononen) kunnen we diverse thermische eigenschappen van materialen begrijpen, fononen zijn immers thermische vibraties. Hier beperken we ons tot de warmtecapaciteit. Een hogere temperatuur van een materiaal betekent dat de vibratieamplitude hoger is. De energietoevoer die hier mee gemoeid is bepaalt de warmtecapaciteit. Formeel wordt deze gegeven door:

$$C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad (2-1)$$

waarbij het subscript V aangeeft dat de afgeleide van de inwendige energie U bij constant volume moet worden bepaald. De inwendige energie kent diverse bijdragen (o.a. van de elektronen), maar hier gaat het om de bijdrage van de fononen.

Een berekening van de warmtecapaciteit bestaat dus uit twee stappen: (1) bepaal de inwendige energie U , en (2) bepaal de afgeleide.

2.2 Klassieke benadering

Klassiek gezien kunnen we elk atoom in een kristal als een oscillator beschouwen. De gemiddelde energie (= som van potentiële en kinetische energie) van een 1-dimensionale oscillator is gelijk aan:

$$\langle \varepsilon \rangle = kT, \quad (2-2)$$

met k de constante van Boltzmann. Nemen we 1 mol deeltjes (N_A) en houden we rekening met het feit dat het systeem 3-dimensionaal is (d.w.z. er zijn drie oscillatierichtingen), dan is de totale inwendige energie van het systeem gelijk aan:

$$U = 3N_A kT. \quad (2-3)$$

De soortelijke warmte wordt dan gegeven door de afgeleide naar T :

$$C_V = 3N_A k = 3R, \quad (2-4)$$

met R de gasconstante. Klassiek voorspellen we dus dat C_V een constante is, ongeacht het materiaal! Dit blijkt inderdaad redelijk te kloppen voor hoge T (dit heet de wet van Dulong-

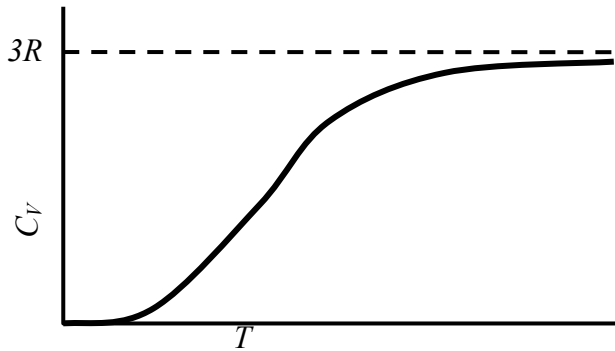


Fig. 2-1. Voor hoge temperatuur is de soortelijke warmte gelijk aan $3R$: wet van Dulong-Petit.

Petit), maar niet voor lage T . Het globale gedrag van de soortelijke warmte staat weergegeven in figuur 2-1.

2.3 Model van Einstein

Het feit dat de soortelijke warmte voor lage temperatuur naar nul gaat was één van de openstaande problemen in de fysica aan het begin van de 20-e eeuw. Het blijkt dat je kwantummechanica nodig hebt om dit verschijnsel te begrijpen. Einstein paste in 1907 de toen zeer prille kwantummechanica toe op dit probleem (en versterkte daarmee de geloofwaardigheid van deze theorie). Einstein beschouwde een kristal als een systeem van N onafhankelijke *kwantummechanische* oscillatoren met allemaal dezelfde frequentie ω :

$$\varepsilon_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega, \quad (2-5)$$

met n de kwantumtoestand. De term $\frac{1}{2}\hbar\omega$ is de nulpuntsenergie. Dus in het Einsteinmodel wordt de klassieke oscillator door een kwantummechanische vervangen. De gemiddelde energie bij een temperatuur T is te berekenen door alle ε_n waarden op te tellen met de bijbehorende Boltzmann factor als gewichtsfactor:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_n e^{-\varepsilon_n / kT}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\varepsilon_n / kT}}. \quad (2-6)$$

Invullen van (2-5) (waarbij de nulpuntsenergie kan worden weggelaten: we moeten straks toch de afgeleide nemen) en het uitvoeren van de sommaties geeft na enige moeite ('standaard wiskunde'):

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega / kT} - 1}. \quad (2-7)$$

Voor één mol deeltjes in drie dimensies moeten we dit met $3N_A$ vermenigvuldigen, zodat we voor de inwendige energie vinden:

$$U = \frac{3N_A \hbar \omega}{e^{\hbar \omega / kT} - 1}, \quad (2-8)$$

Voor de soortelijke warmte moeten we de afgeleide naar T bepalen:

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = 3N_A k \left(\frac{\hbar \omega}{kT} \right)^2 \frac{e^{\hbar \omega / kT}}{(e^{\hbar \omega / kT} - 1)^2}. \quad (2-9)$$

De enige onbekende in deze uitdrukking is ω . Voor deze frequentie kunnen we een waarde kiezen zodanig dat de theoretische C_V zo goed mogelijk overeenkomt met de experimentele waarde. Voor ieder kristal kun je dus een Einstein frequentie ω_E bepalen. Deze frequentie komt overeen met een temperatuur, de Einstein temperatuur:

$$\theta_E = \frac{\hbar \omega_E}{k}. \quad (2-10)$$

Met behulp van de Einstein temperatuur kunnen we de soortelijke warmte schrijven als:

$$C_V = 3N_A k \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\theta_E / T}}{(e^{\theta_E / T} - 1)^2}. \quad (2-11)$$

Voor koper is er een goede overeenstemming met de experimentele waarden voor $\theta_E = 240$ K ($\omega_E = 2.5 \times 10^{13}$ Hz), zie figuur 2-2.

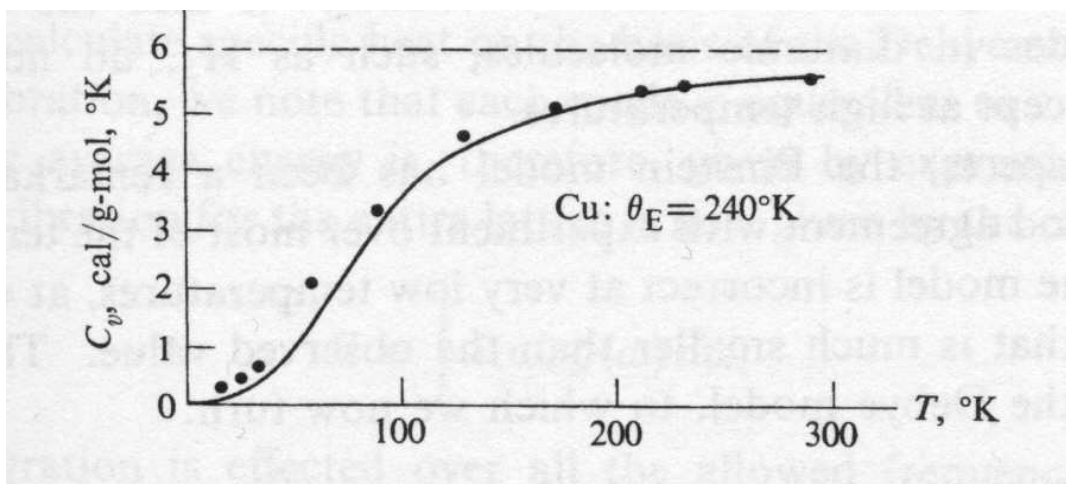


Fig. 2-2. De soortelijke warmte van koper experimenteel (punten) en volgens het model van Einstein (Uit: Elementary Solid State Physics, M. Ali Omar).

Het Einstein model geeft niet alleen de juiste limit voor hoge T (wet van Dulong-Petit), maar voorspelt ook correct dat C_V naar nul gaat voor T naar nul. Het essentiële verschil met de klassieke benadering is dat in deze kwantummechanische beschouwing er in het

geheel geen excitaties plaatsvinden voor lage T . Immers, excitatie is alleen mogelijk als de thermische energie vergelijkbaar is met de energie van de aangeslagen toestand. Voor lagere waarden van de temperatuur ($kT < \hbar\omega$) zijn er nauwelijks excitaties en is de inwendige energie constant, en daarmee de soortelijke warmte (ongeveer) nul. In het Einstein model neemt de soortelijke warmte exponentieel af voor lage T (dit is af te leiden uit vergelijking 2-9). Deze exponentiële afname is echter niet in overeenstemming met de werkelijkheid.

2.4 Model van Debye

Ook al geeft het model van Einstein uitstekende kwalitatieve resultaten, de voorspelling blijkt dus niet helemaal correct, met name bij lage T (zie figuur 2-2). Dit komt doordat een vaste stof in werkelijkheid *niet* bestaat uit onafhankelijke oscillatoren. We hebben immers fononen: collectieve excitaties van de vaste stof. We moeten de berekening dus nog een keer doen, maar nu inclusief fononen. Hiermee krijgen we een betere beschrijving van de werkelijkheid, maar daar moeten we wel de nodige moeite voor doen...

In hoofdstuk 4 hadden we al afgeleid dat de energie van een fonon met frequentie ω gegeven wordt door:

$$\varepsilon_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega. \quad (2-12)$$

Dit is dezelfde uitdrukking als (2-5) voor de onafhankelijke oscillatoren. De bijbehorende gemiddelde energie $\langle\varepsilon\rangle$ wordt dus weer gegeven door vergelijking (2-7). Om de totale inwendige energie te krijgen moeten we nu echter niet over de onafhankelijke oscillatoren sommeren met een vaste frequentie, maar over alle fononen over een heel bereik aan frequenties. Dit is te schrijven als:

$$U = \int D(\omega)\langle\varepsilon\rangle d\omega, \quad (2-13)$$

met $D(\omega)$ de toestandsdichtheid van de fononen. De meest belangrijke eigenschappen van deze fononen hebben we in hoofdstuk 4 behandeld. De totale berekening bestaat uit een aantal stappen:

1. Bepaling van de toestandsdichtheid van de fononen: hoeveel fononen komen voor per frequentie interval? Hierbij is het van belang de juiste randvoorwaarden te kiezen (bijvoorbeeld periodieke randvoorwaarden).
2. De uitdrukking voor de toestandsdichtheid bevat de zogenaamde groepssnelheid $v_g = d\omega/dK$. De volgende stap is deze groepssnelheid uit de dispersierelaties ($=\omega$ als functie van K) van de fononen te bepalen. In hoofdstuk 4 zijn de dispersierelaties voor een aantal eenvoudige systemen afgeleid, maar deze maken de berekening al zeer

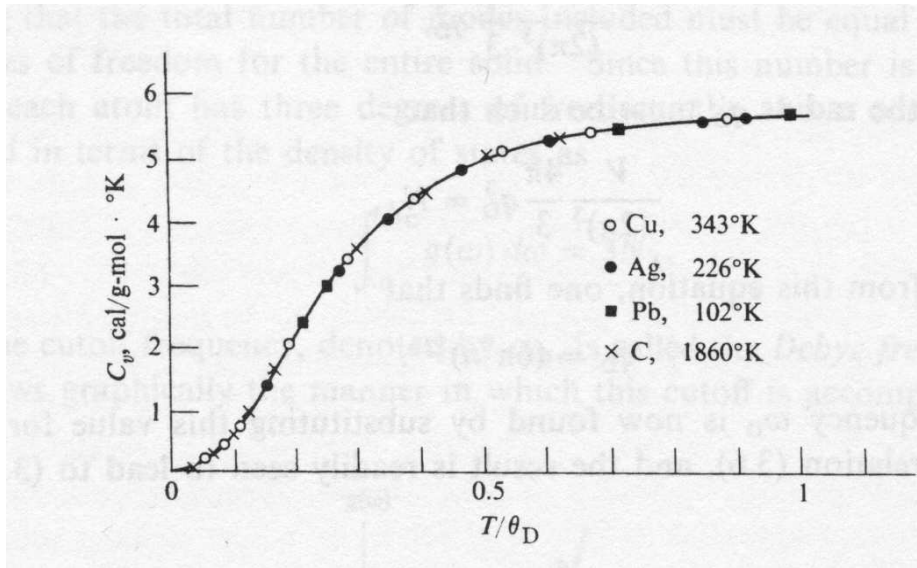


Fig. 2-3. De soortelijke warmte van vier elementen experimenteel (punten) en volgens het model van Debye. T.o.v. het Einstein model wordt nu het lage temperatuurgebied veel nauwkeuriger beschreven (Uit: Elementary Solid State Physics, M. Ali Omar).

ingewikkeld. In het Debye model wordt aangenomen dat de geluidssnelheid constant is voor iedere polarisatierichting, d.w.z. $d\omega/dk$ is constant.

3. Bij het berekenen van de integraal (2-13) blijkt het noodzakelijk een bovengrens te kiezen voor het integratiebereik. Deze bovengrens is de zogenaamde Debye frequentie ω_D , waarbij (net als bij het Einstein model) een Debye temperatuur θ_D hoort.
4. Differentieren van U .

Deze stappen staan in detail in Hoofdstuk 5 van Kittel beschreven. Het eindresultaat is:

$$C_V = 9kN_A \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{x_D} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2}, \quad \text{met } x \equiv \frac{\theta_D}{T}. \quad (2-14)$$

Deze uitdrukking bevat nog een integraal, maar is numerieke goed op te lossen. Dan blijkt dat het Debye model een betere beschrijving geeft van de soortelijke warmte dan het Einstein model, zie figuur 2-3. In het bijzonder kun je uit (2-13) afleiden dat voor lage T geldt: $C_V \propto T^3$, in overeenstemming met experimenten (zie figuur 5-9 in Kittel).

3 Orde-wanorde overgangen

vervallen in collegejaar 2009-2010

4 Elektronische structuur van materialen

(Aanvulling op hoofdstukken 6 en 7 van Kittel.)

4.1 Vrije elektronen model

In het voorgaande hebben we steeds de geometrische structuur van materialen besproken. Toch worden vrijwel alle eigenschappen van materialen bepaald door de elektronische structuur, bijvoorbeeld de kleur, de mechanische stijfheid en de geleiding. Onze aandacht voor de geometrische structuur was overigens wel terecht, want de positie van de atomen bepaald uiteindelijk weer de elektronische structuur.

We beginnen met de eigenschappen van metalen. Als we hiervan de hoofdelementen begrijpen, komen de verschillen met isolatoren en halfgeleiders vanzelf naar voren. In een metaalatom zijn de buitenste elektronen heel zwak gebonden. Bij de vorming van een kristalrooster kunnen deze elektronen gemakkelijk van het ene atoom naar het andere overspringen: dit verklaart waarom metalen zo goed een elektrische stroom kunnen geleiden. Eén van de eerste modellen hiervoor stamt uit 1900 en werd door P. Drude voorgesteld (Het elektron was toen nog maar net ontdekt, namelijk in 1897 door Thomson!). Drude beschouwde een metaal als een lege doos, gevuld met elektronen die zich als een ideaal gas gedragen. Dit is natuurlijk een sterk vereenvoudigde voorstelling van zaken, maar via de kinetische gas theorie konden wel een aantal karakteristieken van elektrische en warmte geleiding verklaard worden. Toch voorspelde het Drude model een veel te grote waarde voor de soortelijke warmte van een metaal, ongeveer honderd maal groter dan experimenteel waargenomen. Dit probleem werd pas opgelost met de ontwikkeling van de kwantummechanica. In deze theorie beschouwen we de elektronen niet als een klassiek gas, maar als kwantummechanische golven, die nog steeds vrijelijk kunnen bewegen in een lege doos; ongeveer zoals geschetst in figuur 4-1. Dit is het vrije elektronen model.

Om de eigenschappen van dit elektronengas te vinden, moeten we de Schrödingervergelijking oplossing voor dit systeem:

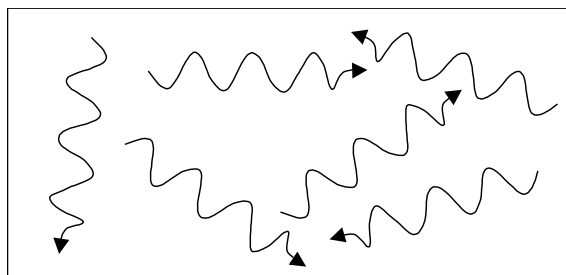


Fig. 4-1. Het vrije elektronen model: een metaalkristal wordt voorgesteld als een lege doos waarin de kwantummechanische elektronengolven vrijelijk kunnen bewegen.

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}), \quad (4-1)$$

met \hbar de constante van Planck gedeeld door 2π , m de massa van het elektron, Ψ de golf functie en E de energie. De vergelijking ziet er voor de drie richtingen x , y en z hetzelfde uit. We nemen daarom eerst alleen de x richting:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi_x}{\partial x^2} = E\Psi_x. \quad (4-2)$$

De tweede afgeleide van de functie is gelijk aan de functie: we kunnen dus bijvoorbeeld een sinus voor de golf functie kiezen:

$$\Psi_x = A \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_x} x\right) = A \sin(k_x x), \quad (4-3)$$

waar we, net als bij het onderdeel diffractie, de term met de golflengte λ_x meteen vervangen door de golfvector $k_x = 2\pi/\lambda_x$. Als we deze golf functie in de Schrödingervergelijking invullen, dan vinden we dat voor de energie geldt:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} k_x^2. \quad (4-4)$$

Niet alle energieën (en golfvectoren) zijn echter toegestaan, dit blijkt als we rekening houden met de randvoorwaarden van ons model. Hiervoor kunnen we van twee verschillende situaties uitgaan die geschetst zijn in figuur 4-2.

Vaste randen; staande golven

We kunnen het kristal beschouwen als een doos met lengte L en waarin de golf functie de waarde nul hebben aan de randen, dus $\psi(x=0) = \psi(x=L) = 0$. Dan blijken de golf functies staande golven te zijn. Na invullen van dit in vergelijking (4-3) blijkt dat dit alleen klopt als de golfvector aan de volgende voorwaarden voldoet:

$$k_x = n \frac{\pi}{L}, \text{ dus } k_x = 0, k_x = \frac{\pi}{L}, k_x = 2 \frac{\pi}{L}, \dots \quad (4-5)$$

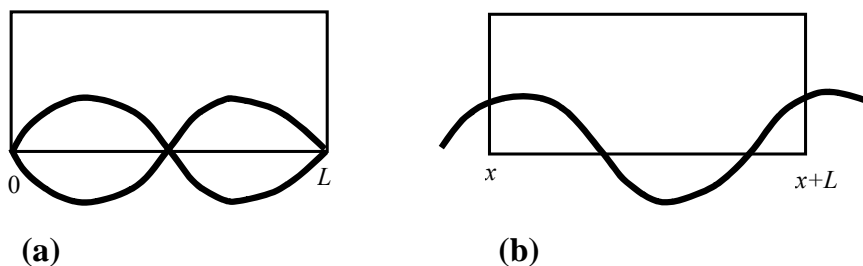


Fig. 4-2. Randvoorwaarden voor de golf functies in een stuk kristal met lengte L . (a) Staande golven met knopen aan de rand, (b) periodieke randvoorwaarden

Alleen discrete waarden van k_x zijn mogelijk, zoals altijd wanneer we een kwantummechanische golf functie in een gesloten systeem oplossen. Voor staande golven neemt n alleen positieve waarden aan (de golf voor negatieve n is identiek, want staande golven hebben geen richting).

Periodieke randvoorwaarden

Een alternatief is het gebruik van periodieke randvoorwaarden. In dat geval beschouwen we ons stuk met lengte L als een (klein) onderdeel van een groot kristal. Als we goede oplossingen hebben binnen ons stuk met periodieke randvoorwaarden, dan kunnen we vervolgens ons systeem net zo groot maken als we willen door deze stukken naast elkaar te leggen. De periodieke randvoorwaarde betekent dat de golf functie aan beide kanten van het stuk hetzelfde moet zijn: $\psi(x) = \psi(x+L)$. Invullen in vergelijking (4-3) levert nu:

$$k_x = n \frac{2\pi}{L}, \text{ dus } k_x = 0, k_x = \pm \frac{2\pi}{L}, k_x = \pm 2 \frac{2\pi}{L}, \dots \quad (4-6)$$

Nu zijn er zowel positieve als negatieve waarden van k mogelijk (de golven hebben een richting), maar hun onderlinge afstand is een factor 2 groter geworden. Het aantal toestanden is dus gelijk gebleven. Eigenlijk is nu de golf functie niet van de vorm $\Psi = A \sin(kx)$, maar de meer algemenere vorm $\Psi = A \exp(ikx)$. De mogelijke waarden van k_x hangen hier niet van af.

Het gebruik van verschillende randvoorwaarden is enigszins verwarrend, maar uiteindelijk blijken beide randvoorwaarden dezelfde resultaten op te leveren. Voor de discussie over geleiding en andere verschijnselen zijn de periodieke randvoorwaarden de meest logische keuze en deze zullen we in het vervolg dan ook gebruiken. Overigens houden we in beide gevallen geen rekening met de echte randen van het kristal. Aan het oppervlak zal zeker iets speciaals gebeuren, maar omdat dit geen echte invloed heeft op de bulkeigenschappen, laten we dit buiten beschouwing.

Bovenstaande afleiding voor de x richting geldt natuurlijk ook voor de y en z richtingen. De golf functies zijn dus van de vorm:

$$\Psi = A \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z), \quad (4-7)$$

waarbij we de totale golf vector \mathbf{k} kunnen schrijven als:

$$\mathbf{k} = \begin{pmatrix} k_x \\ k_y \\ k_z \end{pmatrix} \Rightarrow k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = \frac{4\pi^2}{L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2). \quad (4-8)$$

De bijbehorende energie is:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2. \quad (4-9)$$

We kunnen nu de energieverdeling van de elektronen afleiden. Hier zien we het essentiële verschil tussen de klassieke en de kwantummechanische benadering: klassiek kunnen heel veel elektronen dezelfde energie hebben, maar kwantummechanisch kan elke golf functie slechts twee elektronen bevatten (twee i.v.m. de twee spintoestanden). Als we de elektronen moeten verdelen over de golf functies, beginnen we met het opvullen van de toestanden met de laagste energie, maar eindigen we met een veel hogere energie. Voor een gegeven aantal elektronen N is er natuurlijk een maximale energie (voor temperatuur gelijk aan 0). Deze energie wordt de Fermi energie genoemd.

De waarde van de Fermi energie kunnen we bepalen door het aantal toestanden te tellen. Bij de Fermi energie hoort een Fermi golfvector k_F (dit is tevens de maximale golfvector bij $T = 0$). In de ' k -ruimte' zitten alle toestanden dus binnen een bol met straal k_F , zoals aangegeven in fig. 4-3 (NB Deze k -ruimte lijkt natuurlijk veel op de reciproke ruimte die we bij het onderdeel diffractie besproken hebben). Het volume van de bol is:

$$\frac{4}{3} \pi k_F^3, \quad (4-10)$$

terwijl het volume per toestand wordt gegeven door (zie vgl. 4-6):

$$\left(\frac{2\pi}{L} \right)^3. \quad (4-11)$$

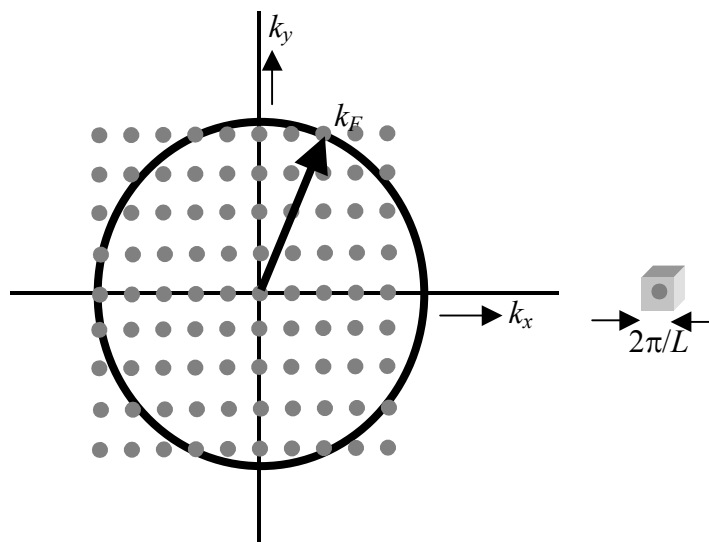


Fig. 4-3 In de k -ruimte liggen de elektronen met de Fermi energie op een bol met straal k_F . Binnen deze bol liggen een groot aantal discrete toestanden die hier als punten staan weergegeven. In werkelijkheid is de dichtheid van punten heel erg groot en kun je praktisch van een continue energieverdeling uitgaan.

Deling van beide volumes geeft het totaal aantal toestanden in de bol, hetgeen nog met twee vermenigvuldigd moet worden i.v.m. de twee spintoestanden. Door dit gelijk te stellen aan het aantal elektronen N , vinden we de Fermi golfvector en daarmee de Fermi energie:

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3}. \quad (4-12)$$

Hierin is $L^3 = V$, het volume van ons stukje kristal. Invullen van de constanten in deze vergelijking levert op dat de Fermi energie voor metalen typisch tussen 2-10 eV ligt. (We kiezen hier eV als energie eenheid, omdat dit een handige maat is voor energieën op atomaire schaal). Enkele eV's is een hele hoge energie! Voor klassieke deeltjes is de energie gelijk aan kT , hetgeen bij kamertemperatuur overeenkomt met ca. $0.025 = 1/40$ eV. De Fermi energie is dus ca. een factor honderd hoger dan de energie die je klassiek zou verwachten.

4.2 De toestandsdichtheid

Vergelijking (4-12) kunnen we ook omdraaien, zodat we het aantal beschikbare toestanden $N(E)$ tot aan een energie E kunnen uitrekenen:

$$N(E) = \frac{V}{3\pi^2} \frac{(2m)^{3/2}}{\hbar^3} E^{3/2}. \quad (4-13)$$

De belangrijke grootte toestandsdichtheid, d.w.z. het aantal toestanden per energie interval, kunnen we hieruit afleiden door te differentieren naar de energie:

$$D(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{V(2m)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} E^{1/2} \Rightarrow D(E) \propto E^{1/2}. \quad (4-14)$$

De toestandsdichtheid is dus evenredig met de wortel uit de energie.

Bij 0 K zijn alle toestanden tot aan het Fermi niveau bezet, daarboven zijn alle toestanden leeg. Bij eindige temperatuur verandert deze verdeling, omdat door thermische excitaties elektronen in principe in een toestand van hogere energie (aangeslagen toestand) terecht kunnen komen. Dit is vergelijkbaar met het exciteren van elektronen in een atoom: door energie toe te voeren kan een elektron van de ene schil in de andere overspringen. Het metaalkristal is in zekere zin een heel groot atoom, met heel erg veel, dicht bij elkaar gelegen toestanden. Bij excitatie springt een elektron van een bezette toestand naar een lege, en laat dan natuurlijk een lege toestand achter. Het energieverschil tussen deze toestanden bij thermische excitatie moet gelijk zijn aan de bijbehorende thermische energie. We hadden reeds gevonden dat de thermische energie bij kamertemperatuur ongeveer een factor honderd kleiner is dan de Fermi energie, en dus zullen alleen de elektronen dicht bij het Fermi niveau

een dergelijke overgang kunnen maken. Dit is een belangrijk punt: vanwege het kwantummechanische karakter van de elektronen, worden er slechts weinig geëxciteerd, namelijk alleen de elektronen in de buurt van het Fermi niveau. In de uitdrukkingen van elektrische of thermische geleiding kom je om deze reden dan ook steeds de Fermi energie of de toestandsdichtheid bij het Fermi niveau tegen.

Om de precieze toestandsverdeling bij eindige temperatuur te weten, hebben we een resultaat nodig uit de statische thermodynamica. Voor deeltjes waarvoor het uitsluitingsprincipe van Pauli geldt (zogenaamde fermionen), wordt de energieverdeling gegeven door de Fermi-Dirac verdeling:

$$f_{FD}(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1}. \quad (4-15)$$

Bij lage temperaturen is dit een functie die gelijk is aan 1 beneden de Fermi energie, en gelijk aan 0 boven de Fermi energie. Alleen in de buurt van het Fermi niveau zelf treden (kleine) afwijkingen op. Pas bij zeer hoge temperaturen (namelijk vergelijkbaar met de Fermi energie) treden afwijking op over een breed energiegebied. De Fermi-Dirac verdeling is volledig anders dan de Maxwell-Boltzmann verdeling die geldt voor een klassiek gas:

$$f_{MB}(E) \propto e^{-E/kT}. \quad (4-16)$$

De klassieke toestandsdichtheid is dus evenredig met de bekende Boltzmann factor, waardoor het aantal bezette toestanden exponentieel afneemt als functie van de energie.

De dichtheid van de bezette elektronen toestanden $n(E)$ is nu het product van de toestandsdichtheid met de Fermi-Dirac verdeling:

$$n(E) = D(E)f_{FD}(E). \quad (4-17)$$

4.3 Contactpotentiaal

De overige onderdelen in hoofdstuk 6 van Kittel spreken grotendeels voor zich. Hier noemen we nog een eenvoudige toepassing van het vrije elektronmodel. We hebben gezien dat elk metaal een eigen waarde voor het Fermi niveau heeft. Wat gebeurt er nu als je twee verschillende metalen met elkaar in contact brengt? Het antwoord staat geïllustreerd in figuur 4-4. Als het Fermi niveau van metaal I hoger is dan van metaal II, kunnen de elektronen bij het Fermi niveau van metaal I energie winnen door de beschikbare toestanden van metaal II te bezetten. Er gaat dus een elektronenstroom van I naar II lopen, waardoor er een potentiaalverschil tussen beide metalen ontstaat. De stroom loopt net zolang door totdat het

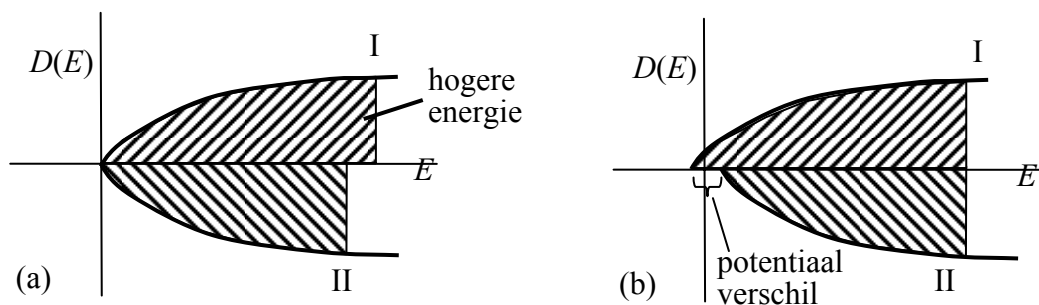


Fig. 4-4. (a) Twee verschillende metalen vlak voordat ze contact maken. Het Fermi niveau van metaal I is hoger dan dat van metaal II, zodat de energie van het systeem verlaagd kan worden als er elektronen van I naar II stromen. (b) Door het ladingstransport verschuift de potentiaal van beide metalen. Dit proces stopt als de Fermi niveau voor beide gelijk zijn. Het potentiaalverschil wordt de contactpotentiaal genoemd.

Fermi niveau van beide metalen bij dezelfde potentiaal ligt. Het potentiaalverschil dat dan is ontstaan wordt de contactpotentiaal genoemd.

Met een voltmeter is dit spanningsverschil te meten. De contactpotentiaal heeft een praktische toepassing in zogenaamde thermokoppels. Omdat de Fermi niveaus van beide metalen verschillen, zal de elektronenverdeling op iets verschillende manier van de temperatuur afhangen. Hierdoor zal de contactpotentiaal iets veranderen als functie van de temperatuur, en dus kun je (na kalibratie) het potentiaalverschil als thermometer gebruiken.

4.4 Bandentheorie

In het vrije elektronen model wordt helemaal geen rekening gehouden met het feit dat er in het kristal allemaal atomen zitten, er wordt aangenomen dat de elektronen vrijelijk kunnen bewegen in een lege doos. De elektronen bewegen alle kanten op en er is een vrijwel continue verdeling van golfvectoren in alle mogelijke richtingen (binnen de Fermi bol). Wij weten anderzijds dat een echt kristal natuurlijk geen lege doos is, maar juist bestaat uit een regelmatig patroon van atomen met posities gegeven door het kristalrooster. In de bespreking van röntgenverstrooiing aan kristallen hadden we geleerd dat er diffractie op kan treden als de röntgenstraling een hele specifieke golflengte en richting heeft: de impulsoverdracht moet precies gelijk zijn aan een reciproke roostervector. *Maar hetzelfde geldt natuurlijk voor de elektronen!* Dit zijn ook deeltjes met een zekere golflengte, en er moet dus in principe ook diffractie op kunnen treden. Omdat de elektronen in het vrije elektron model alle mogelijke richtingen en energieën hebben, is diffractie zelfs heel waarschijnlijk. Het blijkt dat als we de

resultaten van het vrije elektron model combineren met die over diffractie aan een kristalrooster, we het verschil tussen geleiders en isolatoren kunnen begrijpen.

De situatie staat geschetst in figuur 4-5. In de k -ruimte (reciproke ruimte) kunnen we tegelijkertijd de mogelijke elektrontoestanden tekenen (binnen de Fermi bol) en de reciproke roostervectoren \mathbf{H} . Diffractie treedt op als geldt:

$$\mathbf{K}_f - \mathbf{K}_i = \mathbf{H}, \quad (4-18)$$

d.w.z. als de impulsoverdracht (in dit geval van de elektronen) gelijk is aan een reciproke roostervector. Fig. 4-5b geeft twee voorbeelden voor de begin en eind golfvectoren waarbij de impulsoverdracht gelijk is aan het reciproke roosterpunt met coördinaten (10), dus het punt met lengte $2\pi/a$, met a de roosterparameter. Uit de figuur wordt duidelijk dat voor de (10)

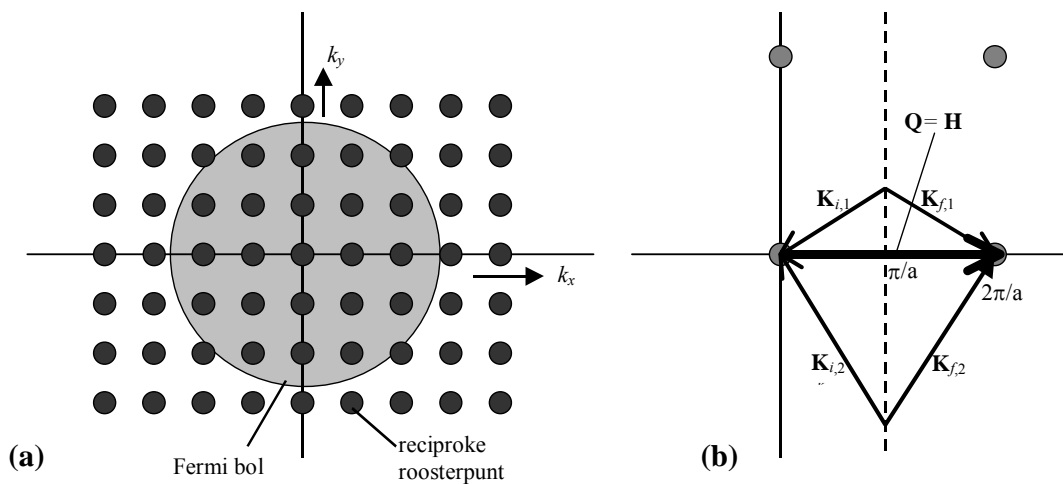


Fig. 4-5. (a) De Fermi bol waarbinnen de bezette elektrontoestanden zich bevinden, samen met het reciproke rooster van het kristal. Voor diverse waarden van de golfvectoren kan diffractie optreden. (b) Voor de (10) reciproke roostervector liggen de mogelijke golfvectoren op de stippellijn; twee mogelijke in- en uitgaande golfvectoren zijn getekend.

reflectie, alle mogelijke golfvectoren van de elektronen op de middelloodlijn liggen van de vector (10), dus op de lijn door π/a .

Voor de eenvoud gaan we nu eerst verder met een één-dimensionaal rooster langs de x -richting. In dat geval treedt diffractie op als:

$$k_x = n \frac{\pi}{a}. \quad (4-19)$$

Voor andere waarden van k_x gebeurt er niets, maar voor deze waarden van k_x wordt een golf die naar rechts loopt heel gemakkelijk terugverstrooid naar de links, en vice versa. Het netto resultaat van dit diffractieproces is dat er staande golven ontstaan, en wel in twee soorten, zie figuur 4-6. De eerste soort heeft de knopen precies op de positie van de atomen/ionen, terwijl

de tweede soort de knopen daar tussenin heeft. Bij de tweede soort staande golven zit het elektron dus dicht in de buurt van het atoom/ion. Vanwege de aantrekkende potentiaal van dit atoom/ion zal het elektron dat bij deze golf hoort dus een lagere energie hebben dan je op grond van het vrije elektron model zou verwachten. De andere staande golf heeft omgekeerd juist een hogere energie. Bij deze golfvector blijkt de energie dus op te splitsen in twee waarden, met daartussen een energiegebied waar geen enkele golftoestand zich bevindt: de verboden band.

Voor elke waarde van de golfvector waarvoor geldt: $k_x = n\pi/a$ treedt een soortgelijke splitsing op, waardoor de continue energieverdeling van het vrije elektron model nu verandert in een verdeling met een groot aantal losse banden. Het gebied $-\pi/a \leq k_x \leq \pi/a$ noemen we de eerste Brillouin zone.

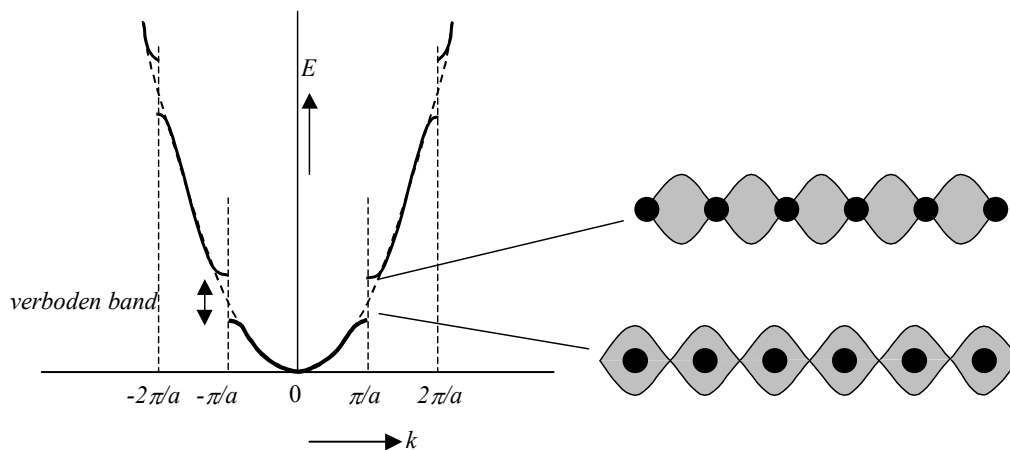


Fig. 4-6. Voor elektronen met een golfvector gelijk aan π/a treedt diffractie op en is het vrije elektron model niet geldig. In plaats van onafhankelijke golven die naar links of rechts bewegen, worden de golven zodanig gekoppeld dat staande golven ontstaan.

4.5 Gereduceerde zone schema

De vorige paragraaf liet schematisch zien dat de combinatie van twee lopende golven die onderling een reciproke roostervector verschillen in golfvector leidt tot twee soorten van staande golven. Door de interactie met het rooster zijn de twee lopende golven dus gekoppeld. De lopende golven zijn niet langer de eigentoestanden van het systeem, de nieuwe eigentoestanden zijn de staande golven. Er blijkt in het algemeen te gelden dat elke toestand met golfvector \mathbf{k} is gekoppeld met alle andere toestanden met golfvector $\mathbf{k} + \mathbf{H}$, d.w.z. \pm een reciproke roostervector. De (gewogen) som over al deze \mathbf{k} 's vormt de eigentoestand met een specifieke energie. Als de \mathbf{k} niet in de buurt van een Brillouin zone ligt, zullen er maar weinig termen meedoen en is de \mathbf{k} zoals die volgt uit het vrije elektronen model dominant.

Vanwege de koppeling kun je de mogelijke \mathbf{k} 's zoals die uit het vrije elektronenmodel volgen eigenlijk doortrekken in alle Brillouin zones. Dit staat getekend in figuur 4-7a. Het patroon herhaalt zich over elke gehele reciproke roostervector en dus kunnen we ons voor het gemak beperken tot de eerste Brillouin zone. Deze manier van weergeven wordt het gereduceerde zone schema genoemd en staat weergegeven in fig. 4-7b.

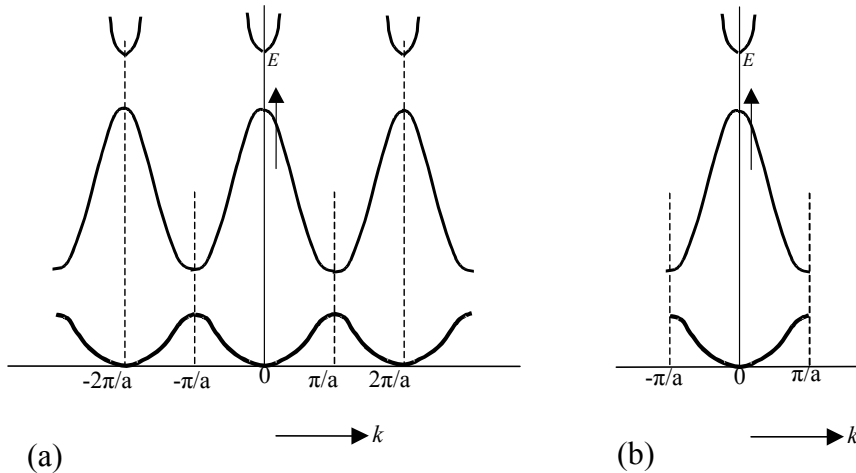


Fig. 4-7 (a) De diverse energiebanden doorgetrokken over alle Brillouin zones, omdat in principe alle mogelijke golfvectoren gekoppeld zijn via reciproke roostervectoren. (b) Hetzelfde bandenschema, maar nu in het zogenaamde gereduceerde zone schema, waarbij alleen de eerste Brillouin zone wordt gebruikt.

4.6 Geleiders en isolatoren

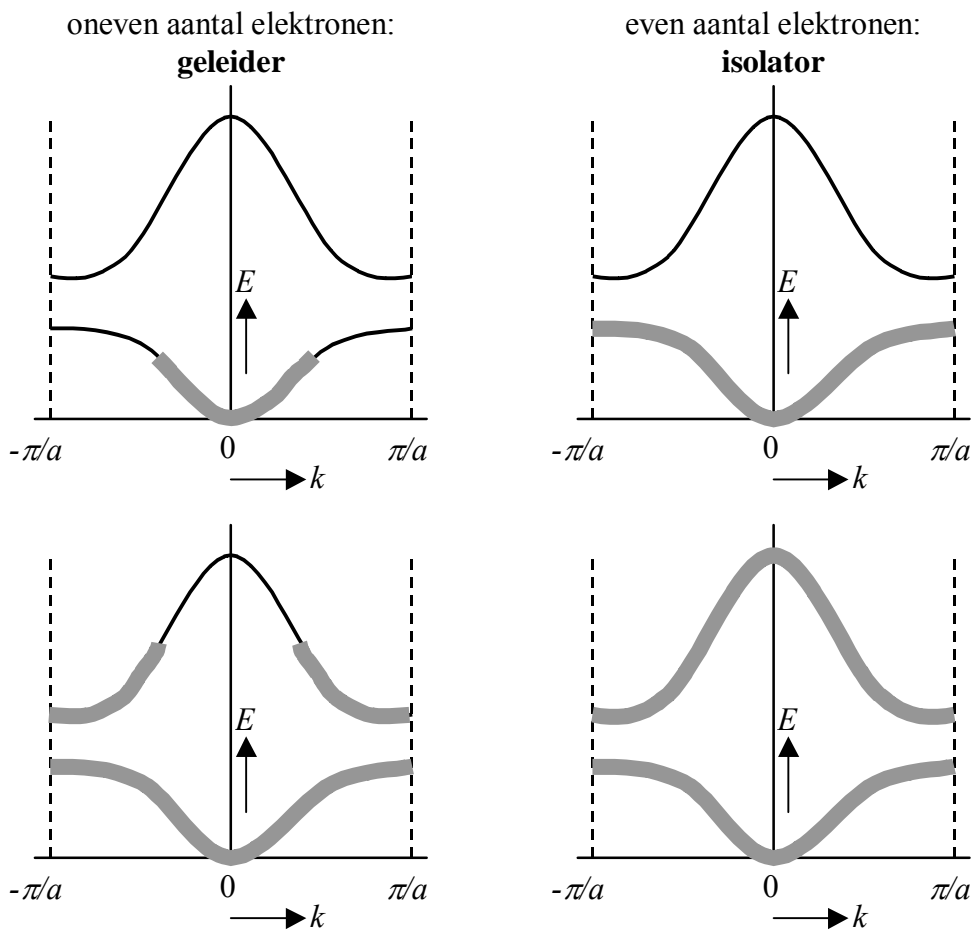
Voor het vrije elektron model hadden we afgeleid dat de afstand Δk tussen de mogelijke toestanden $2\pi/L$ bedraagt, met L de lengte van de doos. Nu we het kristalrooster expliciet meenemen, kunnen we L uitdrukken in eenheidscellen: $L = Ma$, met M het aantal eenheidscellen, en a de roosterconstante. Dus:

$$\Delta k = \frac{2\pi}{Ma}. \quad (4-20)$$

In de eerste Brillouin zone ($-\pi/a \leq k_x \leq \pi/a$) passen dus in totaal $(2\pi/a)/\Delta k = M$ golffuncties. Vanwege de twee spintoestanden is het aantal toestanden in de eerste energieband dus $2M$. Per eenheidscel zijn er dus twee mogelijke toestanden. Dit geldt voor alle energiebanden, en ook voor drie dimensies, zodat we de volgende, zeer belangrijke, conclusie mogen trekken: *Elke energieband kan twee elektronen bevatten per eenheidscel.*

In hoeverre de mogelijke toestanden daadwerkelijk bezet zijn, hangt natuurlijk af van het aantal valentie elektronen per eenheidscel. Als een energieband helemaal gevuld is, is

geen geleiding mogelijk en is er sprake van een isolator. Is een energieband slechts voor de helft gevuld, dan kan een elektron onder invloed van een elektrisch veld gemakkelijk naar een andere toestand overspringen en is geleiding mogelijk. Dit staat geïllustreerd in figuur 4-8. We komen dus tot een heel eenvoudig beeld: is het aantal valentie elektronen per eenheidscel oneven, dan is het materiaal geleidend. Is dit aantal even, dan is het materiaal een isolator of eventueel een halfgeleider. Het verschil tussen een isolator of een halfgeleider wordt bepaald door de grootte van de verboden energieband. Is dit energieverval vrij klein (in de buurt van een eV), dan zullen er bij eindige temperatuur een gering aantal elektronen in de volgende energieband zitten. Deze elektronen hebben wel onbezette toestanden beschikbaar en kunnen dus voor geleiding zorgen. Hoe hoger de temperatuur, hoe hoger het aantal elektronen in de



Figuur 4-8 Een schematisch overzicht van de eerste twee energiebanden getekend in het gereduceerde zone schema. De dikke grijze curves stellen de bezette elektronentoestanden voor. Als het aantal elektronen oneven is (twee linker figuren) kunnen de elektronen bij het Fermi niveau zonder energiebarrière naar lege toestanden overspringen. Onder invloed van een elektrisch veld kan dan geleiding optreden en hebben we dus een metaal. Als anderzijds het aantal elektronen even is, zijn de energiebanden helemaal gevuld en is het materiaal een isolator (of eventueel een halfgeleider als de verboden energieband klein is).

volgende energieband, en dus ook hoe hoger de geleiding. Dit verklaart waarom voor halfgeleiders, in tegenstelling tot metalen, de weerstand afneemt als functie van de temperatuur.

4.7 Brillouin zones en Fermi oppervlakken

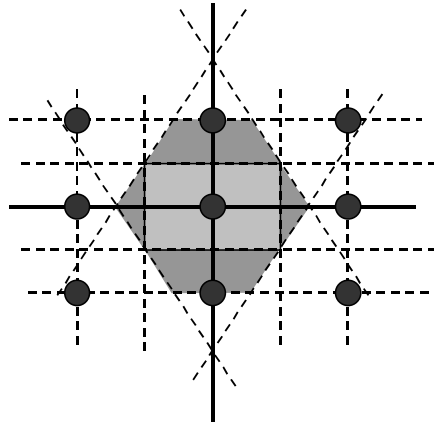


Fig. 4-9. Voor iedere reciproke roostervector (hier als een zwarte cirkel aangegeven) is elektronendiffractie mogelijk voor golfvectoren die op een lijn (in drie dimensies: een vlak) liggen loodrecht op de roostervector en precies op de halve afstand vanaf de oorsprong. Deze lijnen (of vlakken) verdelen de k -ruimte in afzonderlijke stukken die Brillouin zones genoemd worden. In dit voorbeeld is het lichtgrijze vlak de eerste Brillouin zone en vormen de donkergrijze stukken de tweede Brillouin zone.

In het ééndimensionale geval dat we hierboven bespraken, vonden we dat we de energiebanden konden onderverdelen in Brillouin zones, met het interval $-\pi/a \leq k_x \leq \pi/a$ als de eerste Brillouin zone. In drie dimensies kunnen we op soortgelijke wijze afleiden voor welke waarden van \mathbf{k} er diffractie optreedt, en waarvoor er dus een verboden energieband zal ontstaan. In twee dimensies is dit eenvoudig grafisch voor te stellen, in figuur 4-5 hebben we dit voor één verstrooiingsvector eigenlijk al gedaan. Voor elke reciproke roostervector liggen de golfvectoren waarvoor diffractie optreedt op de middelloodlijn. Door deze middelloodlijn te tekenen voor alle reciproke roostervectoren, verdelen we de reciproke ruimte in diverse stukken, zie fig. 4-9. Het vlakje bij de oorsprong heet de eerste Brillouin zone, de volgende de tweede Brillouin zone etc.

Figuur 4-9 geeft een overzicht van de mogelijke beschikbare toestanden en voor welke waarden van \mathbf{k} deze op de grens van een Brillouin zone liggen en dus aanleiding geven tot verboden energiebanden. Om het gedrag van het materiaal te begrijpen moet je vervolgens naar de werkelijk bezette toestanden kijken. Die liggen (ongeveer allemaal) binnen een bol met straal k_F . Door dit zogenaamde Fermi oppervlak te tekenen in de reciproke ruimte, kun je voorspellen wat het elektrisch gedrag van het systeem zal zijn. Figuur 4-10a laat dit zien voor het eenvoudige voorbeeld van een systeem met één atoom per eenheidscel en met valentie één. Het Fermi oppervlak ligt dan helemaal binnen de eerste Brillouin zone, zodat er geen diffractie effecten (= koppeling van de verschillende golfvectoren) te verwachten zijn. In dit

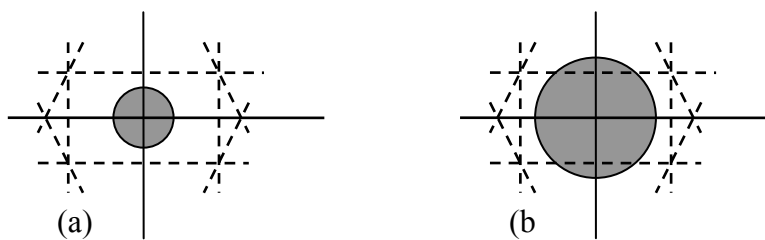


Fig. 4-10. Het schematisch Fermi oppervlak getekend in het reciproke rooster met daarin de Brillouin zone grenzen aangegeven voor (a) één valentie elektron per eenheidscel en (b) twee valentie elektronen per eenheidscel.

geval zal het vrije elektronenmodel heel goed kloppen. In figuur 4-10b is de valentie 2, en snijdt het Fermi oppervlak diverse Brillouin zones. Nu wordt de situatie veel complexer en zal het Fermi oppervlak in werkelijkheid ook niet bolvormig blijven. Kennis van het Fermi oppervlak is de sleutel tot het begrip van het elektrisch gedrag van een materiaal.

4.8 Elektronen in een periodieke potentiaal

We gaan nu op wat formelere wijze het ontstaan van verboden banden afleiden. In het vrije elektron model hadden we de atomen helemaal verwaarloosd, en losten we de Schrödingervergelijking op voor elektronen in een lege doos:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = E\Psi . \quad (4-21)$$

Voor het gemak beperken we ons weer tot één dimensie. Voor elektronen in een echt kristal wordt dit:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V(x)\Psi = E\Psi . \quad (4-22)$$

Het enige verschil zit in de term met $V(x)$, de potentiaal die de elektronen voelen t.g.v. de atomen (of ionen). Dankzij de potentiaal is de golffunctie niet een vlakke golf, maar zal ook periodieke eigenschappen hebben. De algemene vorm voor Ψ werd door Bloch aangetoond, en daarom heet een golffunctie van deze vorm een Bloch functie:

$$\Psi_k(x) = u_k(x)e^{ikx}, \text{ met } u_k(x) = u_k(x+a), \quad (4-23)$$

d.w.z. de golffunctie is het product van een periodieke functie met een vlakke golf.

Het oplossen van de Schrödingervergelijking is in het algemeen heel moeilijk, maar voor eenvoudige keuzes van de potentiaal is het mogelijk. Eén model gebruikt vierkante potentiaalputten, maar dit zogenaamde Kronig-Penney model zullen we hier niet behandelen. Wij beginnen hier met het schrijven van de potentiaal als een Fourier reeks, omdat $V(x)$ immers periodiek is met periode a :

$$V(x) = \sum_H V_H e^{iHx}, \quad (4-24)$$

met H een reciproke roostervector en V_H de expansie-coëfficiënt. Voor reële potentialen zal de waarde van V_H snel afnemen voor grotere waarden voor H . Ook het periodieke deel van de Bloch golffunctie kunnen we als een Fourier reeks schrijven:

$$\Psi(x) = \sum_{H'} C_{k+H'} e^{i(k+H')x}, \quad (4-25)$$

met $C_{k+H'}$ de expansie coëfficiënten. De uitdrukkingen voor V en Ψ vullen we in de Schrodinger vergelijking in:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \sum_{H'} -(k+H')^2 C_{k+H'} e^{i(k+H')x} + \sum_H \sum_{H'} V_H C_{k+H'} e^{i(k+H'+H)x} = E \sum_{H'} C_{k+H'} e^{i(k+H')x}. \quad (4-26)$$

Als we schrijven: $k+H'+H = k+H''$, wordt dit:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{H'} (k+H')^2 C_{k+H'} e^{i(k+H')x} + \sum_H \sum_{H''} V_H C_{k+H''-H} e^{i(k+H'')x} = E \sum_{H'} C_{k+H'} e^{i(k+H')x}. \quad (4-27)$$

Vervolgens kunnen we H'' weer vervangen door H' , omdat dit voor de sommatie toch niet uitmaakt. Dan kunnen we de vergelijking als som over afzonderlijke componenten opschrijven:

$$\sum_{H'} \left\{ \left[\frac{\hbar^2 (k+H')^2}{2m} - E \right] C_{k+H'} + \sum_H V_H C_{k+H'-H} \right\} e^{i(k+H')x} = 0. \quad (4-28)$$

Dit moet kloppen voor elke afzonderlijke Fourier component, zodat:

$$(\varepsilon_{k+H'} - E)C_{k+H'} + \sum_H V_H C_{k+H'-H} = 0, \quad (4-29)$$

met

$$\varepsilon_{k+H'} = \frac{\hbar^2 (k + H')^2}{2m}. \quad (4-30)$$

In vergelijking (4-29) zien we dat de coëfficiënten van golfvector k gekoppeld zijn met die voor $k+H$, d.w.z. met een gehele reciproke roostervector verschillend. Dankzij de potentiaal bestaat een eigentoestand van de Schrödingervergelijking nu dus uit een serie componenten die onderling qua golfvector een geheel aantal malen een reciproke roostervector van elkaar verschillen, zie fig. 4-11. Hoe sterk de diverse componenten zijn, hangt van de potentiaal af. Voor elke golfvector k uit de eerste Brillouin zone is er maar één eigentoestand (met ieder plaats voor twee elektronen).

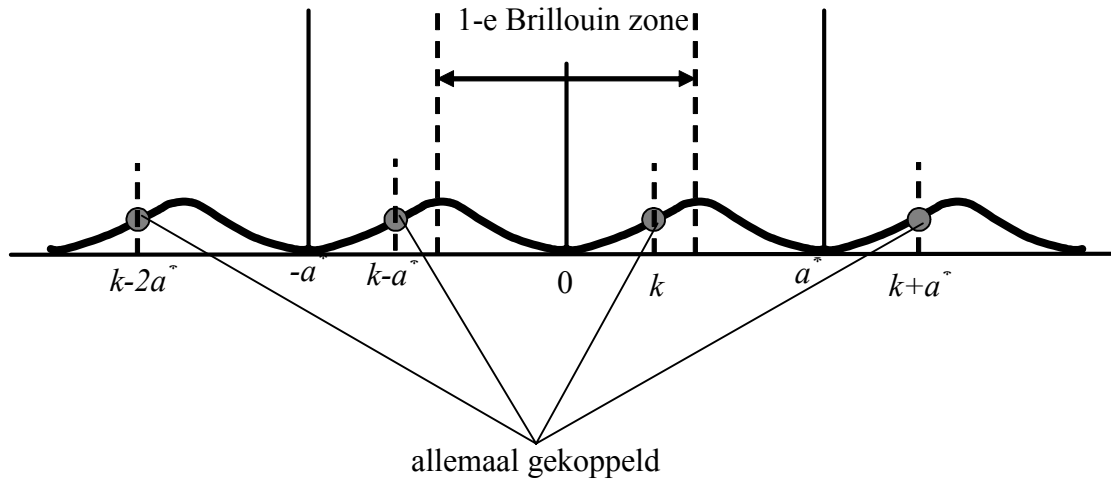


Fig. 4-11 Een schematische voorstelling van de eerste energieband, getekend over meerdere Brillouin zones. Een eigenfunctie bestaat uit een som van golf functies met een serie waarden van de golfvectoren die een reciproke roostervector van elkaar verschillen.

Als we voldoende componenten van de potentiaal en de golf functies meenemen, kunnen we op deze manier een behoorlijk realistische beschrijving van de elektronenstructuur krijgen, maar dat wordt heel complex. Om toch op eenvoudige wijze te illustreren hoe een verboden energie band ontstaat, beperken we ons hier tot een potentiaal die een simpele cosinus is. Nemen we in de Fourier reeks van de potentiaal alleen de termen $H = a^*$ en $H = -a^*$ mee, en schrijven we: $V_- = V_+ = V$, dan krijgen we:

$$V(x) = \sum_H V_H e^{iHx} = V_{-1} e^{-ia^*x} + V_{+1} e^{ia^*x} = 2V \cos(a^*x). \quad (4-31)$$

We kiezen V negatief, zodat de potentiaal aantrekkend is voor $x = 0, a, 2a$, etc. Op deze waarden van x zitten in deze beschrijving dus de ionen van het kristalrooster. De relatie (4-29) tussen de diverse coëfficiënten wordt nu vereenvoudigd tot:

$$(\varepsilon_{k+H'} - E)C_{k+H'} + VC_{k+H'-a^*} + VC_{k+H'+a^*} = 0, \quad (4-32)$$

waarbij er voor elke waarde van H' een dergelijke relatie bestaat.

Om het nog eenvoudiger te maken kiezen we voor k de waarde $\pi/a = a^*/2$, d.w.z. k ligt precies op de grens van de eerste Brillouin zone. In dat geval zijn er twee dominante termen in de reeksontwikkeling, de andere zullen we verwaarlozen:

$$\begin{aligned} k+H' &= \frac{1}{2}a^* & H' &= 0, \\ k+H' &= -\frac{1}{2}a^* & H' &= -a^*. \end{aligned} \quad (4-33)$$

Voor deze twee waarden van H' vinden we uit vergelijking (4-32) de volgende relaties:

$$\begin{aligned} (\varepsilon_{a^*/2} - E)C_{a^*/2} + VC_{-a^*/2} &= 0, \\ (\varepsilon_{-a^*/2} - E)C_{-a^*/2} + VC_{a^*/2} &= 0. \end{aligned} \quad (4-34)$$

Schrijf nu:

$$\varepsilon_{a^*/2} = \varepsilon_{-a^*/2} = \varepsilon, \quad C_{a^*/2} = C_+ \text{ en } C_{-a^*/2} = C_-,$$

dan vereenvoudigen de relaties zich tot:

$$(\varepsilon - E)C_+ + VC_- = 0 \quad (4-35)$$

en

$$VC_+ + (\varepsilon - E)C_- = 0.$$

Dit stelsel vergelijkingen heeft alleen een oplossing als de determinant gelijk is aan nul:

$$\begin{vmatrix} \varepsilon - E & V \\ V & \varepsilon - E \end{vmatrix} = 0 \Leftrightarrow (\varepsilon - E)^2 - V^2 = 0. \quad (4-36)$$

Hieruit volgen twee mogelijke waarden voor de energie: $E_1 = \varepsilon - V$ en $E_2 = \varepsilon + V$. Als we de waarde voor E_1 invullen in (4-35), vinden we dat geldt: $C_+ = -C_- = C$. Voor de bijbehorende golf functie vinden we dan:

$$\Psi_1 = Ce^{ia^*x/2} - Ce^{-ia^*x/2} = 2iC \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right). \quad (4-37)$$

De oplossing met de hoogste energie is dus een staande golf met maximale elektronendichtheid tussen de ionen. (De periode is $2a$, maar de waarschijnlijkheidsverdeling

$|\Psi_1|^2$ heeft periode a). Op analoge wijze vinden we voor de eigentoestand met de laagste energie E_2 (immers $V < 0$):

$$\Psi_2 = Ce^{ia^*x/2} + Ce^{-ia^*x/2} = 2C \cos\left(\frac{\pi x}{a}\right). \quad (4-38)$$

Dit is een staande golf met de maxima op dezelfde plek als de ionen. We hebben dus op formele wijze de staande golven en hun energieën gevonden die we al eerder hadden besproken en in fig. 4-6 waren geschetst.

Uit dit simpele voorbeeld kunnen we dus de volgende conclusies trekken:

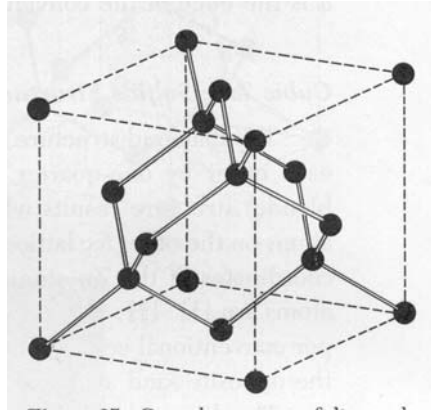
- we vinden twee staande golven als eigentoestanden
- de potentiaal V geeft een energieverhuiving van $\pm V$ t.o.v. de energie van het vrije elektronenmodel voor de twee staande golven.
- de bandgap is $2V$
- voor $V \rightarrow 0$ vinden we de resultaten terug van het vrije elektronenmodel

Op soortgelijke wijze als het simpele voorbeeld kunnen we ook het gedrag voor andere waarden van k bepalen.

5 Werkcollege opgaven

Gecondenseerde Materie, Werkcollege 1, kristallen, diffractie en reciproke rooster

Opgave 1



Diamant heeft een fcc structuur, met twee atomen in de asymmetrische eenheid. In eenheden van de conventionele eenheidscel (zie figuur) zitten deze twee atomen op posities $(0,0,0)$ en $(1/4,1/4,1/4)$.

(a) Hoeveel atomen zitten er in de conventionele eenheidscel?

(b) Alle atomen in de diamantstructuur hebben een tetragonale omringing. Bereken de hoek tussen twee naastliggende bindingen.

Tip 1. De hoek is hetzelfde als de hoek tussen twee diagonalen in een kubus.

Tip 2. Gebruik de relatie uit de vectormeetkunde:

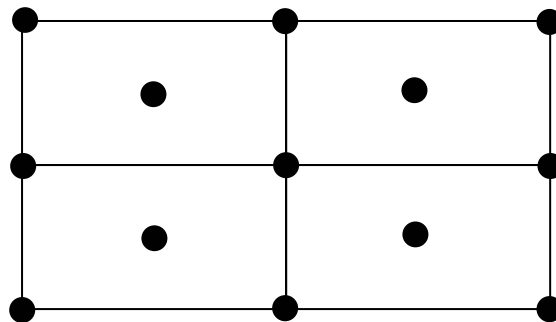
$$\mathbf{x} \cdot \mathbf{y} = |\mathbf{x}||\mathbf{y}|\cos\phi$$

met ϕ de hoek tussen de vectoren \mathbf{x} en \mathbf{y} .

(c) Wat is de afstand tussen twee atomen in diamant, gegeven de roosterconstante van 3.567 \AA ?

Opgave 2

Teken een Wigner-Seitz primitieve cel voor het volgende kristalrooster:



Opgave 3

Als röntgenstraling op een kristal valt, betekent dit onder andere dat alle deeltjes een (zeer snel) wisselend elektrisch veld ondervinden. Alle geladen deeltjes zullen onder invloed van dit veld gaan bewegen, dus zowel de elektronen als de protonen die in een kristal aanwezig zijn. Waarom is het effect van de protonen op de totale verstrooide intensiteit verwaarloosbaar t.o.v. de bijdrage van de elektronen?

Opgave 4

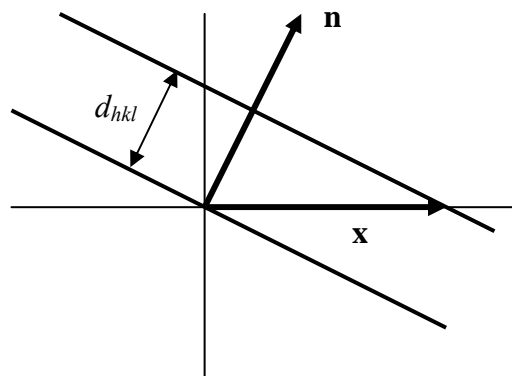
Voor rombische kristallen is de relatie

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\mathbf{H}|}, \quad (1)$$

met \mathbf{H} een reciproke roostervector, eenvoudig af te leiden. Deze relatie is echter ook algemeen geldig, en dat moet in deze opgave aangetoond worden. De afstand tussen twee vlakken kun je uitrekenen door een lijn loodrecht door de vlakken te tekenen, en de afstand tussen de twee snijpunten met de vlakken te bepalen.

(a) Toon, door gebruik te maken van de definitie van Miller indices, aan dat de reciproke roostervector \mathbf{H} met componenten (hkl) loodrecht staat op het vlak met Miller indices (hkl) .

Tip: bepaal twee vectoren die het (hkl) vlak definiëren.



(b) In bovenstaande figuur kan de afstand d_{hkl} tussen de vlakken berekend worden door het inproduct te berekenen van de normaalvector \mathbf{n} met een vector \mathbf{x} die in het tweede vlak ligt. Toon relatie (1) aan door van deze geometrische constructie gebruik te maken.

Gecondenseerde Materie, Werkcollege 2, diffractie en reciproke rooster

Opgave 1

We gaan uit van een 2-dimensionaal kubisch kristal met een roosterparameter van 0.4 nm en een invallende röntgenbundel met een golflengte van 0.1 nm. Teken in het reciproke rooster de golfvectoren en de impulsoverdracht voor de (20), (11), (1 $\bar{1}$) en ($\bar{8}$ 0) reflecties.

Opgave 2

De verstrooide intensiteit voor een kristal met N eenheidscellen wordt in de [100] richting gegeven door:

$$I(h) = \frac{\sin^2 \pi N h}{\sin^2 \pi h}$$

met h de diffractie index. Dit is een profiel met een hoogte gelijk aan N^2 . Voor de breedte van een profiel wordt vaak de breedte-op-halve-hoogte (full width at half maximum, fwhm) gebruikt. Dit is voor het \sin^2 profiel lastig uit te rekenen, en daarom nemen we als maat de waarde van h waarvoor het profiel voor het eerst gelijk aan nul wordt. (dit gebeurt natuurlijk aan beide kanten van het profiel; we zouden het verschil tussen beide h waarden een soort breedte op 'nul' hoogte kunnen noemen: de fwhm is daar dan ongeveer weer de helft van, dus gewoon weer de h waarde voor het eerste nulpunt).

(a) Geef een uitdrukking voor de h breedte van het profiel.

(b) Als er voor een kubisch kristal met roosterconstante $a = 0.4$ nm een profiel met een breedte (in eenheden van Q) van 0.002 nm^{-1} wordt gemeten, hoe groot is dan ongeveer N ? Meestal wordt niet N , maar Na als maat voor de ordening genomen, dit wordt de correlatielengte genoemd.

NB Voor een poeder met zeer kleine kristallen (kleine N) kan de breedte van de experimentele diffractieprofielen voor een groot deel door de kristal grootte worden bepaald ('finite-size broadening').

Opgave 3

(a) Teken het 2-dimensionale reciproke rooster van een kubisch kristal met een roosterconstante van 3 \AA .

(b) Schets de Ewaldbol in het reciproke rooster als de röntgenbundel binnenvalt in de [11] richting en een golflengte van 2 \AA heeft. Is er voor deze hoek van inval sprake van diffractie?

(c) Door het kristal (of de bundel) te roteren, kunnen diverse reflecties optreden. Schets welke reflecties allemaal kunnen optreden voor de hier genoemde omstandigheden.

Opgave 4

KCl en KBr zijn ionogene kristallen (zouten), beide met een fcc kristalrooster. Als we K op positie (0,0,0) plaatsen, zit voor beide kristallen het halogeen ion op positie (0.5,0.5,0.5).

(a) De naaste buur afstand in KCl is 3.147 \AA , in KBr 3.298 \AA . Wat zijn de roostercontanten voor de twee kristallen?

(b) Onder welke hoek wordt de (222) reflectie verstrooid voor KCl als de invallende röntgenstraling een golflengte van 1.2 \AA heeft?

(c) Geef de structuurfactor voor KBr. Laat zien dat de structuurfactor alleen ongelijk nul is voor reflecties (hkl) waarvoor of alle diffractie indices even zijn of juist oneven. Er is dus sprake van systematische absenties i.v.m. het fcc rooster. (Voor het gemak kunnen de Debye-Waller factoren weggelaten worden).

- (d) De structuurfactor van KCl is analoog aan die van KBr, dus dezelfde systematische absenties komen voor. Voor KCl is er echter nog een effect. In het kristalrooster staat K een elektron af ten gunste van Cl, waardoor beide atomen evenveel elektronen hebben (ze lijken op Ar). De atomaire strooifactoren zijn dus vrijwel hetzelfde. Laat zien dat nu enkel reflecties overblijven waarvoor alle diffractie indices even zijn. Dus, ook al hebben KCl en KBr dezelfde kristalstructuur, door het verschil in aantal elektronen ziet het diffractiepatroon er toch heel anders uit (zie figuur 2.17 in Kittel).
- (e) Uit het vorige onderdeel blijkt dat het KCl kristal er eigenlijk uit ziet als een ‘simple cubic’ (sc) rooster van Ar atomen met de halve roosterconstante. (Echt Ar heeft overigens een fcc rooster). Geef de structuurfactor van dit ‘namaak’ Ar kristal. Is er nu sprake van systematische absenties?
- (f) Onder welke hoek wordt de (111) reflectie verstrooid voor dit ‘Ar’ kristal als de invallende röntgenbundel een golflengte van 1.2 \AA heeft?

Gecondenseerde Materie, Werkcollege 3, diffractie en reciproke ruimte

Opgave 1

De roosterparameter van fcc koper is 0.36 nm. Bereken de langste röntgengolflengte die nog diffractie geeft aan de vlakken met dichtste pakking.

Opgave 2

Laat zien dat het reciproke rooster van de bcc structuur een fcc rooster is. Er zijn twee manieren om dat te doen: (1) door gebruik te maken van primitieve eenheidscellen. (2) Door de conventionele kubische eenheidscellen te gebruiken, maar de systematische absenties in het reciproke rooster in rekening te brengen. De eerste manier staat in Kittel beschreven, hier moet je de tweede manier gebruiken.

Opmerking: op dezelfde manier kun je ook laten zien dat het reciproke rooster van een fcc structuur een bcc structuur is. Dat is logisch, want de reciproke van het reciproke rooster moet het oorspronkelijke rooster opleveren.

Opgave 3

Het resultaat van een poederdiffractie experiment wordt vaak weergegeven als een poederdiffractogram: de intensiteit als functie van de totale strooihoek.

(a) Maak een schets van een dergelijk diffractogram voor een poeder dat bestaat uit kubische kristallen (P-type) met een roosterparameter van 3 Å en voor een invallende röntgengolflengte van 1 Å. Je hoeft niet verder te gaan dan een totale strooihoek van 45°. Tip: het is handig om de vlakafstand in de wet van Bragg m.b.v. diffractie indices weer te geven.

(b) Bij elke reflectie overlappen steeds alle equivalente reflecties. Welke diffractie indices horen bij de reflectie met de kleinste strooihoek?

(c) Als (b), maar nu voor de één-na-kleinste strooihoek?

(d) Welke van de reflecties bij (b) en (c) zal het sterkst zijn?

(e) Bereken de totale strooihoek voor de (500) en de (430) reflecties. Moeten reflecties equivalent zijn om te overlappen?

Opgave 4

Beschouw een 2-dimensionaal kristal met roosterconstanten $a = b = 4 \text{ Å}$ en een hoek van 90°. Aan dit kristal wordt Laue diffractie gedaan, waarbij de röntgenbundel een continu spectrum heeft van 0.8 tot 2 Å. De straling komt binnen langs de [10] richting. Schets m.b.v. Ewaldbollen het gebied in de reciproke ruimte waar diffractie optreedt.

Opgave 5

Construeer de eerste Brillouin zone voor een 2-dimensionaal kristal met roosterconstanten $a = 3$ en $b = 4 \text{ Å}$ en een hoek van 120°.

Gecondenseerde Materie, Werkcollege 4, kristalbindingen

Opgave 1

Van edelgassen zijn de parameters van de Lennard-Jones potentiaal nauwkeurig bepaald door experimenten die in de gasfase zijn uitgevoerd. Daarmee kunnen we voorspellen welke kristalstructuur het meest gunstig is. De Lennard-Jones potentiaal is:

$$U_{tot} = \frac{1}{2} N 4 \epsilon \left[\sum_j \left(\frac{\sigma}{p_{ij} R} \right)^{12} - \sum_j \left(\frac{\sigma}{p_{ij} R} \right)^6 \right]$$

Het resultaat van de sommatie hangt van de kristalstructuur af:

kristalstructuur	$\sum_j p_{ij}^{-12}$	$\sum_j p_{ij}^{-6}$
fcc	12.13188	14.45392
hcp	12.13229	14.45489
bcc	9.11418	12.2533

Bepaal of Ne een fcc of juist een bcc structuur zal aannemen. De parameters voor Ne zijn: $R = 3.13 \text{ \AA}$, $\epsilon = 50 \times 10^{-23} \text{ J}$ en $\sigma = 2.74 \text{ \AA}$.

Opgave 2

Als zuiver element vormt Na een metaalkristal, met een cohesie energie van 1.11 eV per atoom (zie Kittel tabel 3-1). Je kunt je voorstellen dat het energetisch gunstig zou zijn om in plaats daarvan een ionogeen kristal te maken, met afwisselend Na^+ en Na^- ionen: het ioniseren kost energie, maar de Coulomb potentiaal tussen de ionen levert energie op. De elektronenaffiniteit van Na is 0.55 eV (Kittel tabel 3-6), de ionisatie energie 5.14 eV (Kittel tabel 3-5).

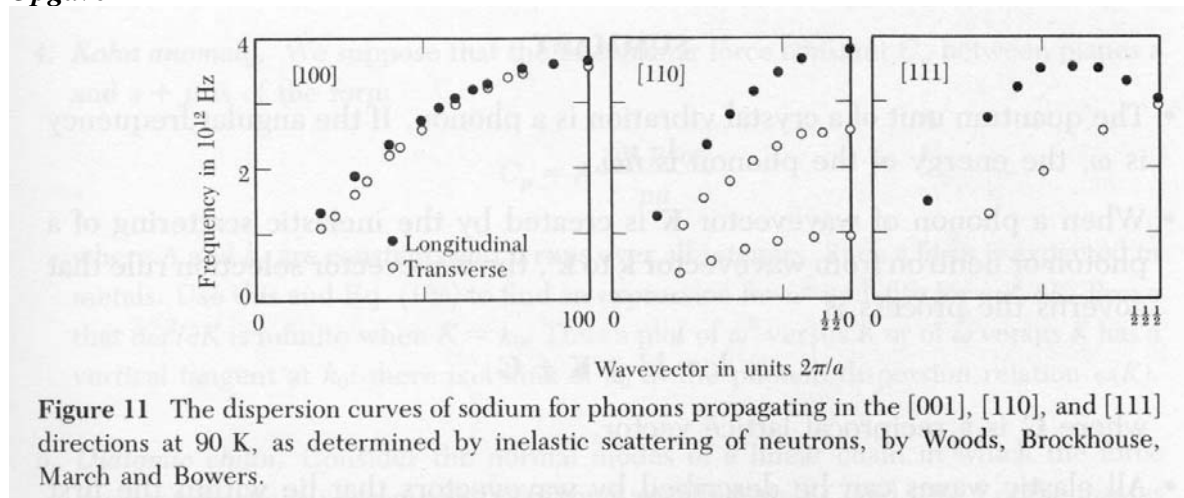
- Hoeveel energie kost het per Na atoom om ionen te maken met tegengestelde lading?
- Bereken de Coulombinteractie, onder de aanname dat het kristal de NaCl structuur heeft (hier heb je de Madelung constante nodig). Om deze interactie te berekenen is het nodig om de naaste buur afstand van de Na ionen te kennen: neem hiervoor de afstand in metallisch Na van 3.72 \AA .
- Wat is de totale energie van het ionogene Na kristal en hoe vergelijkt zich dat met het metallische kristal dat in werkelijkheid wordt gevonden?
- Als we een voldoende kleine naaste buur afstand nemen, zal de in (c) gevonden energie gunstiger zijn dan die van het metaal (dus het resultaat hangt sterk af voor de waarde die we voor de naaste buur afstand nemen). Welke energieterm is nodig om toch in overeenstemming te zijn met de experimentele feiten?

Opgave 3

BaO kristallen hebben de NaCl structuur. Bepaal of de ionen enkel- of dubbel geladen zijn in deze kristalstructuur door de totale energie voor beide mogelijkheden te berekenen. De totale energie bestaat uit de Coulombinteractie en de energie die het kost om de atomen te ioniseren (we verwaarlozen de afstoting). We nemen aan dat in beide gevallen de naaste buur afstand in BaO gelijk is aan 2.76 \AA , d.w.z. de experimentele waarde. In tabel 3-5 en 3-6 van Kittel staan de meeste energieën die je nodig hebt; de elektronenaffiniteit van O^- is -9.0 eV (energie voor de vorming van O^{2-} vanuit O^-). De permittiviteit van het vacuüm in 'handige' eenheden is: $\epsilon_0 = 1.41 \times 10^{-40} \text{ C}^2 \text{ eV}^{-1} \text{ \AA}^{-1}$.

Gecondenseerde Materie, Werkcollege 5, fononen

Opgave 1



Figuur 3-11 van Kittel laat de (akoestische) fonon dispersie curven zien voor Na dat bij lage temperatuur een bcc kristal vormt met roosterconstante $a = 4.22 \text{ \AA}$. In deze opgave gaan we na welke technieken geschikt zijn voor het meten van dergelijke dispersie relaties. Er moet steeds voldaan zijn aan energiebehoud:

$$E_{uit} = E_{in} \pm E_{fonon},$$

en aan impulsbehoud:

$$\mathbf{k}_{uit} = \mathbf{k}_{in} + \mathbf{H} \pm \mathbf{K}_{fonon},$$

met \mathbf{H} een reciproke roostervector (kan eventueel 0 zijn) en waarbij het teken aangeeft of een foton geabsorbeerd of juist gevormd wordt in het verstrooiingsproces. De energie van een fonon wordt gegeven door:

$$E_{fonon} = \hbar\omega = h\nu,$$

met ω de hoekfrequentie (radialen/sec) en ν de frequentie (Hz). De constante van Planck $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s} = 4.136 \times 10^{-15} \text{ eV s}$.

(a) De figuur laat drie richtingen zien t/m de rand van de eerste Brillouin zone. Waarom eindigt deze met halve diffractie indices in de [110] en [111] richting, en met een gehele index in de [100] richting? (Denk aan kristalstructuur en de systematische absenties in het reciproke rooster)

(b) De meest linkse figuur laat de resultaten zien voor de [100] richting. Wat is de golfvector en de energie van het fonon dat hoort bij een impulsoverdracht die overeenkomt met $\frac{3}{4}$ van de (100) reflectie? Gebruik hier als eenheden \AA^{-1} voor de golfvector en eV voor de energie.

(c) Neutronen (uit een kernreactor) krijgen een specifieke golflengte λ door ze in thermisch evenwicht te brengen met een materiaal met temperatuur T :

$$\lambda_{neutron} = \frac{h}{\sqrt{M_n k_B T}},$$

met M_n de massa van het neutron ($1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$) en k_B de constante van Boltzmann (zo geschreven om verwarring met de golfvector k te voorkomen). De energie van een dergelijk thermisch neutron is gelijk aan $\frac{1}{2}k_B T$. Bereken de golfvector en energie van neutronen behorende bij een temperatuur van 400 K. Bereken ook de relatieve waarden hiervan t.o.v. het fonon uit (b).

(d) De dispersiekrommen in de figuur zijn gemeten met neutronen, dus blijkbaar is met neutronen inderdaad zowel aan impuls als aan energiebehoud te voldoen.

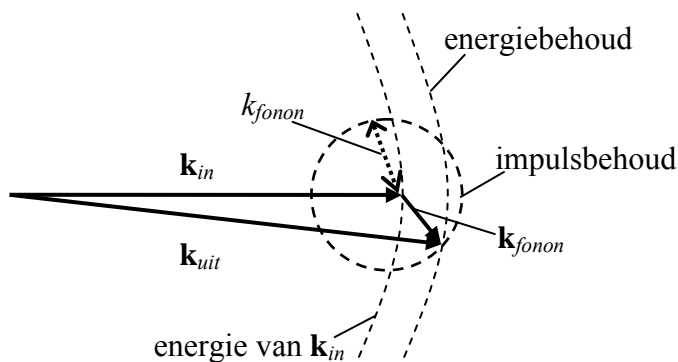


Fig. 2

Figuur 2 illustreert de gecombineerde eis van energie en impulsbehoud. Als het uitgaande neutron een fonon absorbeert, neemt de totale energie toe. Voor een specifieke fononenergie kunnen we dus de eindenergie en daarmee ook de lengte van de uitgaande golfvector berekenen. Alle mogelijke uitgaande golfvectoren liggen dan op een bol met een straal die (iets) groter is dan die van \mathbf{k}_{in} (zie figuur). Impulsbehoud betekent dat \mathbf{k}_{uit} gelijk is aan de som van de ingaande en de fonon impuls, wat grafisch betekent dat \mathbf{k}_{uit} op een cirkel met straal k_{fonon} ligt, gecentreerd op het eindpunt van \mathbf{k}_{in} (zie figuur). (In de figuur gaan we uit van een situatie waarbij er geen bijdrage is van het reciproke rooster). Voor de situatie in de tekening blijkt er op twee punten aan zowel energie- als impulsbehoud te zijn voldaan. Maak een soortgelijke tekening op schaal voor de situatie met de neutronen uit (c) en het fonon uit (b). Teken ook de situatie waarbij een fonon wordt gecreëerd in de figuur (dus de uitgaande energie is kleiner dan de ingaande). Komt dit proces voor?

(e) Voor röntgenstraling is de relatie tussen golflengte en energie:

$$E = \frac{hc}{\lambda},$$

met c de lichtsnelheid. Bereken ook hier de energie en golfvector, nu voor een (typische) golflengte van 1 \AA , en maak een tekening analoog aan fig. 2 die laat zien of inelastische verstrooiing mogelijk is. Wat is het belangrijkste verschil met neutronenverstrooiing?

(f) Je kunt ook overwegen om fononen te meten door verstrooiing van optisch licht. Als de verstrooiing aan een optisch fonon plaatsvindt noem je dit Raman verstrooiing, voor een akoestisch fonon noem je dit Brillouin verstrooiing; het verschil zit hem in de bijbehorende energieverschuiving die voor Brillouin verstrooiing veel kleiner is. Een typische optische golflengte is 5000 \AA (500 nm). Wat zijn nu de waarden voor de energie en golfvector? Laat met een figuur analoog aan figuur 2 zien dat nu het fonon uit (b) niet meetbaar is. Waarom niet? Zijn er in de Brillouin zone fononen die wel meetbaar zijn met optisch licht?

(g) Schets tenslotte de situatie voor neutronenverstrooiing als er wel een impulsbijdrage van het reciproke rooster is. (De (400) reflectie heeft een handige grootte).

Gecondenseerde Materie, Werkcollege 6, Fononen en thermische eigenschappen

Opgave 1

Voor een twee-atomig systeem geldt voor de vibratieamplitudes van de atomen:

$$-\omega^2 M_1 u = Cv(1 + e^{-iKa}) - 2Cu \quad (1)$$

en

$$-\omega^2 M_2 v = Cu(e^{iKa} + 1) - 2Cv \quad (2)$$

waaruit volgt dat

$$M_1 M_2 \omega^4 - 2C(M_1 + M_2)\omega^2 + 2C^2(1 - \cos Ka) = 0 \quad (3)$$

met M_1 en M_2 de massa van atoom 1 en 2, u en v de vibratieamplitudes van respectievelijk atoom 1 en 2, C de krachtconstante, K de golfvector van de roostergolf en a de roosterafstand. (zie blz. 106 Kittel). Vergelijking (3) is kwadratisch in ω^2 en heeft dus twee oplossingen: voor elke K zijn er twee mogelijke frequenties (er zijn twee dispersiecurves).

(a) Geef (in formulevorm) de exacte oplossing van vergelijking (3).

(b) Laat zien dat de twee oplossingen voor $Ka \ll 1$ gegeven worden door:

$$\omega^2 = 2C \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \text{ en } \omega^2 = \frac{0.5CK^2 a^2}{M_1 + M_2}.$$

Het is handig om gebruik te maken van de volgende Taylor expansies:

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

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

(c) Laat zien dat de twee oplossingen voor de rand van de eerste Brillouin zone gegeven worden door:

$$\omega^2 = \frac{2C}{M_1} \text{ en } \omega^2 = \frac{2C}{M_2}$$

(d) Eén oplossing is een akoestische vibratie waarbij de beide atomen in dezelfde richting bewegen, de andere een optische vibratie, waarbij de atomen in tegengestelde richting oscilleren. Laat voor de limiet $K \rightarrow 0$ zien dat u en v zich inderdaad zo verhouden voor de twee oplossingen gegeven in (b).

Opgave 2

In het Einstein model voor de soortelijke warmte worden de atomen als afzonderlijke harmonische oscillatoren opgevat met een specifieke frequentie. Als we voor deze frequentie een (typische) waarde van 2×10^{13} Hz nemen, beneden welke temperatuur verwacht je dan dat de soortelijke warmte afneemt?

Opgave 3

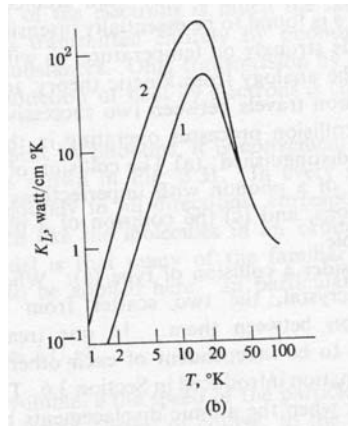
In het Debye model wordt de energie U berekend door te integreren over een serie toestanden met verschillende ω tot een maximum waarde ω_D gegeven door:

$$\omega_D = v \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3},$$

met v de geluidssnelheid en N/V de dichtheid. Een dergelijke bovengrens is fysisch logisch, want toestanden met een zeer hoge energie (ω) zijn toch onbezet. Voor fononen hadden we anderzijds aangetoond dat alleen golfvectors in de eerste Brillouin zone fysisch relevant zijn. Toon aan, uitgaande van een simpel kubisch kristal met roosterconstante a , dat de grens van de eerste Brillouin zone dicht in de buurt van bovengenoemde waarde ω_D komt.

Gecondenseerde Materie, Werkcollege 7, Thermische eigenschappen

Opgave 1



In de figuur staat de warmtegeleidingscoëfficiënt van zeer zuivere LiF kristallen uitgezet als functie van de temperatuur. Het materiaal is identiek, op de afmetingen na. Welk van de twee curven hoort bij de staaf met de grootste doorsnede? Waarom?

Opgave 2

Teken (in de reciproke ruimte) de typische golfvectoren bij fonon-fonon verstrooiing voor

- (a) lage T ,
- (b) hoge T .
- (c) Bij welke T zijn Umklapp processen het belangrijkste?

Opgave 3

Bij lage temperatuur neemt voor de meeste materialen de thermische uitzettingscoëfficiënt af. Waarom? (N.B. In Si bijvoorbeeld, wordt de uitzettingscoëfficiënt zelfs negatief bij lage temperatuur, dus dan krimpt het bij een temperatuursverhoging!).

Opgave 4

Bereken de fonon toestandsdichtheid voor een twee-dimensionaal materiaal met vierkant kristalrooster. Gebruik periodieke randvoorwaarden.

Gecondenseerde Materie, Werkcollege 8, vrije elektronenmodel

Opgave 1

Beschouw een nanodraad (of eigenlijk een nanobalk) met afmetingen $L_x = 1$ cm, $L_y = L_z = 10$ nm. We willen de mogelijke eigentoestanden in dit systeem bepalen.

- Welke randvoorwaarden zijn in dit geval een logische keuze?
- Bepaal m.b.v. de randvoorwaarden de toegestane golfvectoren in de x en y richting.
- Wat is het energieverschil tussen de laagste en de eerstvolgende eigentoestand in zowel de x als in de y richting?
- Hoe verhoudt zich dit energieverschil t.o.v. de thermische energie bij 300 K? En bij 10 K? Zou dit gevolgen hebben voor het gedrag van dit systeem?

Opgave 2

Kalium heeft een atomair gewicht van 39 en een dichtheid van 0.86 gr/cm³.

- Bereken de Fermi energie van Kalium.
- Bepaal de toestandsdichtheid bij het Fermi niveau voor een stukje materiaal met een volume van 1 cm³.
- Zelfde als b), maar nu voor 1 mol materiaal.
- Verklaar waarom de antwoorden bij b) en c) niet hetzelfde zijn.
- Welke fractie van de toestanden heeft een energie binnen een afstand kT van het Fermi niveau bij 300K?
- Hoe groot is de bijdrage van de vrije elektronen aan de soortelijke warmte per mol Kalium bij 300 K?

Opgave 3

- Geef de relatie tussen de elektronendichtheid ($n = N/A$, met $A = L_x L_y$ het oppervlak van het kristal) en de Fermi golfvector k_F voor een twee dimensionaal systeem.
- Laat zien dat in twee dimensies de toestandsdichtheid $D(E)$ een constante is door $D(E)$ te berekenen.

Gecondenseerde Materie, Werkcollege 9, vrije elektronenmodel – geleiding

Opgave 1

We gaan het vrije elektronenmodel toepassen op een zeer alledaags voorwerp, namelijk een brandende 220V gloeilamp van 100 W. In deze gloeilamp zit een wolfram draad met een lengte van 50 cm en een diameter van 46 μm . Als de lamp brandt heeft de gloeidraad een temperatuur van ongeveer 2700 K. Wolfram heeft een dichtheid van 19.3 gr/cm^3 , een atoomgewicht van 183.85 en 6 valentie elektronen. De Fermi energie van wolfram is 5.8 eV.

- De stroomdichtheid j is gedefinieerd als de hoeveelheid lading die per seconde een cm^2 (of andere oppervlakte eenheid) passeert. Dit komt overeen met een aantal elektronen per sec per cm^2 . Hoe groot is j (eigenlijk j/e) voor de gloeilamp in eenheden van molen elektronen?
- Bereken de geleidingscoëfficiënt σ (opnieuw uitgedrukt in aantal elektronen).
- Hoeveel mol valentie elektronen bevat 1 cm gloeidraad?
- Wat is de gemiddelde netto snelheid van de elektronen?
- Wat is de snelheid van de elektronen bij het Fermi niveau? Hoe verhoudt zich dit tot de gemiddelde netto snelheid uit d)?
- Wat is de gemiddelde tijd tussen twee botsingen van een elektron en wat is de bijbehorende gemiddelde vrije weglengte?
- Welk proces zal domineren bij f) verstrooiing aan kristaldefecten of verstrooiing aan fononen?

Opgave 2

In het vrije elektronenmodel wordt de relatie tussen energie en golfvector gegeven door:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}.$$

In deze opgave beperken we ons tot een 1-dimensionaal systeem, met één atoom per eenheidscel en een roosterconstante a . Nemen we ook de diffractie van de elektronen aan het kristalrooster mee, dan ontstaan verboden energiebanden doordat diverse lopende golven gekoppeld raken en nieuwe eigentoestanden vormen in de vorm van staande golven.

- Voor de waarde $k = 2\pi/a$ zal een verboden band ontstaan. Teken schematisch het verband tussen E en k rond deze waarde, en geef het verschil met het vrije elektronen model aan.
- Deze waarde van k ligt op de grens tussen twee Brillouin zones. Welke zijn dat?
- Welke reciproke roostervectoren en welke golfvectoren van de elektronen spelen met name een rol bij deze verboden band?
- Schets de staande golven die ontstaan bij de verboden band bij $k = 2\pi/a$ en geef de posities van de buiken en knopen aan t.o.v. de atomen/ionen van het kristalrooster. Welke staande golf heeft een hoge en welke heeft een lage energie t.o.v. de energie van een lopende golf in het vrije elektronenmodel?

Gecondenseerde Materie, Werkcollege 10, bandenstructuur

Opgave 1

Beschouw een orthorombisch kristal met een grootte van N_x , N_y en N_z eenheidscellen in, respectievelijk de x , y en z richting en met roostervectoren \mathbf{a} , \mathbf{b} en \mathbf{c} . De golf functies van de elektronen worden (o.a.) gekarakteriseerd door hun golfvector \mathbf{k} . Toon aan dat het aantal mogelijke golf functies binnen de eerste Brillouin zone gelijk is aan het aantal eenheidscellen. Hoe groot is het aantal beschikbare toestanden?

Opgave 2

- Neem aan dat een kristal M atomen in de eenheidscel heeft, ieder met valentie Z . Voor welke waarden van M en Z verwacht je dat dit kristal een geleider is?
- Nu gaan we uit van een materiaal met N_{at} verschillende soorten atomen, waarbij de primitieve eenheidscel M_i atomen van soort i en met valentie Z_i bevat. Wat is nu de voorwaarde voor geleiding?
- Een kristal met één atoom met valentie één per eenheidscel is een geleider. Als je voor dit kristal een nieuwe, niet-primitieve eenheidscel definieert met daarin precies twee atomen per eenheidscel, is het aantal valentieelektronen per eenheidscel twee. Is dit kristal dan een isolator? Leid dit af voor een 1-dimensionaal kristal van lengte Na , met a de (primitieve) roosterconstante.

Opgave 3

We beschouwen een 2-dimensionaal, vierkant kristal waarin we de invloed van het kristalrooster op de elektronenstructuur in rekening brengen, bijvoorbeeld door een potentiaal van de vorm:

$$V(x, y) = V \cos\left(\frac{2\pi x}{a}\right) \cos\left(\frac{2\pi y}{a}\right).$$

- Teken de eerste Brillouin zone van dit kristal.
- Door het proces van diffractie krijg je koppeling tussen verschillende golfvectoren. Hoeveel van dergelijke koppelingen heb je binnen de eerste Brillouin zone? Wat zijn de bijbehorende reciproke roostervectoren?
- Schets de locatie van de maxima in de elektronengolffunctie voor $k_x = \pi/a$ en $k_y = 0$ voor de staande golf met de hoogste en met de laagste energie.
- Idem als c), maar nu voor $k_x = \pi/a$ en $k_y = \pi/a$.
- In welke waarden van \mathbf{k} is de bandgap het grootst? En waar het kleinst?

Appendix A: Tentamenstof Gecondenseerde Materie

Bij het tentamen zal de nadruk op de begrippen liggen: ingewikkelde formules hoeven niet uit het hoofd te worden geleerd (de wet van Bragg wel!).

Boek: Introduction to Solid State Physics, seventh edition, Charles Kittel.

Hoofdstuk	Onderdelen
1	helemaal
2	helemaal
3	alles, met uitzondering van <ul style="list-style-type: none"> • blz. 60, blz. 62 t/m vgl (8) • blz. 80-90
4	alles, met uitzondering van <ul style="list-style-type: none"> • “Derivation of Force ...”, blz. 103
5	alles, met uitzondering van <ul style="list-style-type: none"> • “General result for $D(\omega)$”, blz. 127-129
6	alles, met uitzondering van <ul style="list-style-type: none"> • “Motion in magnetic fields”, blz. 163-166 • “Nanostructures”, blz. 168-169 (wel lezenswaardig)
7	alles, met uitzondering van <ul style="list-style-type: none"> • “Kronig-Penney model”, blz. 180-182. • “Kronig-Penney model in reciprocal space”, blz. 187-188 • “Empty lattice approximation”, blz. 188-189.

Boek: Introduction to Solid State Physics, eighth edition, Charles Kittel.

Hoofdstuk	Onderdelen
1	helemaal
2	helemaal
3	alles, met uitzondering van <ul style="list-style-type: none"> • blz. 53 vgl (1) t/m blz. 56 vgl (8) • blz. 73 (analysis of elastic strain) t/m 85.
4	alles, met uitzondering van <ul style="list-style-type: none"> • “Derivation of Force ...”, blz. 94/95
5	alles, met uitzondering van <ul style="list-style-type: none"> • “General result for $D(\omega)$”, blz. 117-119
6	alles, met uitzondering van <ul style="list-style-type: none"> • “Motion in magnetic fields”, blz. 152-156
7	alles, met uitzondering van <ul style="list-style-type: none"> • “Kronig-Penney model”, blz. 168-169. • “Kronig-Penney model in reciprocal space”, blz. 174-176 • “Empty lattice approximation”, blz. 176.

Collegedictaat Gecondenseerde Materie (3 hoofdstukken)

Appendix B: Tentamen plus uitwerking Gecondenseerde Materie, 11 juli 2008.

Opgave 1

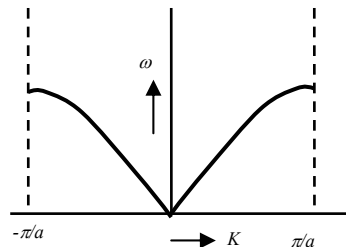
- Wat is een Wigner-Seitz cel en wat is het verschil van dit met de eerste Brillouin zone?
- Waarom is een röntgenreflectie breed voor zeer kleine kristallen?
- Teken m.b.v. de Ewaldbol constructie de manier waarop poederdiffractie werkt.
- Wat is de structuurfactor en waar wordt deze voor gebruikt? (Je hoeft, uiteraard, niet de formule te geven).
- Wat is een quasi-kristal?

Beschouw een 2-dimensionaal, hexagonaal kristal met een roosterparameter van 0.3 nm. Aan dit kristal wordt röntgenstraling met een golflengte van 0.15 nm verstrooid.

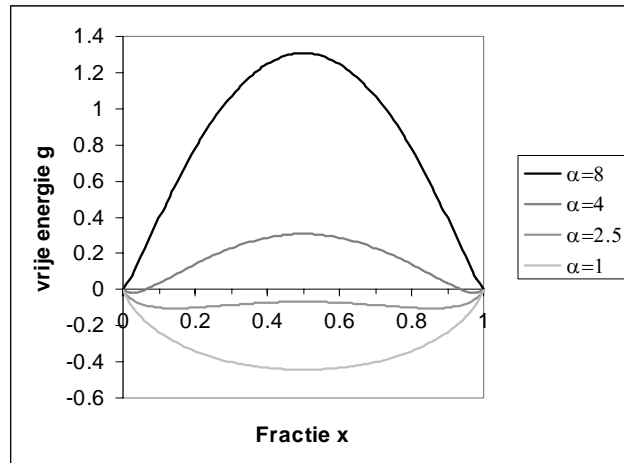
- Schets het reële en het reciproke rooster. Hoe lang zijn de reciproke rooster vectoren?
- Schets de golfvectoren bij verstrooiing aan de (01) en de ($\bar{1}2$) reflecties.
- Schets de eerste Brillouin zone in het reciproke rooster. Wat geven de grenzen tussen de Brillouin zones aan?
- Waarom zit een waterstof brug altijd tussen twee (en niet meer) atomen?
- Door welke interactie worden kristallen van edelgassen bij elkaar gehouden?

Opgave 2

- Waarom komen er voor een kristal met één atoom per eenheidsceel alleen akoestische fononen voor? Hoeveel typen fononen heb je dan?
- Voor een dergelijk kristal ziet de dispersierelatie er als volgt uit:



- Bij de grenzen van de eerste Brillouin zone loopt deze curve vlak. Wat gebeurt hier?
- Schets voor een kristal met twee verschillende atomen in de eenheidsceel, de onderlinge verplaatsingen voor zowel een akoestisch als een optisch fonon.
 - Waarom is het voor fononen voldoende om alleen golfvectoren binnen de eerste Brillouin zone te beschouwen?
 - De energie van een typisch fonon is 0.01 eV. Beschrijf het verschil in toepasbaarheid van neutronenverstrooiing en röntgenverstrooiing voor de karakterisatie van dergelijke fononen.
 - Bij gewone diffractie, d.w.z. bij elastische verstrooiing, geldt voor de betrokken golfvectoren: $\mathbf{k}_f = \mathbf{k}_i + \mathbf{H}$. Hoe ziet deze relatie eruit als er een fonon wordt gecreëerd, d.w.z. voor inelastische verstrooiing?
 - In zowel het Einstein als het Debye model gaat de soortelijke warmte van een materiaal naar nul voor lage temperaturen. Leg uit hoe dat komt. Waarom geeft het Debye model toch een betere beschrijving?
 - Door welke processen worden fononen verstrooid?
 - Waarom zetten (de meeste) materialen uit als functie van de temperatuur?



Opgave 3

Hierboven staat de vrije energie getekend voor een eenvoudig model voor een binair systeem bestaande uit deeltjes A en B. x is de fractie van deeltjes met type A, $\alpha = z\phi/kT$, met z het aantal naaste burens en ϕ de effectieve interactie energie. De genormaliseerde vrije energie wordt gegeven door: $g(x) = \alpha x(1-x) + x \ln x + (1-x) \ln(1-x)$.

- Waarom heb je altijd menging als α heel laag is?
- Waarom treedt fasescheiding op voor $x = 0.4$ en $\alpha = 4$?
- Laat zien dan voor $x = 0.5$ de grens tussen scheiding en menging ligt bij α gelijk aan 2.
- Schets het fasegedrag voor dit systeem.
- Maak een schets en/of beschrijf het systeem voor de volgende drie situaties: $x = 0.2$, $\alpha = 1$; $x = 0.2$, $\alpha = 4$; $x = 0.6$, $\alpha = 4$.
- Het binaire systeem kan ook als (eenvoudig) model voor een kristaloppervlak beschouwd worden. Leg uit hoe op deze manier thermische verruwing kan worden beschreven.
- Waarom verdwijnen kristalfacetten boven de thermische verruwingsovergang?

Opgave 4

In het vrije elektron model geldt voor de relatie tussen energie en golfvector: $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$.

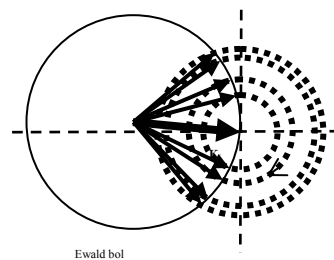
Mogelijke golffuncties van de elektronen in de x -richting worden gegeven door: $\psi(x) = Ae^{ikx}$.

- a) Leid af welke waarden van k mogelijk zijn als we een stuk materiaal met lengte L beschouwen en periodieke randvoorwaarden nemen.
- b) Schets de toestandsverdeling van de elektronen voor $T = 0$. Hoe heet de energie van de hoogst bezette toestand?
- c) Waarom is de warmtecapaciteit van de elektronen slechts 1% van de waarde die je op grond van een klassiek model zou verwachten?
- d) Waardoor ontstaat er een contactpotentialaal tussen verschillende metalen en waarom kun je dit als thermometer (thermokoppel) gebruiken?
- e) Schets de toestandsverdeling (in de k -ruimte) van de bezette elektronentoestanden voor de situatie als er geen en als er wel een stroom loopt. Is dit een (relatief) groot verschil in verdeling?
- f) Als in het vrije elektronenmodel ook de kristalstructuur in rekening wordt gebracht, ontstaan verboden energiebanden. Schets hoe het verband tussen E en k hierdoor veranderd.
- g) Voor welke waarden van k treden verboden banden op? Wat gebeurt er voor deze waarden van k ?
- h) Leg het verschil uit van een geleider, isolator en halfgeleider aan de hand van de bandenstructuur.
- i) In het vrije elektronmodel zijn de eigenfuncties van de Schrödingervergelijking lopende golven. Als we de kristalstructuur meenemen is dit niet langer het geval, maar zijn deze lopende golven gekoppeld. Leg uit hoe er via deze koppeling verboden energie banden ontstaan.

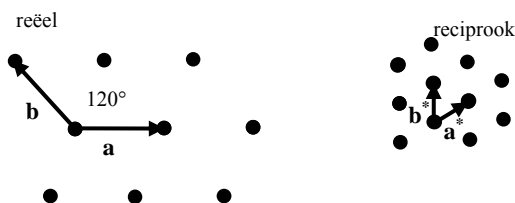
Uitwerking

Opgave 1

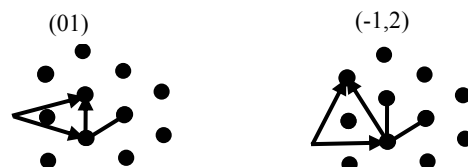
- De Wigner-Seitz cel is een primitieve cel van een kristal. Deze cel bevat alle punten die dichterbij een gekozen roosterpunt liggen dan bij andere roosterpunten. De eerste Brillouin zone kan beschouwd worden als een Wigner-Seitz cel in het reciproke rooster. Beide worden op soortgelijke manier geconstrueerd (via middelloodvlakken).
- De breedte van een röntgenreflectie is omgekeerd evenredig met het aantal eenheidscellen N dat geordend is. Voor kleine waarden van N worden reflecties dus breder.
- Het reciproke rooster van een poeder bestaat uit cirkels (in 3D bolschillen), met als middelpunt de oorsprong van het rooster. De Ewaldbol heeft als oorsprong het beginpunt van de golfvector van de binnenkomende röntgenbundel. Reflecties treden op overal waar de Ewaldbol de poederbollen snijdt.



- De structuurfactor geeft de verstrooide röntgenamplitude van een eenheidscel. Het is de som over de bijdragen van alle afzonderlijke atomen, ieder met een eigen amplitude en fase. Via de structuurfactor wordt de structuur van kristallen bepaald (omdat de verstrooide intensiteit evenredig is met het kwadraat van de structuurfactor).
- Een quasi-kristal heeft wel rotatiesymmetrie, maar geen translatiesymmetrie. Vanwege dit laatste is het dus geen echt kristal. (Een quasi-kristal geeft wel een regelmatig diffractiepatroon).
- De hoek tussen \mathbf{a} en \mathbf{a}^* is 30° (zie tekeningen), terwijl geldt: $\mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^* = a a^* \cos(30^\circ) = 2\pi$. De lengte van \mathbf{a}^* (en dus \mathbf{b}^*) is dus gelijk aan $2\pi / (0.3 \cdot \cos(30^\circ)) = 24.2 \text{ nm}^{-1}$.

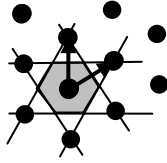


- De golfvector van de ingaande en uitgaande röntgenbundel is $2\pi/0.15 = 41.9 \text{ nm}^{-1}$, ca. 1.7



keer langer dan de reciproke roostervectoren.

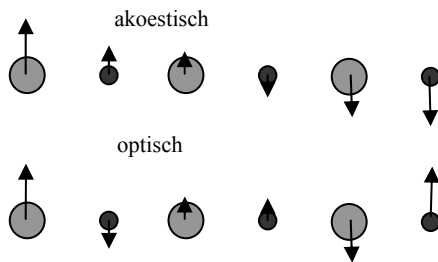
- Constructie: teken middelloodlijnen van alle verbindingen van de oorsprong naar een volgend reciprook roosterpunt. Het middelste gebied is de eerste Brillouin zone. De zonegrenzen komen overeen met waarden voor de golfvectoren waarvoor diffractie kan optreden.



- i) Een waterstof ion bestaat uit een enkel proton en is daarom zo klein (faktor 100.000 kleiner dan een gewoon ion) dat er geen ruimte is voor een derde atoom.
- j) Van der Waals interactie.

Opgave 2

- a) Als er één atoom per eenheidsceel is, maken alle atomen dezelfde beweging in dezelfde richting (met faseverschil). Bij optische fononen bewegen atomen in tegengestelde richting, en dat is niet mogelijk met slechts één atoom. Je hebt dan drie soorten akoestische fononen: 1 x longitudinaal en 2x transversaal.
- b) Bij de grenzen neemt de groepssnelheid van de fononen af, en op de grenzen zelf ontstaan staande golven, dus stilstaande golven.
- c) De schets is voor een transversaal fonon.



- d) Voor een fonon met een golfvector buiten de eerste Brillouin zone, zijn de bewegingen van de atomen identiek, d.w.z. het is hetzelfde fonon.
- e) Een typische neutronenenergie is 0.1 eV, en dat betekent dat het relatief gemakkelijk is om het effect van een fonon te meten. Een typische röntgenenergie is 10 keV, zodat voor röntgenverstrooiing de detectie van fononen veel moeilijker is en een zeer hoge energieresolutie vereist. Voordeel van röntgens is wel dat een groter gebied van golfvectoren kan worden gemeten.
- f) Als er een fonon wordt gecreëerd, heeft het uitgaande signaal een lagere energie i.v.m. energiebehoud, en kleinere golfvector i.v.m. impulsbehoud.. De relatie wordt dan: $\mathbf{k}_f = \mathbf{k}_i + \mathbf{H} - \mathbf{k}_{fonon}$.
- g) Dankzij het kwantummechanische karakter van materie, kost het een eindige hoeveelheid energie om een thermische vibratie te exciteren. Bij zeer lage temperatuur is de beschikbare energie zo gering dat excitatie nauwelijks mogelijk is. In het Einstein model komen geen fononen voor en wordt een kristal beschouwd als bestaande uit onafhankelijke, harmonische oscillatoren. De bijbehorende excitatie energie is vrij hoog, zodat de soortelijke warmte zeer snel naar nul loopt. In het Debye model worden de fononen wel meegenomen. Deze hebben een veel geringere excitatie energie en dus gaat de soortelijke warmte veel langzamer naar nul.
- h) Door (1) defecten, (2) de randen van het preparaat en (3) andere fononen.
- i) De interactiepotentiaal van materialen is typisch niet harmonisch, maar is vlakker voor grotere afstanden. Bij een hogere temperatuur (hogere energie) wordt hierdoor de evenwichtsafstand groter.

Opgave 3

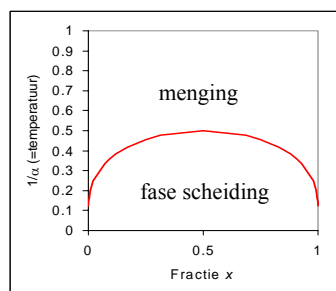
- a) Een lage waarde van α komt overeen met een hoge temperatuur. Voor voldoende hoge temperatuur is de entropieterm dominant, d.w.z. is het altijd gunstig om een mengsel te hebben.
- b) Omdat dit een lagere vrije energie geeft. In dat geval krijg je twee fasen, een met $x \approx 0.05$ en de andere met $x \approx 0.95$.
- c) Voor $x = 0.5$ is er steeds een extremum in de vrije energie (zie figuur in opgave). De overgang van minimum naar maximum komt overeen met de overgang van menging naar scheiding. De bijbehorende waarde van α kan gevonden worden door te bepalen waar de tweede afgeleide van g gelijk aan nul is: $\frac{\partial g}{\partial x} = \alpha - 2\alpha x + \ln x - \ln(1-x)$, en dus

$$\frac{\partial^2 g}{\partial x^2} = -2\alpha + \frac{1}{x} + \frac{1}{1-x}.$$

De overgang van maximum naar minimum vindt plaats voor:

$$-2\alpha + \frac{1}{0.5} + \frac{1}{1-0.5} = 0 \Rightarrow \alpha = 2.$$

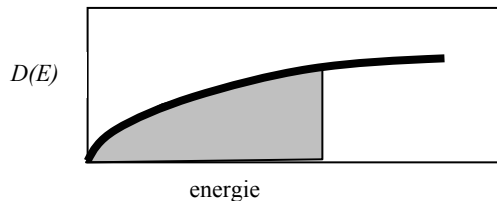
- d) In een fase-diagram wordt het gedrag van het systeem uitgezet als functie van de samenstelling en de temperatuur, dus in dit geval als functie van x en $1/\alpha$.



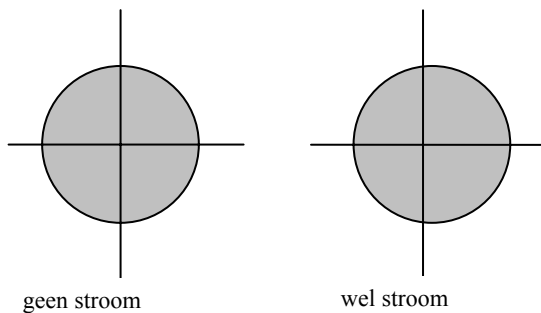
- e) (1) $x = 0.2$, $\alpha = 1$: menging, dus een homogeen systeem
 (2) $x = 0.2$, $\alpha = 4$: fasescheiding in een fase met $x \approx 0.05$ en een fase met $x \approx 0.95$. Omdat de gemiddelde samenstelling 0.2 is, heeft de fase met $x \approx 0.05$ een groter volume dan de dichtere fase.
 (3) $x = 0.6$, $\alpha = 4$: de samenstelling van de fasen verandert niet t.o.v. (2) (want de temperatuur is hetzelfde), maar nu heeft de fase met $x \approx 0.95$ de grootste fractie.
- f) De buitenkant van een kristal zal altijd een beetje ruw zijn en dus uit diverse niveaus bestaan. Als je je beperkt tot twee niveaus heb je een binair systeem, waarin een staprand als grens tussen een dichte en een ijle fase kan worden gezien. Volgens het binair model, zal bij hogere temperatuur het aantal vacatures in de dichte fase, en het aantal ad-atomen in de ijle fase, toenemen. Bij de faseovergang naar menging is de dichtheid van beide fasen hetzelfde geworden. Nu zijn er zeer veel stappen op het oppervlak, wat overeenkomt met de thermische verzuiveringsovergang.
- g) Beneden de verzuiveringsovergang groeien facetten met weinig stappen veel langzamer dan richtingen die wel ruw zijn, omdat kristalgroei met name aan de stapranden plaatsvindt. Door de langzame groei, ontstaan juist deze facetten. Boven de verzuiveringsovergang ontstaan heel veel stapranden, waardoor de groeisnelheid vergelijkbaar wordt met die van andere richtingen: het facet verdwijnt.

Opgave 4

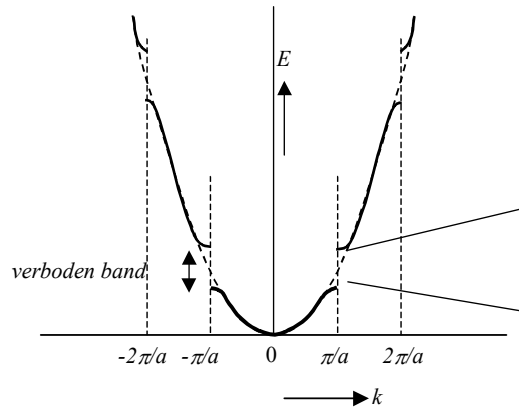
- a) Periodieke randvoorwaarden wil zeggen: $\psi(x) = \psi(x + L)$. Voor de gegeven golf functie geldt dit als: $e^{ikL} = 1 \Rightarrow kL = n2\pi \Leftrightarrow k = n \frac{2\pi}{L}$.
- b) De figuur kan op verschillende manieren getekend worden; hieronder staat de toestandsdichtheid als functie van de energie. Alle toestanden tot een maximum, het Fermi niveau, zijn bij $T = 0$ bezet.



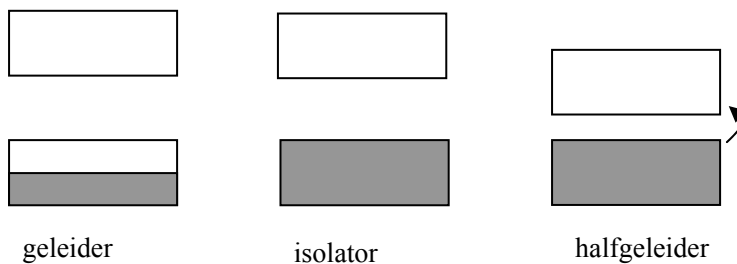
- c) Alleen elektronen in de buurt van het Fermi niveau kunnen thermisch geëxciteerd worden; de niveaus met lagere energie doen niet mee. Omdat de Fermi energie ongeveer 100x groter is dan de thermische energie, doet ongeveer 1% van de elektronen mee.
- d) Elk metaal heeft een eigen specifieke Fermi energie. Als twee metalen met elkaar in contact komen, kunnen de elektronen bij het hoogste Fermi niveau energie winnen door toestanden te bezetten in het andere materiaal: er loopt een stroom van het ene naar het andere materiaal, waardoor er een potentiaalverschil ontstaat: de contactpotentiaal. Als functie van de temperatuur zal de toestandsverdeling in beide metalen op verschillende manier veranderen, zodat de contactpotentiaal een functie van de temperatuur is.
- e) De bezette toestanden vormen een bol in de reciproke ruimte met een straal die gegeven wordt door de Fermi energie. Zonder stroom is die bol precies rond de oorsprong gecentreerd. Als er een stroom loopt, is de bol iets verschoven. Dit is een zeer klein verschil (orde van grootte een miljardste).



- f) In het vrije elektronenmodel geldt $E \propto k^2$, dus een continue parabool. Als de kristalstructuur in rekening wordt gebracht, zijn bepaalde waarden van E verboden, die overeenkomen met waarden van k waarvoor diffractie optreedt.



- g) Verboden banden ontstaan voor $k = n\pi/a$. Voor deze waarden voor de elektronengolfvector, treedt diffractie op, waardoor er staande golven ontstaan.
- h) Geleider: halfgevolde band. Isolator: gevulde band. Halfgeleider: gevulde band met kleine bandgap naar volgende band, zodat thermische excitatie mogelijk is.



- i) De koppeling is met name sterk aan de grens van de Brillouin zones, omdat daar diffractie optreedt, waardoor een golf die naar links loopt (o.a.) wordt gekoppeld aan een golf die naar rechts loopt. De eigenfuncties onder deze omstandigheden zijn de gekoppelde vrije functies. Bij de zone grens zijn deze eigenfuncties staande golven, waarbij de elektronendichtheid juist wel of juist niet samenvalt met de kristalatomen. Deze golf functies hebben dan respectievelijk een lagere en hogere energie t.o.v. de vrije elektronen i.v.m. de potentiaalput van de atomen (of ionen). Dit energieverschil zorgt voor de energiegap.