

Kristallphysik

Peter Ryder

Inhaltsverzeichnis

1 Bücher	1
2 Mathematische Grundlagen	1
2.1 Matrixalgebra	1
2.2 Kristallographische Basis	2
2.3 Orthonormale Basis (kristallphysikalisches System)	2
2.4 Tensoren	2
2.5 Symmetrische und antisymmetrische Tensoren, Hauptachsen	4
2.6 Vektorprodukt	5
2.7 Tensorflächen	6
2.8 Einfluß der Kristallsymmetrie	7
3 Magnetische Eigenschaften	7
4 Elektrostatische Eigenschaften	9
4.1 Grundlagen	9
4.2 Elektrostatische Felder im Kristall	10
5 Pyroelektrizität	10
6 Mechanische Spannung	11
7 Verformung	12
8 Thermische Ausdehnung	13
9 Piezoelektrizität	13
9.1 Direkte Piezoelektrizität	13
9.2 Inverse Piezoelektrizität	14
9.3 Einfluß der Kristallsymmetrie auf den piezoelektrischen Tensor	14
10 Elastische Verformung	16
10.1 Das Hookesche Gesetz:	16
10.2 Matrixdarstellung:	17
10.3 Einfluß der Kristallsymmetrie:	18

10.4	Elastische Wellen in Kristallen	18
11	Transporteigenschaften	20
11.1	Thermische Leitfähigkeit	20
11.2	Elektrische Leitfähigkeit	21
11.3	Kombinationen von Flüssen: Onsager-Prinzip	21
12	Optische Eigenschaften von Kristallen	22
12.1	Lösung der Maxwellgleichungen	22
12.2	Die Indikatrix	24
13	Thermodynamik der Gleichgewichtseigenschaften	25
13.1	Thermoelastische Effekte	25
13.2	Einbeziehung der elektrischen Effekte	27
13.3	Beziehungen zwischen den unter verschiedenen Bedingungen gemessenen Koeffi- zienten	28
13.4	Thermoelektrizität	29
13.4.1	Thermoelektrische Effekte in isotropen Leitern	29
13.4.2	Flußdichten in homogenen, isotropen Medien	31
13.4.3	Ableitung der thermoelektrischen Effekte	32
13.4.4	Thermoelektrische Effekte in Kristallen	32
13.4.5	Einfluß der Kristallsymmetrie	33

1 Bücher

J. F. Nye: Physical Properties of Crystals (Oxford)

W. Kleber, K. Meyer, W. Schoenborn: Einführung in die Kristallphysik (Akademieverlag)

P. Paufler: Physikalische Kristallographie

H. J. Juretschke: Crystal Physics (Benjamin)

S. Haussühl: Kristallphysik (Physik-Verlag)

2 Mathematische Grundlagen

2.1 Matrixalgebra

Es seien A und B die Matrizen

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ a_{m1} & a_{m2} & \cdots & a_{mn} \end{pmatrix} \quad \text{bzw.} \quad B = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} & \cdots & b_{1l} \\ b_{21} & b_{22} & \cdots & b_{2l} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ b_{k1} & b_{k2} & \cdots & b_{kl} \end{pmatrix}.$$

Für $C = A \pm B$ (nur definiert für $m = k$ und $n = l$) gilt:

$$c_{ij} = a_{ij} \pm b_{ij} \quad (i = 1 \dots m, j = 1 \dots n).$$

Für das Produkt $D = AB$ (nur definiert für $k = n$) gilt:

$$d_{ij} = a_{i1}b_{1j} + a_{i2}b_{2j} + \dots + a_{in}b_{nj} \quad (i = 1 \dots m, j = 1 \dots l).$$

A^{-1} , die Inverse der *quadratischen* ($m = n$) Matrix A , ist definiert durch

$$A^{-1}A = AA^{-1} = E,$$

wobei E die Einheitsmatrix mit den Komponenten $e_{ij} = \delta_{ij}$ darstellt. Es gilt

$$[a]_{ij}^{-1} = A_{ji} / \det(A)$$

wobei

$$\det(A) = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix}$$

ist, und A_{pq} die $(n-1)$ -reihige Determinante, die aus $\det(A)$ durch Streichung der p ten Reihe und der q ten Spalte gebildet wird, multipliziert mit $(-1)^{p+q}$, z.B. gilt für $n = 3$

$$A_{12} = - \begin{vmatrix} a_{21} & a_{23} \\ a_{31} & a_{33} \end{vmatrix}$$

2.2 Kristallographische Basis

Die Kanten der Elementarzelle $\{\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3\}$, mit der entsprechenden reziproken Basis $\{\mathbf{a}_1^*, \mathbf{a}_2^*, \mathbf{a}_3^*\}$, wobei gilt

$$\mathbf{a}_1^* = \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}$$

usw. Für die 7 Kristallsysteme gelten die in Tabelle 1 zusammengestellten Beziehungen (α_1 ist der Winkel zwischen \mathbf{a}_2 und \mathbf{a}_3 usw.).

Tabelle 1: Die kristallographischen Basen der 7 Kristallsysteme.

System	a_1	a_2	a_3	α_1	α_2	α_3
kubisch	a	a	a	$\pi/2$	$\pi/2$	$\pi/2$
tetragonal	a	a	c	$\pi/2$	$\pi/2$	$\pi/2$
orthorhombisch	a	b	c	$\pi/2$	$\pi/2$	$\pi/2$
trigonal	a	a	a	α	α	α
hexagonal	a	a	c	$\pi/2$	$\pi/2$	$2\pi/3$
monoklin	a	b	c	$\pi/2$	β	$\pi/2$
triklin	a	b	c	α	β	γ

2.3 Orthonormale Basis (kristallphysikalisches System)

Eine orthonormale Basis $B = \{\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3\}$ hat die Eigenschaften

$$\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j = \delta_{ij} \quad \text{mit} \quad \delta_{ij} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

und

$$\mathbf{e}_1 \cdot (\mathbf{e}_2 \times \mathbf{e}_3) = \begin{cases} 1 & \text{rechtshändig (Standard)} \\ -1 & \text{linkshändig} \end{cases}.$$

Standardwahl der Basis: s. Tabelle 2.

2.4 Tensoren

Beispiel: Leitfähigkeit

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$$

\mathbf{j} = Stromdichte (Vektor), \mathbf{E} = elektrisches Feld (Vektor), σ = elektrische Leitfähigkeit (**Tensor zweiter Stufe**). In Komponenten:

$$\begin{pmatrix} j_1 \\ j_2 \\ j_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix},$$

Tabelle 2: Orientierung der kristallographischen (\mathbf{a}_j) und kristallphysikalischen (\mathbf{e}_i) Koordinatensysteme.

Punktsymmetrie	$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$	$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$	\mathbf{e}_1	\mathbf{e}_2	\mathbf{e}_3
Triklin: $1, \bar{1}$	$a_3 = c$ $< a_1 = a$ $< a_2 = b$	$\alpha_1 = \alpha > \pi/2$ $\alpha_2 = \beta > \pi/2$ $\alpha_3 = \gamma$	$\parallel (010)$	$\perp (010)$	$\parallel [001]$
Monoklin: $2, m, 2/m$	$\mathbf{a}_3 = \mathbf{c} \parallel 2, \bar{2}$ $a_1 = a$ $< a_2 = b$	$\alpha_1 = \alpha = \pi/2$ $\alpha_2 = \beta = \pi/2$ $\alpha_3 = \gamma > \pi/2$	$\parallel [100]$	$\perp (010)$	$\parallel [001]$
Orthorhombisch: $mm2, 222, mmm$	$\mathbf{a}_3 = \mathbf{c} \parallel 2, \bar{2}$ $\mathbf{a}_1 = \mathbf{a} \parallel 2, \bar{2}$ $\mathbf{a}_2 = \mathbf{b} \parallel 2, \bar{2}$ $c < a < b$	$\alpha_1 = \alpha = \pi/2$ $\alpha_2 = \beta = \pi/2$ $\alpha_3 = \gamma = \pi/2$	$\parallel [100]$	$\parallel [010]$	$\parallel [001]$
Trigonal: $3, \bar{3}, 32, 3m, \bar{3}m.$	$\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3 \parallel 3, \bar{3}$ $\mathbf{a}_j \parallel m \text{ oder } (01\bar{1}) \parallel 2$	$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha$	$\perp (\bar{1}10)$	$\parallel (\bar{1}10)$	$\parallel [111]$
Hexagonal: $6, \bar{6}, 6/m, 622,$ $6mm, \bar{6}m2, 6/mmm$	$\mathbf{a}_3 = \mathbf{c} \parallel 6, \bar{6}$ $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2 \parallel 2, \bar{2}$	$\alpha_1 = \alpha_2 = \pi/2$ $\alpha_3 = 2\pi/3$	$\parallel [100]$	$\perp (010)$	$\parallel [001]$
Tetragonal: $4, \bar{4}, 4/m, 422,$ $4mm, 42m, 4/mmm$	$\mathbf{a}_3 = \mathbf{c} \parallel 4, \bar{4}$ $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2 \parallel 2, \bar{2}$	$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3$ $= \pi/2$	$\parallel [100]$	$\parallel [010]$	$\parallel [001]$
Kubisch: $23, m\bar{3}, 432,$ $\bar{4}3m, m\bar{3}m$	$\mathbf{a}_j \parallel 4, \bar{4}, 2, \bar{2}$ $\langle 111 \rangle \parallel 3, \bar{3}$	$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3$ $= \pi/2$	$\parallel [100]$	$\parallel [010]$	$\parallel [001]$

d.h.

$$j_k = \sum_{l=1}^3 \sigma_{kl} E_l$$

bzw. in der Kurzform

$$j_k = \sigma_{kl} E_l.$$

p (Skalar) Tensor 0. Stufe 1 Zahl
 p_k (Vektor) Tensor 1. Stufe 3 Zahlen
 p_{kl} Tensor 2. Stufe 9 Zahlen
 p_{klm} Tensor 3. Stufe 27 Zahlen
 usw.

Transformation von der Basis $B = \{\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3\}$ zur Basis $B' = \{\mathbf{e}'_1, \mathbf{e}'_2, \mathbf{e}'_3\}$:

	e_1	e_2	e_3	
e'_1	a_{11}	a_{12}	a_{13}	$a_{jk} = \text{Kosinus des Winkels zwischen } e'_j \text{ und } e_k.$
e'_2	a_{21}	a_{22}	a_{23}	
e'_3	a_{31}	a_{32}	a_{33}	

Tabelle 3 faßt die Transformationsgleichungen für Tensoren zusammen.

Tabelle 3: Transformationsgleichungen für Tensoren

Stufe	$B \rightarrow B'$	$B' \rightarrow B$
0	$t' = t$	$t = t'$
1	$t'_i = a_{ij}t_j$	$t_i = a_{ji}t'_j$
2	$t'_{ij} = a_{ik}a_{jl}t_{kl}$	$t_{ij} = a_{ki}a_{lj}t'_{kl}$
3	$t'_{ijk} = a_{il}a_{jm}a_{kn}t_{lmn}$	$t_{ijk} = a_{li}a_{mj}a_{nk}t'_{lmn}$
4	$t'_{ijkl} = a_{im}a_{jn}a_{ko}a_{lp}t_{mnop}$	$t_{ijkl} = a_{mi}a_{nj}a_{ok}a_{pl}t'_{mnop}$

Es seien (x_1, x_2, x_3) die Koordinaten eines Punktes. Aus der Tabelle folgt:

- t_i transformiert wie x_i ,
- t_{ij} transformiert wie $x_i x_j$,
- t_{ijk} transformiert wie $x_i x_j x_k$
- usw.

Für die Koeffizienten a_{ij} gilt $a_{ik}a_{jk} = a_{ki}a_{kj} = 0$ und

$$\det(a) = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = \pm 1.$$

(Bei $\det(a) = -1$ ändert sich die Händigkeit der Achsen).

2.5 Symmetrische und antisymmetrische Tensoren, Hauptachsen

Ein Tensor \mathbb{T} zweiter Stufe heißt *symmetrisch*, wenn $t_{jk} = t_{kj}$ ist, und *antisymmetrisch* für $t_{jk} = -t_{kj}$. Ein beliebiger Tensor \mathbb{T} läßt sich als Summe eines symmetrischen $\mathbb{T}^{(s)}$ und eines antisymmetrischen Tensors $\mathbb{T}^{(a)}$ darstellen: $\mathbb{T} = \mathbb{T}^{(s)} + \mathbb{T}^{(a)}$, mit $t_{ij}^{(s)} = \frac{1}{2}(t_{ij} + t_{ji})$ und $t_{ij}^{(a)} = \frac{1}{2}(t_{ij} - t_{ji})$.

Ein symmetrischer (antisymmetrischer) Tensor ist auch nach einer Koordinatentransformation symmetrisch (antisymmetrisch). (Beweis einfach). Eine *Hauptachse* ist eine Richtung, in der der Vektor \mathbf{b} , auf den der Tensor wirkt, nicht rotiert, d.h. es gilt $\mathbb{T}\mathbf{b} = \lambda\mathbf{b}$. Für einen *symmetrischen* Tensor 2. Stufe kann man immer mindestens 3 Hauptachsen finden. Beweis: In Komponenten gilt für eine Hauptachse

$$\begin{aligned} (t_{11} - \lambda)p_1 + t_{12}p_2 + t_{13}p_3 &= 0 \\ t_{12}p_1 + (t_{22} - \lambda)p_2 + t_{23}p_3 &= 0 \\ t_{13}p_1 + t_{23}p_2 + (t_{33} - \lambda)p_3 &= 0 \end{aligned}$$

Bei homogenen Gleichungen muß die Determinante verschwinden:

$$\begin{vmatrix} t_{11} - \lambda & t_{12} & t_{13} \\ t_{12} & t_{22} - \lambda & t_{23} \\ t_{13} & t_{23} & t_{33} - \lambda \end{vmatrix} = 0.$$

Dies ist eine kubische Gleichung für λ , die bei reellen Koeffizienten immer mindestens eine reelle Lösung hat. Wählen wir diese Achse als \mathbf{e}_3 , erhalten wir nach der Transformation den symmetrischen Tensor

$$\mathbf{T}' = \begin{pmatrix} t'_{11} - \lambda & t'_{12} & 0 \\ t'_{12} & t'_{22} - \lambda & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix}.$$

Die anderen beiden Lösungen ergeben sich aus der Gleichung

$$\begin{vmatrix} t'_{11} - \lambda & t'_{12} \\ t'_{12} & t'_{22} - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

zu

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2} \left[(t'_{11} + t'_{22}) \pm \sqrt{(t'_{11} - t'_{22})^2 + (2t'_{12})^2} \right]$$

und sind ebenfalls reell.

Zwei Hauptachsen $\mathbf{b}^{(1)}$, $\mathbf{b}^{(2)}$ mit *unterschiedlichen* Hauptwerten λ_1, λ_2 sind orthogonal. Beweis: Aus

$$\begin{aligned} t_{ij} \mathbf{b}_j^{(1)} &= \lambda_1 \mathbf{b}_i^{(1)} \\ t_{ji} \mathbf{b}_i^{(2)} &= \lambda_2 \mathbf{b}_j^{(2)} \end{aligned}$$

folgt

$$\begin{aligned} b_i^{(2)} t_{ij} b_j^{(1)} &= b_i^{(2)} \lambda_1 b_i^{(1)} = \lambda_1 \mathbf{b}^{(1)} \cdot \mathbf{b}^{(2)}, \\ b_j^{(1)} t_{ji} b_i^{(2)} &= b_j^{(1)} \lambda_2 b_j^{(2)} = \lambda_2 \mathbf{b}^{(1)} \cdot \mathbf{b}^{(2)}. \end{aligned}$$

Aufgrund der Symmetrie von t_{ij} sind die linken Seiten gleich und es gilt $(\lambda_1 - \lambda_2) \mathbf{b}^{(1)} \cdot \mathbf{b}^{(2)} = 0$. Ist $\lambda_1 \neq \lambda_2$ stehen $\mathbf{b}^{(1)}$ und $\mathbf{b}^{(2)}$ senkrecht aufeinander, sonst ist jede lineare Kombination von $\mathbf{b}^{(1)}$ und $\mathbf{b}^{(2)}$ eine mögliche Wahl der Hauptachse.

2.6 Vektorprodukt

Definition: Das Vektorprodukt der Vektoren \mathbf{p} und \mathbf{q} ist der antisymmetrische Tensor 2. Stufe

$$V_{ij} = -p_i q_j + p_j q_i$$

oder

$$\mathbf{V} = \begin{pmatrix} 0 & -r_3 & r_2 \\ r_3 & 0 & -r_1 \\ -r_2 & r_1 & 0 \end{pmatrix}.$$

mit

$$r_1 = p_2q_3 - p_3q_2, \quad r_2 = p_3q_1 - p_1q_3, \quad r_3 = p_1q_2 - p_2q_3.$$

r_i kann als Vektor betrachtet werden. Die Transformationsgleichungen für p_i, q_i einerseits (s. oben) und r_i andererseits sind jedoch unterschiedlich. Es gilt nämlich

$$r'_i = \det(a)a_{ij}r_j.$$

Vektoren, die wie r_i transformieren, heißen *axiale* Vektoren, und die, die wie p_i, q_i transformieren, *polare* Vektoren.

Polare Vektoren Ortsvektor, Geschwindigkeit, Beschleunigung, Kraft, elektrisches Feld, Polarisierung ...

Axiale Vektoren Drehgeschwindigkeit, Drehimpuls, Rotation des elektrischen Feldes...

2.7 Tensorflächen

Eine allgemeine Fläche zweiter Ordnung läßt sich schreiben als

$$s_{11}x_1^2 + s_{22}x_2^2 + s_{33}x_3^2 + 2(s_{12}x_1x_2 + s_{23}x_2x_3 + s_{31}x_3x_1) = 1.$$

oder kurz

$$s_{ij}x_ix_j = 1$$

mit $s_{ij} = s_{ji}$. Transformation zur Basis $\{\mathbf{e}'_1, \mathbf{e}'_2, \mathbf{e}'_3\}$ ergibt

$$s_{ij}a_{ki}a_{lj}x'_kx'_l = s'_{kl}x'_kx'_l = 1$$

mit

$$s'_{kl} = a_{ki}a_{lj}s_{ij}.$$

Die Koeffizienten s_{ij} bilden einen symmetrischen Tensor zweiter Stufe. Die Fläche ist eine geometrische Darstellung des Tensors.

Wenn wir die *Hauptachsen* als Koordinatenachsen verwenden, hat **S** die Form

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} s_1 & 0 & 0 \\ 0 & s_2 & 0 \\ 0 & 0 & s_3 \end{pmatrix}$$

Sind s_1, s_2 und s_3 alle positiv, ist die Fläche ein Ellipsoid mit den Halbachsenlängen $\sqrt{1/s_1}, \sqrt{1/s_2}, \sqrt{1/s_3}$.

In der Hauptachsendarstellung vereinfacht sich die Tensorbeziehung $p_i = t_{ij}q_j$ zu

$$p_1 = t_1q_1, \quad p_2 = t_2q_2, \quad p_3 = t_3q_3.$$

2.8 Einfluß der Kristallsymmetrie

S sei ein symmetrischer Tensor mit den Hauptwerten s_1, s_2, s_3 .

Das **kubische** System hat mindestens 4 dreizählige Achsen. Die Tensorfläche kann daher nur eine Kugel sein, d.h. alle kubischen Kristalle sind für solche Eigenschaften *isotrop*. Es gilt $s_1 = s_2 = s_3$ in jedem Koordinatensystem.

Das **trigonale**, das **tetragonale** und das **hexagonale** System haben jeweils eine Achse (3-, 4- bzw. 6-zählig), die nur ein Rotationsellipsoid zuläßt. Wenn die Rotationsachse als die dritte Hauptachse gewählt wird, gilt $s_1 = s_2 \neq s_3$.

Bei allen anderen Systemen sind die drei Hauptwerte verschieden ($s_1 \neq s_2 \neq s_3$).

Das **orthorhombische** System besitzt drei senkrecht aufeinander stehende zweizählige Achsen. Diese sind die Hauptachsen.

Das **monokline** System hat eine zweizählige Achse, die parallel zu einer Hauptachse (2) ist. Die beiden anderen müssen in der dazu senkrechten Ebene liegen, habe aber sonst keine besondere Orientierung relativ zu den Kristallachsen.

Das **trikline** System hat höchstens ein Inversionszentrum ($\bar{1}$). Die Hauptachsen haben keine spezielle Orientierung.

Tabelle 4 zeigt die Anzahl der Zahlenwerte, die angegeben werden müssen, um eine Eigenschaft, die durch einen symmetrischen Tensor zweiter Stufe dargestellt wird, zu spezifizieren.

Tabelle 4: Anzahl der Zahlenwerte, die abhängig vom Kristallsystem benötigt werden, um einen symmetrischen Tensor zweiter Stufe zu spezifizieren.

System	Anzahl
kubisch	1
tetragonal	2
orthorhombisch	3
hexagonal	2
trigonal	2
monoklin	4
triklin	6

3 Magnetische Eigenschaften

Zwischen den Feldern B und H und der Magnetisierung I besteht die Beziehung

$$B = \mu_o(H + I)$$

mit

$$I = \chi H.$$

Die Suszeptibilität ist ein Tensor. In Komponenten gilt:

$$I_i = \chi_{ij} H_j$$

und

$$\begin{aligned} B_i &= \mu_o(H_i + I_i) \\ &= \mu_o(\delta_{ij} + \chi_{ij})H_j \\ &= \mu_o\mu_{ij}H_j \end{aligned}$$

mit

$$\mu_{ij} = \delta_{ij} + \chi_{ij},$$

oder ausführlich

$$\begin{pmatrix} \mu_{11} & \mu_{12} & \mu_{13} \\ \mu_{21} & \mu_{22} & \mu_{23} \\ \mu_{31} & \mu_{32} & \mu_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 + \chi_{11} & \chi_{12} & \chi_{13} \\ \chi_{21} & 1 + \chi_{22} & \chi_{23} \\ \chi_{31} & \chi_{32} & 1 + \chi_{33} \end{pmatrix}.$$

Die Änderung der **Energiedichte** W ist

$$dW = \mathbf{H} \cdot d\mathbf{B} = H_i dB_i = \mu_o\mu_{ij} H_i dH_j.$$

Damit gilt

$$\frac{\partial W}{\partial H_j} = \mu_o\mu_{ij} H_i$$

und

$$\frac{\partial^2 W}{\partial H_i \partial H_j} = \mu_o\mu_{ij}.$$

Ähnlich folgt

$$\frac{\partial^2 W}{\partial H_j \partial H_i} = \mu_o\mu_{ji}.$$

Für die Funktion W gilt aber (Satz von Schwarz):

$$\frac{\partial^2 W}{\partial H_i \partial H_j} = \frac{\partial^2 W}{\partial H_j \partial H_i}$$

und damit

$$\mu_{ij} = \mu_{ji}.$$

Die Tensoren μ und χ sind also *symmetrisch*.

4 Elektrostatische Eigenschaften

4.1 Grundlagen

Grundgleichungen:

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= \epsilon_0 \chi \mathbf{E} \\ \mathbf{D} &= \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon_0 \epsilon \mathbf{E} \\ \epsilon &= 1 + \chi \end{aligned}$$

bzw. in Tensorschreibweise:

$$\begin{aligned} P_i &= \epsilon_0 \chi_{ij} E_j \\ D_i &= \epsilon_0 E_i + P_i = \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_j \\ \epsilon_{ij} &= \delta_{ij} + \chi_{ij} \end{aligned}$$

Plattenkondensator: Plattenabstand d , Spannung V .

(a) Ohne Dielektrikum: Ladungsdichte $= \sigma'$, Feld: $E' = \sigma'/\epsilon_0 = V/d$.

(b) Mit Kristall: Ladungsdichte $= \sigma$, Feld: $E = \sigma/\epsilon_0 = V/d = E'$.

Da die Tangentialkomponente des Vektors \mathbf{E} stetig ist, sind alle E-Feldvektoren senkrecht zu den Platten. Es seien \mathbf{E}'' bzw. \mathbf{D}'' die Feldvektoren in der Lücke zwischen den Platten und dem Kristall. Es gilt $E'' = \sigma/\epsilon_0$ und daher $D'' = \sigma$. Im Kristall ist \mathbf{D} im allgemeinen nicht parallel zu \mathbf{E} . Die Komponente von \mathbf{D} parallel zu \mathbf{E} (D^{\parallel}) muß jedoch gleich D'' sein (Kontinuitätsbedingungen für \mathbf{D}). Daher folgt für die Kapazitätsänderung:

$$\frac{C}{C'} = \frac{\sigma}{\sigma'} = \frac{D^{\parallel}}{\epsilon_0 E'}$$

D^{\parallel} ist die Projektion von \mathbf{D} auf \mathbf{E} , d.h. $\mathbf{D} \cdot \mathbf{E}/E$. Es sei (l_1, l_2, l_3) der Einheitsvektor parallel zu \mathbf{E} . Dann folgt:

$$D^{\parallel} = \epsilon_0 (\epsilon_1 l_1^2 + \epsilon_2 l_2^2 + \epsilon_3 l_3^2) E = \epsilon_0 \epsilon_e E,$$

wobei

$$\epsilon_e = \epsilon_1 l_1^2 + \epsilon_2 l_2^2 + \epsilon_3 l_3^2$$

die effektive Dielektrizitätskonstante in Richtung des Feldes darstellt. Die Kapazitätsmessung bestimmt ϵ_e :

$$\frac{C}{C'} = \epsilon_e.$$

Geometrische Interpretation: Die Gleichung für die Tensorfläche ist

$$\epsilon_1 x_1^2 + \epsilon_2 x_2^2 + \epsilon_3 x_3^2 = 1.$$

Es sei r der Radius der Fläche in Richtung des E-Feldes. Dann gilt für den entsprechenden Punkt auf der Fläche: $x_i = r l_i$. Einsetzen in die Gleichung für die Tensorfläche ergibt:

$$r^2 (\epsilon_1 l_1^2 + \epsilon_2 l_2^2 + \epsilon_3 l_3^2) = r^2 \epsilon_e = 1.$$

Mit der Meßmethode bestimmen wir den Radius der Tensorfläche in der gewählten Richtung.

4.2 Elektrostatische Felder im Kristall

In Vektorschreibweise lauten die Maxwellgleichungen (mit ρ = Ladungsdichte und \mathbf{j} = Stromdichte):

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \mathbf{D} &= \rho \\ \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0 \\ \nabla \times \mathbf{E} &= -\dot{\mathbf{B}} \\ \nabla \times \mathbf{H} &= \mathbf{j} + \dot{\mathbf{D}}.\end{aligned}$$

In Komponentenschreibweise lautet die erste Gleichung:

$$\frac{\partial D_i}{\partial x_i} = \rho,$$

oder mit $D_i = \epsilon_o \epsilon_{ij} E_j$

$$\epsilon_o \epsilon_{ij} \frac{\partial E_j}{\partial x_i} = \rho.$$

Im statischen Fall ist $\nabla \times \mathbf{E} = 0$, und \mathbf{E} läßt sich als Gradient eines skalaren Potentials darstellen:

$$E_j = -\frac{\partial \phi}{\partial x_j},$$

und damit gilt

$$\epsilon_o \epsilon_{ij} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_i \partial x_j} = -\rho.$$

In der Hauptachsendarstellung vereinfacht sich dies zu

$$\epsilon_i \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_i \partial x_i} = -\frac{\rho}{\epsilon_o}.$$

Schließlich erhalten wir mit der Substitution $x_i = \epsilon_i^{1/2} X_i$ (keine Summation) die bekannte Poisson-Gleichung

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial X_1 \partial X_1} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial X_2 \partial X_2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial X_3 \partial X_3} = -\frac{\rho}{\epsilon_o}.$$

5 Pyroelektrizität

Änderung der Polarisierung durch eine Temperaturänderung:

$$\Delta P_i = p_i \Delta T.$$

p : Eigenschaft als Vektor.

Voraussetzung für das Auftreten der Pyroelektrizität: mindestens eine gegenüber allen Symmetrioperationen der Gruppe invariante Richtung (einzigartige Richtung). In Tabelle 5 sind die Punktgruppen aufgelistet, bei denen Pyroelektrizität möglich ist.

Tabelle 5: Punktgruppen, in denen Pyroelektrizität vorkommen kann, mit Angabe der möglichen Richtungen des Polarisationsvektors \mathbf{p}

System	Punktgruppe	\mathbf{p}
triklin	1	(p_1, p_2, p_3)
monoklin	2	$(0, p, 0)$
	m	$(p_1, 0, p_3)$
orthorhombisch	$mm2$	$(0, 0, p)$
tetragonal	$4, 4mm$	$(0, 0, p)$
trigonal	$\bar{3}, 3m$	$(0, 0, p)$
hexagonal	$\bar{6}, 6mm$	$(0, 0, p)$

6 Mechanische Spannung

Spannung = Kraft/Fläche. Spannungstensor:

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix}.$$

Interpretation: σ_{ij} ist die i -Komponente der Spannung, die auf eine Fläche wirkt, die senkrecht zu x_j steht. Die Kraft δf , die auf ein beliebiges Flächenelement δA wirkt, ist durch

$$\delta f_i = \sigma_{ij} \delta A_j$$

gegeben. Gleichgewicht: $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ (symmetrischer Tensor). Hauptachsendarstellung:

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_1 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_2 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_3 \end{pmatrix}.$$

Spezialfälle:

Einachsige Spannung:

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Zweiachsige Spannung:

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_1 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Hydrostatischer Druck P :

$$\sigma = \begin{pmatrix} -P & 0 & 0 \\ 0 & -P & 0 \\ 0 & 0 & -P \end{pmatrix}.$$

Reine Scherspannung:

$$\sigma = \begin{pmatrix} -\sigma & 0 & 0 \\ 0 & \sigma & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \xrightarrow{\text{Rot. } 45^\circ \text{ um } 3} \begin{pmatrix} 0 & \sigma & 0 \\ \sigma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Die Spannung ist ein *Feldtensor*.

7 Verformung

Verformung in einer Dimension: $P(x)$, $Q(x + \delta x)$, Verrückung $u(x)$:

$$\begin{aligned} P = (x) &\longrightarrow P' = (x + u) \\ Q = (x + \delta x) &\longrightarrow Q' = (x + \delta x + u + \delta u) \end{aligned}$$

Die *Deformation* $e(x)$ an der Stelle x ist definiert als der Grenzwert der relativen Längenänderung für $\delta x \rightarrow 0$:

$$e = \lim_{\delta x \rightarrow 0} \frac{P'Q' - PQ}{PQ} = \frac{du}{dx}.$$

Verformung in zwei Dimensionen: Betrachten wir das durch die Punkte $P = (x_1, x_2)$, $Q_1 = (x_1 + \delta x_1, x_2)$ und $Q_2 = (x_1, x_2 + \delta x_2)$ definierte Rechteck. Abkürzung:

$$e_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j}.$$

Die Wirkung der Deformation ist:

$$\begin{aligned} P = (x_1, x_2) &\longrightarrow P' = (x_1 + u_1, x_2 + u_2) \\ Q_1 = (x_1 + \delta x_1, x_2) &\longrightarrow Q'_1 = (x_1 + \delta x_1 + u_1 + e_{11}\delta x_1, x_2 + u_2 + e_{21}\delta x_1) \\ Q_2 = (x_1, x_2 + \delta x_2) &\longrightarrow Q'_2 = (x_1 + u_1 + e_{12}\delta x_2, x_2 + \delta x_2 + u_2 + e_{22}\delta x_2) \end{aligned}$$

Um die Verformung besser sehen zu können, verschieben wir P und P' auf den Ursprung des Koordinatensystems. Die Verschiebungen von Q_1 und Q_2 relativ zum Punkt P bzw. P' sind dann:

$$\begin{aligned} Q_1 = (\delta x_1, 0) &\longrightarrow Q'_1 = \delta x_1(1 + e_{11}, e_{21}) \\ Q_2 = (0, \delta x_2) &\longrightarrow Q'_2 = \delta x_2(e_{12}, 1 + e_{22}). \end{aligned}$$

Damit erhalten wir eine einfache geometrische Deutung der vier Parameter e_{ij} :

e_{ij} ist die Verschiebung von Q_j parallel zu x_i , bezogen auf x_j .

Die Deformation eines beliebigen Vektors \mathbf{x} zum Vektor \mathbf{x}' ist durch:

$$x'_i = e_{ij}x_j$$

gegeben.

Die obige Behandlung eliminiert eine starre Verschiebung des Festkörpers, jedoch nicht eine lokale Rotation. Eine Rotation um einen *kleinen* Winkel α wird durch den *antisymmetrischen* Tensor

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} 0 & -\alpha \\ \alpha & 0 \end{pmatrix}$$

dargestellt. Die *Verzerrung* definiert man daher als der *symmetrische* Teil von e_{ij} :

$$\text{Verzerrung: } \epsilon_{ij} = \frac{1}{2}(e_{ij} + e_{ji}) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$$

$$\text{Rotation: } r_{ij} = \frac{1}{2}(e_{ij} - e_{ji}) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$$

Deformation in 3 Dimensionen: die obigen Gleichungen für den Verzerrungs- und Rotationstensor gelten in gleicher Form für 3 Dimensionen ($i, j = 1, 2, 3$).

8 Thermische Ausdehnung

Verformung proportional zur Temperaturänderung

$$\epsilon_{ij} = \alpha_{ij} \delta T.$$

Die α_{ij} sind die thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Sie bilden einen symmetrischen Tensor zweiter Stufe. Bezogen auf die Hauptachsen ist dies ein Diagonaltensor mit den Hauptwerten α_i .

Beispiel: Änderung der Netzebenenabstände in einem orthorhombischen Kristall. Die Formel für den Abstand der Netzebenen ($h_1 h_2 h_3$) ist

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h_i^2}{a_i^2}.$$

Bei Änderung der Gitterparameter wegen einer Temperaturänderung ist die relative Änderung von d durch

$$\frac{\delta d}{d} = d^2 \frac{h_i^2 \delta a_i}{a_i^3} = d^2 \alpha_i \frac{h_i^2}{a_i^2} \delta T$$

gegeben.

9 Piezoelektrizität

9.1 Direkte Piezoelektrizität

Eine mechanische Spannung erzeugt eine Polarisierung:

$$P_i = d_{ijk} \sigma_{jk}.$$

Der *piezoelektrische Tensor* d ist ein Tensor *dritter* Stufe. Aufgrund der Symmetrie des Tensors σ erscheinen die Koeffizienten d_{ijk} mit $j \neq k$ nur in Termen der Form $(d_{ijk} + d_{ikj})\sigma_{jk}$. Es ist deshalb nicht möglich, d_{ijk} und d_{ikj} getrennt zu messen, sondern nur die Summe $d_{ijk} + d_{ikj}$. Es wird daher $d_{ijk} = d_{ikj}$ gesetzt. Dies reduziert die Anzahl der Parameter von 27 auf 18.

Matrix-Schreibweise: Um die Anzahl der Indizes auf 2 zu reduzieren, wird folgende Substitution gemacht:

$$d_{ik} = d_{ikk} \quad (k = 1, 2, 3)$$

$$d_{i4} = 2d_{i23} \quad d_{i5} = 2d_{i13} \quad d_{i6} = 2d_{i12}.$$

Schema:

11	22	33	23, 32	31, 13	12, 21
1	2	3	4	5	6

Anwendung auf σ ergibt

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{pmatrix}$$

Es gilt dann die vereinfachte Matrixgleichung:

$$P_i = d_{ij}\sigma_j.$$

Die **Maßeinheiten** von d_{ij} sind C/N = m/V.

9.2 Inverse Piezoelektrizität

Ein elektrisches Feld verursacht eine Verformung:

$$\epsilon_{jk} = d'_{ijk}E_i.$$

Es gilt aber $d'_{ijk} = d_{ijk}$ (Beweis: Thermodynamik) und damit

$$\epsilon_{jk} = d_{ijk}E_i.$$

Mit der Substitution

$$\begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{32} & \epsilon_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & \frac{1}{2}\epsilon_6 & \frac{1}{2}\epsilon_5 \\ \frac{1}{2}\epsilon_6 & \epsilon_2 & \frac{1}{2}\epsilon_4 \\ \frac{1}{2}\epsilon_5 & \frac{1}{2}\epsilon_4 & \epsilon_3 \end{pmatrix}$$

läßt sich der inverse piezoelektrische Effekt ebenfalls in Matrizenform schreiben

$$\epsilon_j = d_{ij}E_i.$$

9.3 Einfluß der Kristallsymmetrie auf den piezoelektrischen Tensor

Eine Symmetrieoperation ist eine Koordinatentransformation, die die Werte der Koeffizienten d_{ijk} nicht verändern darf. Die d_{ijk} transformieren wie $x_i x_j x_k$. Viele Symmetrieoperationen vertauschen einfach die Koordinatenachsen. In diesen Fällen ist es meistens einfach, die Symmetrien der d_{ijk} durch direkte Inspektion zu bestimmen.

Beispiel: Inversion Die Inversion bewirkt die Vertauschung

$$1 \rightarrow -1, \quad 2 \rightarrow -2, \quad 3 \rightarrow -3$$

und damit

$$x_i x_j x_k \rightarrow -x_i x_j x_k$$

sowie

$$d_{ijk} \rightarrow -d_{ijk}.$$

Die Symmetrie verlangt aber $d_{ijk} \rightarrow d_{ijk}$. Dies ist nur möglich, wenn alle Koeffizienten 0 sind. Zentrosymmetrische Kristalle zeigen daher keinen piezoelektrischen Effekt.

Beispiel: Punktgruppe 2 Mit der zweizähligen Achse parallel zu x_3 erhalten wir die Transformationen

$$1 \rightarrow -1, \quad 2 \rightarrow -2, \quad 3 \rightarrow 3.$$

Wir betrachten die 18 Koeffizienten der *Matrix*: Ändert sich das Vorzeichen, muß der Wert 0 sein:

ij	klm	±	ij	klm	±	ij	klm	±	ij	klm	±	ij	klm	±	ij	klm	±
11	111	-	12	122	-	13	133	-	14	123	+	15	113	+	16	112	-
21	211	-	22	222	-	23	233	-	24	223	+	25	213	+	26	212	-
31	311	+	32	322	+	33	333	+	34	323	-	35	313	-	36	312	+

Die Matrix hat daher die Form:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & d_{25} & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & d_{36} \end{pmatrix}$$

Beispiel: Punktgruppe $\bar{4}$ Eine vierzählige Inversionsachse parallel zu x_3 enthält eine zweizählige Achse. Deshalb sind nur die 8 Elemente verschieden von 0, die auch in der Klasse 2 vorkommen. Die Achse $\bar{4}$ bewirkt zusätzlich die Vertauschungen

$$1 \rightarrow -2, \quad 2 \rightarrow 1, \quad 3 \rightarrow -3.$$

Dies beeinflusst die nicht verschwindenden Koeffizienten wie folgt:

$$\begin{aligned} 14 &= 123 \rightarrow 213 = 25 \\ 15 &= 113 \rightarrow -223 = -24 \\ 31 &= 311 \rightarrow -322 = -32 \\ 33 &= 333 \rightarrow -333 = -33 \text{ (Null)} \\ 36 &= 312 \rightarrow 321 = 312 = 36 \end{aligned}$$

Die Matrix hat in diesem Fall folgende Gestalt:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -d_{15} & d_{14} & 0 \\ d_{31} & -d_{31} & 0 & 0 & 0 & d_{36} \end{pmatrix}$$

(4 unabhängige Koeffizienten).

Auf diese Weise können wir die Einschränkungen für fast alle Punktgruppen ableiten. Ausnahmen: die trigonalen und hexagonalen Klassen (drei- bzw. sechszählige Achse parallel zu x_3). In diesen Fällen führen etwas kompliziertere Rechnungen zu folgenden Beziehungen:

- $3 \parallel x_3$: $d_{111} = -d_{122} = -d_{212}$; $d_{222} = -d_{112} = -d_{211}$.
- $6 \parallel x_3$: $d_{111} = d_{112} = d_{122} = d_{211} = d_{212} = d_{222} = 0$
- Für beide: $d_{113} = d_{223}$, $d_{123} = -d_{213}$, $d_{311} = d_{322}$, $d_{133} = d_{233} = d_{312} = d_{313} = d_{323} = 0$

Beispiel: Quarz, Klasse 32. Die Moduli in C/N sind

$$\begin{pmatrix} -2,3 & 2,3 & 0 & -0,67 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0,67 & 4,6 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot 10^{-12}$$

10 Elastische Verformung

10.1 Das Hookesche Gesetz:

Die Dehnung ist proportional zur Spannung:

$$\epsilon_{ij} = s_{ijkl} \sigma_{kl}.$$

Der Tensor 4. Stufe s_{ijkl} ist der *Tensor der elastischen Modulen*. Die Umkehrung dieser Gleichung ist

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl} \epsilon_{kl},$$

wobei die c_{ijkl} die *elastischen Konstanten* heißen. (Modul = Nachgiebigkeit, elastische Konstante = Steifheit).

Tensoren 4. Stufe im dreidimensionalen Raum haben $3^4 = 81$ Komponenten, wovon allerdings nur 21 (im Falle niedrigster Symmetrie) unabhängig sind. Begründung:

1. Betrachten wir den speziellen Fall einer Schubspannung um x_3 ($\sigma_{12} = \sigma_{21} \neq 0$, alle anderen = 0). Für ϵ_{ij} gilt

$$\epsilon_{ij} = s_{ij12} \sigma_{12} + s_{ij21} \sigma_{21} = (s_{ij12} + s_{ij21}) \sigma_{12}.$$

Allgemein gilt, daß nicht s_{ijkl} und s_{ijlk} getrennt, sondern nur $(s_{ijkl} + s_{ijlk})$ gemessen werden kann. Daher setzen wir immer

$$s_{ijkl} = s_{ijlk}.$$

2. Betrachten wir den speziellen Fall einer einachsigen Spannung parallel zu x_3 (nur $\sigma_{33} \neq 0$). Für ϵ_{ij} und ϵ_{ji} gilt

$$\epsilon_{ij} = s_{ij33} \sigma_{33} \quad \text{und} \quad \epsilon_{ji} = s_{ji33} \sigma_{33}.$$

Es ist aber $\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}$. Damit gilt allgemein

$$s_{ijkl} = s_{jikl}.$$

3. Energiebetrachtung. Die Arbeit, die geleistet werden muß, um den Dehnungszustand zu ändern, ist

$$dW = \sigma_{ij} d\epsilon_{ij} = \sigma_{ij} s_{ijkl} d\sigma_{kl}.$$

Bei einer adiabatischen Änderung ist dies die Änderung der inneren Energie U . Daher gilt

$$\frac{\partial U}{\partial \sigma_{kl}} = \sigma_{ij} s_{ijkl}$$

und

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \sigma_{ij} \partial \sigma_{kl}} = s_{ijkl}.$$

Da U eine Zustandsgröße ist, muß das Ergebnis unabhängig von der Reihenfolge der Differentiation sein. Es gilt daher

$$s_{ijkl} = s_{klij}.$$

Analog kann man die gleichen Beziehungen für die c_{ijkl} ableiten.

10.2 Matrixdarstellung:

Aus den Bedingungen 1 und 2 folgt, daß wir bei s_{ijkl} und c_{ijkl} die Indizes ij bzw. kl jeweils zu einem Index zusammenfassen und die elastischen Parameter als 6×6 -Matrizen darstellen können. Aufgrund der dritten Bedingung sind diese Matrizen symmetrisch. Man schreibt sie daher üblicherweise in folgender Form:

$$\begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & s_{14} & s_{15} & s_{16} \\ & s_{22} & s_{23} & s_{24} & s_{25} & s_{26} \\ & & s_{33} & s_{34} & s_{35} & s_{36} \\ & & & s_{44} & s_{45} & s_{46} \\ & & & & s_{55} & s_{56} \\ & & & & & s_{66} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s_{1111} & s_{1122} & s_{1133} & 2s_{1123} & 2s_{1113} & 2s_{1112} \\ & s_{2222} & s_{2233} & 2s_{2223} & 2s_{2213} & 2s_{2212} \\ & & s_{3333} & 2s_{3323} & 2s_{3313} & 2s_{3312} \\ & & & 4s_{2323} & 4s_{2313} & 4s_{2312} \\ & & & & 4s_{1313} & 4s_{1312} \\ & & & & & 4s_{1212} \end{pmatrix}$$

bzw.

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ & & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ & & & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ & & & & c_{55} & c_{56} \\ & & & & & c_{66} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{1111} & c_{1122} & c_{1133} & c_{1123} & c_{1113} & c_{1112} \\ & c_{2222} & c_{2233} & c_{2223} & c_{2213} & c_{2212} \\ & & c_{3333} & c_{3323} & c_{3313} & c_{3312} \\ & & & c_{2323} & c_{2313} & c_{2312} \\ & & & & c_{1313} & c_{1312} \\ & & & & & c_{1212} \end{pmatrix}$$

Die Faktoren 2 und 4 in der Definition der s -Matrix sorgen dafür, daß bei den früher gegebenen Definitionen der σ - und ϵ -Matrizen folgende Gleichungen gelten:

$$\epsilon_i = s_{ij} \sigma_j$$

und

$$\sigma_i = c_{ij}\epsilon_j.$$

Es folgt auch, daß $c = s^{-1}$ ist.

10.3 Einfluß der Kristallsymmetrie:

Anwendung der gleichen Verfahren wie bei der Piezoelektrizität (s. Tabelle). Interessant ist der Vergleich zwischen kubisch (drei unabhängige Parameter) und isotrop (zwei unabhängige Parameter). Kubische Kristalle sind in ihren elastischen Eigenschaften *nicht isotrop*.

10.4 Elastische Wellen in Kristallen

Die Bewegungsgleichung bei inhomogener Spannungsverteilung ist

$$\rho\ddot{u}_i = \frac{\partial\sigma_{ij}}{\partial x_j}.$$

Mit

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl}\epsilon_{kl} = \frac{1}{2}c_{ijkl}\left(\frac{\partial u_l}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_l}\right) = c_{ijkl}\frac{\partial u_l}{\partial x_k}$$

folgt

$$\rho\ddot{u}_i = c_{ijkl}\frac{\partial^2 u_l}{\partial x_j \partial x_k}.$$

Wir suchen eine Lösung in Form einer polarisierten ebenen Welle

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{u}^\circ \exp[i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)],$$

(\mathbf{k} = Wellenvektor, ω = Frequenz). Unter Berücksichtigung der Eigenschaften

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = -i\omega \mathbf{u} \quad \text{und} \quad \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial x_j} = ik_j \mathbf{u}$$

erhalten wir nach Einsetzen in die Wellengleichung

$$\rho\omega^2 \mathbf{u}_i^\circ = c_{ijkl}k_j k_k \mathbf{u}_l^\circ.$$

Dieses homogene, lineare Gleichungssystem für die Komponenten des Vektors \mathbf{u}° hat nur dann Lösungen, wenn die Determinantengleichung

$$\begin{vmatrix} A_{11} - \rho\omega^2 & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} - \rho\omega^2 & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} - \rho\omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

mit

$$A_{il} = c_{ijkl}k_j k_k$$

erfüllt wird (Eigenwertproblem). Aufgrund der Beziehung $c_{ijkl} = c_{klij}$ ist A symmetrisch. Es gibt also immer drei Lösungen, und die drei Lösungen für \mathbf{u}° (Polarisationsrichtungen) stehen senkrecht aufeinander. Zu jeder Polarisationsrichtung gehört ein bestimmter Wert für die Frequenz ω und daher für die Geschwindigkeit $v = \omega/k$.

Beispiel: Wellen in einem kubischen Kristall, $\mathbf{k} \parallel [110]$. Mit $k_1 = k_2 = k/\sqrt{2}$, $k_3 = 0$ folgt

$$A_{il} = \frac{k^2}{2}(c_{i11l} + c_{i12l} + c_{i21l} + c_{i22l}),$$

Nach Berücksichtigung der Symmetrie erhalten wir schließlich für die Determinantengleichung

$$\begin{vmatrix} \alpha - 2\rho v^2 & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - 2\rho v^2 & 0 \\ 0 & 0 & \gamma - 2\rho v^2 \end{vmatrix} = 0,$$

mit

$$\alpha = c_{11} + c_{44}, \beta = c_{12} + c_{44}, \gamma = 2c_{44}.$$

Die Lösungen sind

$$2\rho v^2 = \begin{cases} \gamma & (1) \\ \alpha - \beta & (2) \\ \alpha + \beta & (3) \end{cases}$$

Die Lösungen für \mathbf{u}° sind:

Lösung (1):

$$\begin{aligned} (\alpha - \gamma)u_1^\circ + \beta u_2^\circ &= 0 \\ \beta u_1^\circ + (\alpha - \gamma)u_2^\circ &= 0. \end{aligned}$$

Dies hat nur die Lösung $u_1^\circ = u_2^\circ = 0$, d.h. es handelt sich um eine in [001]-Richtung linear polarisierte Transversalwelle. Die Geschwindigkeit ist

$$v_1 = \sqrt{\frac{c_{44}}{\rho}}.$$

Lösung (2):

$$\beta u_1^\circ + \beta u_2^\circ = 0,$$

d.h. $u_1^\circ = -u_2^\circ$. Es handelt sich um eine in $[1\bar{1}0]$ -Richtung linear polarisierte Transversalwelle. Die Geschwindigkeit ist

$$v_2 = \sqrt{\frac{c_{11} - c_{12}}{2\rho}}.$$

Lösung (3):

$$-\beta u_1^\circ + \beta u_2^\circ = 0,$$

d.h. $u_1^\circ = u_2^\circ$. Es handelt sich um eine in [110]-Richtung linear polarisierte Longitudinalwelle. Die Geschwindigkeit ist

$$v_3 = \sqrt{\frac{c_{11} + c_{12} + 2c_{44}}{2\rho}}.$$

11 Transporteigenschaften

11.1 Thermische Leitfähigkeit

Ein Temperaturgradient $\text{grad}T$ verursacht eine Wärmeflußdichte \mathbf{h} (W m^{-2}):

$$h_i = -k_{ij} \frac{\partial T}{\partial x_j}.$$

Die Koeffizienten k_{ij} bilden einen Tensor zweiter Stufe, die *Wärmeleitfähigkeit*. Der Tensor ist symmetrisch (Onsager-Prinzip) und nimmt daher die Form

$$\begin{pmatrix} k_1 & 0 & 0 \\ 0 & k_2 & 0 \\ 0 & 0 & k_3 \end{pmatrix}$$

an, wenn die Hauptachsen als Koordinatenachsen gewählt werden.

Die Tensorfläche ist

$$k_{ij}x_ix_j = 1$$

oder in der Hauptachsendarstellung

$$k_1x_1^2 + k_2x_2^2 + k_3x_3^2 = 1.$$

Diese Gleichung stellt immer ein *Ellipsoid* dar, weil die Hauptwerte immer positiv sind (sonst könnte Wärme in Richtung der höheren Temperatur fließen).

Der Einfluß der Kristallsymmetrie auf die Komponenten eines Tensors zweiter Stufe wurde weiter oben (S. 6) behandelt.

Die Beziehung zwischen dem Temperaturgradienten und der Wärmeflußdichte läßt sich auch über den *thermischen Widerstand* r_{ij} darstellen:

$$\frac{\partial T}{\partial x_i} = -r_{ij}h_j.$$

Zwischen den beiden Tensoren besteht die reziproke Beziehung $\mathbf{r} = \mathbf{k}^{-1}$, und für die Hauptwerte gilt $r_i = 1/k_i$.

Zur Frage nach der experimentellen Bestimmung der Parameter betrachten wir zwei Spezialfälle:

Spezialfall 1: Dünne Platte. Abgesehen von Randeffekten verläuft der Temperaturgradient senkrecht zur Platte. Wählen wir diese Richtung als x_1 -Achse, folgt

$$\frac{\partial T}{\partial x_2} = \frac{\partial T}{\partial x_3} = 0$$

und damit

$$h_1 = -k_{11} \frac{\partial T}{\partial x_1}, \quad h_2 = -k_{21} \frac{\partial T}{\partial x_1}, \quad h_3 = -k_{31} \frac{\partial T}{\partial x_1}.$$

da die Komponenten h_2 und h_3 parallel zur Platte verlaufen, messen wir nur k_{11} . Der Radius des k -Ellipsoids in Richtung des Temperaturgradienten ist $\sqrt{1/k_{11}}$.

Spezialfall 2: Langer Stab. In diesem Fall wird die Wärme gezwungen, in Richtung der Stabachse (x_1) zu fließen, d.h. es gilt

$$h_2 = h_3 = 0$$

und damit

$$\frac{\partial T}{\partial x_1} = -r_{11}h_1, \quad \frac{\partial T}{\partial x_2} = -r_{21}h_1, \quad \frac{\partial T}{\partial x_3} = -r_{31}h_1.$$

Die Temperaturdifferenz zwischen den Enden ergibt $\partial T/\partial x_1$ und damit r_{11} . Mit diesem Verfahren messen wir den Widerstandstensor.

11.2 Elektrische Leitfähigkeit

Zwischen der elektrischen Stromdichte \mathbf{j} , dem elektrostatischen Potential ϕ , dem elektrischen Feld \mathbf{E} , der elektrischen Leitfähigkeit σ und dem spezifischen Widerstand ρ bestehen die Beziehungen

$$j_i = -\sigma_{ik} \frac{\partial \phi}{\partial x_k} = \sigma_{ik} E_k$$

und

$$E_i = -\frac{\partial \phi}{\partial x_i} = \rho_{ik} j_k$$

mit $\rho = \sigma^{-1}$.

Die Joulesche Erwärmung \dot{q} (Leistung pro Volumeneinheit) ist durch das Skalarprodukt $\mathbf{j} \cdot \mathbf{E}$ gegeben:

$$\dot{q} = j_i E_i = \rho_{ik} j_i j_k.$$

11.3 Kombinationen von Flüssen: Onsager-Prinzip

Sowohl die Gleichung für Wärmeleitung als auch die für elektrische Leitung lassen sich in der abstrakten Form

$$J = LX$$

schreiben. J ist der Fluß (Wärme- oder Ladungsstromdichte), X ist die treibende Kraft (negativer Potential- oder Temperaturgradient), und L ist die Stoffeigenschaft, die die Abhängigkeit beschreibt. Das gleiche gilt für andere Transporteigenschaften (z.B. Diffusion).

Bezeichnen wir die elektrischen bzw. thermischen Eigenschaften mit den Indizes 1 bzw. 2, so haben wir zunächst die Gleichungen $J_1 = L_1 X_1$ und $J_2 = L_2 X_2$. Herrschen jedoch beide Gradienten gleichzeitig, werden sie sich im allgemeinen gegenseitig beeinflussen (thermoelektrische Effekte), und die Gleichungen müssen verallgemeinert werden:

$$\begin{aligned} J_1 &= L_{11} X_1 + L_{12} X_2 \\ J_2 &= L_{21} X_1 + L_{22} X_2 \end{aligned}$$

Nach dem Prinzip von *Onsager* gilt bei „richtiger“ Wahl der Flüsse und der Kräfte $L_{12} = L_{21}$ oder allgemein für eine beliebige Anzahl von Flüssen und Kräften

$$L_{ij} = L_{ji}.$$

Die „richtige“ Wahl bedeutet:

1. die Primäreffekte (Temperaturgradient \rightarrow Wärmestrom, elektrisches Feld \rightarrow Ladungsfluß) müssen die Diagonale der Matrix bilden,
2. die Kräfte müssen so definiert werden, daß L_{ij} und L_{ji} die gleichen Dimensionen haben.

Im hier betrachteten Fall wird die zweite Bedingung durch folgende Definitionen für X_1 und X_2 erfüllt:

$$\begin{aligned} X_1 &= -\text{grad}\phi \\ X_2 &= -(1/T)\text{grad}T. \end{aligned}$$

Die nichtdiagonalen Koeffizienten haben dann die Maßeinheiten $\text{C s}^{-1}\text{m}^{-1}$ und nach Onsager den gleichen numerischen Wert.

12 Optische Eigenschaften von Kristallen

12.1 Lösung der Maxwellgleichungen

Maxwell:

$$\begin{aligned} \nabla \times \mathbf{H} &= \mathbf{j} + \dot{\mathbf{D}} \\ \nabla \times \mathbf{E} &= -\dot{\mathbf{B}} \end{aligned}$$

mit

$$D_i = \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_j, \quad B_i = \mu_0 \mu_{ij} H_j.$$

In transparenten Kristallen gilt meistens

$$\mathbf{j} = 0, \quad \mu_{ij} = \delta_{ij}$$

und damit

$$\begin{aligned} \nabla \times \mathbf{H} &= \dot{\mathbf{D}} \\ \nabla \times \mathbf{E} &= -\mu_0 \dot{\mathbf{H}}. \end{aligned}$$

Wir suchen Lösungen als linear polarisierte Wellen:

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= \mathbf{E}^\circ \exp[i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})], \\ \mathbf{H} &= \mathbf{H}^\circ \exp[i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})]. \end{aligned}$$

Für die komplexe Exponentialfunktion können wir die Operatoren wie folgt ersetzen:

$$\frac{\partial}{\partial t} \equiv i\omega, \quad \nabla \equiv -i\mathbf{k}.$$

Damit folgt aus den Maxwellgleichungen:

$$\begin{aligned} \mathbf{k} \times \mathbf{H} &= -\omega\mathbf{D}, \\ \mathbf{k} \times \mathbf{E} &= \mu_o\omega\mathbf{H}. \end{aligned}$$

Aus diesen Gleichungen erkennt man sofort folgendes:

1. Die Vektoren \mathbf{H} , \mathbf{D} und \mathbf{k} stehen senkrecht aufeinander.
2. \mathbf{E} ist im allgemeinen nicht parallel \mathbf{D} , steht aber senkrecht auf \mathbf{H} und liegt damit in der Ebene, die durch \mathbf{D} und \mathbf{k} aufgespannt wird.
3. Der Poynting-Vektor $\mathbf{S} = \mathbf{E} \times \mathbf{H}$ ist nicht parallel zu \mathbf{k} , d.h. der Energiefluß verläuft nicht senkrecht zu der Phasenebene.

Wenn wir \mathbf{H} aus den letzten beiden Gleichungen eliminieren, erhalten wir

$$\mu_o\omega^2\mathbf{D} = k^2\mathbf{E} - (\mathbf{k}\cdot\mathbf{E})\mathbf{k},$$

und schließlich mit $\mathbf{l} = \mathbf{k}/k$ (Einheitsvektor in Richtung des Wellenvektors \mathbf{k}) und $v = \omega/k$ (Phasengeschwindigkeit der Welle)

$$\mu_ov^2\mathbf{D} - \mathbf{E} + (\mathbf{l}\cdot\mathbf{E})\mathbf{l} = 0.$$

Wir wählen die Hauptachsen des Dielektrizitätstensors als Koordinatenachse. Dann gilt $E_i = D_i/\epsilon_o\epsilon_i$ und

$$D_i = \frac{(\mathbf{l}\cdot\mathbf{E})l_i}{(1/\epsilon_o\epsilon_i) - \mu_ov^2}.$$

Die Bedingung $\mathbf{D}\cdot\mathbf{l} = 0$ (\mathbf{D} steht senkrecht auf \mathbf{l}) führt zu der Gleichung

$$\frac{l_1^2}{v_1^2 - v^2} + \frac{l_2^2}{v_2^2 - v^2} + \frac{l_3^2}{v_3^2 - v^2} = 0$$

mit

$$v_i = \frac{1}{\sqrt{\mu_o\epsilon_o\epsilon_i}} = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_i}} = \frac{c}{n_i},$$

wo c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum ist.

Die obige Gleichung ergibt für jede Richtung von \mathbf{k} zwei mögliche (positive) Lösungen für die Phasengeschwindigkeit v bzw. für den Brechungsindex $n = c/v$. Zu jeder Lösung gehört eine entsprechende Lösung für \mathbf{D} , d.h. für die Polarisationsrichtung. Bezogen auf den Brechungsindex n läßt sich die Gleichung auch wie folgt formulieren:

$$\frac{l_1^2}{(n/n_1)^2 - 1} + \frac{l_2^2}{(n/n_2)^2 - 1} + \frac{l_3^2}{(n/n_3)^2 - 1} = 0. \quad (1)$$

Diese Lösungen werden am einfachsten geometrisch durch die sog. Indikatrix dargestellt.

12.2 Die Indikatrix

Die Indikatrix ist ein Ellipsoid mit den Hauptachsenlängen n_1, n_2, n_3 :

$$\frac{x_1^2}{n_1^2} + \frac{x_2^2}{n_2^2} + \frac{x_3^2}{n_3^2} = 1. \quad (2)$$

Der Querschnitt der Indikatrix senkrecht zu \mathbf{k} ist eine Ellipse, deren Hauptachsen die beiden Polarisationsrichtungen des Vektors \mathbf{D} sind. Ferner ist der Brechungsindex jedes Polarisationszustands durch die Länge der ihm zugeordneten Halbachse gegeben. Beweis:

Für jeden Vektor auf der Ebene senkrecht zu \mathbf{k} gilt

$$l_1x_1 + l_2x_2 + l_3x_3 = 0. \quad (3)$$

Die Ellipsenhauptachsen sind durch die Extremwerte von

$$r^2 = x_1^2 + x_2^2 + x_3^2$$

unter den Nebenbedingungen (2) und (3) gegeben. Wir verwenden die Methode der Lagrange-Multiplikatoren, d.h. wir setzen die Ableitungen der Funktion

$$F = x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + \alpha \left(\frac{x_1^2}{n_1^2} + \frac{x_2^2}{n_2^2} + \frac{x_3^2}{n_3^2} - 1 \right) + \beta(l_1x_1 + l_2x_2 + l_3x_3)$$

nach x_1, x_2, x_3 gleich 0 und erhalten

$$x_i = -\frac{\beta l_i}{2(\alpha/n_i^2 + 1)}.$$

Setzen wir diese Lösung in (3) ein, erhalten wir eine Gleichung, die identisch mit (1) ist, wenn wir α mit $-n^2$ gleichsetzen. Damit ist bewiesen, daß die Hauptachsen des Querschnitts die Polarisationsrichtungen angeben. Wir müssen nur noch zeigen, daß die Längen der Halbachsen die Brechungsindizes ergeben.

Schreiben wir

$$x_1 = \frac{\gamma l_1}{(n/n_1)^2 - 1} \text{ usw.,}$$

können wir γ aus (2) bestimmen und erhalten für r^2 :

$$r^2 = \frac{\frac{l_1^2}{(n^2/n_1^2 - 1)^2} + \frac{l_2^2}{(n^2/n_2^2 - 1)^2} + \frac{l_3^2}{(n^2/n_3^2 - 1)^2}}{\frac{l_1^2}{n_1^2(n^2/n_1^2 - 1)^2} + \frac{l_2^2}{n_2^2(n^2/n_2^2 - 1)^2} + \frac{l_3^2}{n_3^2(n^2/n_3^2 - 1)^2}}$$

Wenn wir $r^2 = n^2$ setzen, vereinfacht sich diese Gleichung zu (1).

13 Thermodynamik der Gleichgewichtseigenschaften

Beziehungen zwischen elektrischen, thermischen und mechanischen Eigenschaften. Haupteffekte:

$$\begin{aligned}
 T \rightarrow S & \quad dS = (C/T)dT & \text{Wärmekapazität} \\
 E \rightarrow D & \quad dD_i = \epsilon_o \kappa_{ij} dE_j & \text{Dielektrizität} \\
 \sigma \rightarrow \epsilon & \quad d\epsilon_{ij} = s_{ijkl} d\sigma_{kl} & \text{Elastizität}
 \end{aligned}$$

Gekoppelte Effekte:

$T \rightarrow \epsilon$ thermische Ausdehnung $\sigma \rightarrow S$ piezokalorischer Effekt $\epsilon \rightarrow S$ Deformationswärme $T \rightarrow \sigma$ thermischer Druck	thermoelastische Effekte
$E \rightarrow S$ elektrokalorischer Effekt $T \rightarrow D$ pyroelektrischer Effekt $D \rightarrow S$ $T \rightarrow E$	thermoelektrische Effekte
$\sigma \rightarrow D$ piezoelektrischer Effekt $E \rightarrow \epsilon$ inverser piezoelektrischer Effekt $E \rightarrow \sigma$ $D \rightarrow \epsilon$	elektromechanische Effekte

13.1 Thermoelastische Effekte

Wir betrachten S und ϵ_{ij} als Funktionen von σ_{ij} und T :

$$d\epsilon_{ij} = \left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial \sigma_{kl}} \right)_{T, \sigma'} d\sigma_{kl} + \left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial T} \right)_{\sigma} dT \tag{4}$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial \sigma_{kl}} \right)_{T, \sigma'} d\sigma_{kl} + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\sigma} dT, \tag{5}$$

wo σ' „alle σ außer σ_{kl} “ bedeutet.

Physikalische Bedeutung der Differentialkoeffizienten:

$$s_{ijkl}^T = \left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial \sigma_{kl}} \right)_{T, \sigma'} : \quad \text{isotherme Elastizitätsmoduln}$$

$$\alpha_{ij} = \left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial T} \right)_{\sigma} : \quad \text{thermische Ausdehnungskoeffizienten}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \sigma_{kl}} \right)_{T, \sigma'} = \text{isotherme Entropiezunahme durch Spannung (piezokalorischer Effekt)}$$

$$C^\sigma = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_\sigma : \quad \text{Wärmekapazität bei konstanter Spannung.}$$

Die freie Enthalpie ist

$$G = U - \sigma_{ij}\epsilon_{ij} - TS.$$

Mit $dU = TdS - \sigma_{ij}d\epsilon_{ij}$ folgt

$$dG = -\epsilon_{ij}d\sigma_{ij} - SdT.$$

Es gilt aber

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial \sigma_{ij}} \right)_{T,\sigma'} d\sigma_{ij} + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_\sigma dT$$

und damit

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \sigma_{ij}} \right)_{T,\sigma'} = -\epsilon_{ij}; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_\sigma = -S.$$

Die Bedingung

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \right)_\sigma \left(\frac{\partial G}{\partial \sigma_{ij}} \right)_{T,\sigma'} = \left(\frac{\partial}{\partial \sigma_{ij}} \right)_{T,\sigma'} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_\sigma$$

führt dann schließlich zu

$$\left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial T} \right)_\sigma = \left(\frac{\partial S}{\partial \sigma_{ij}} \right)_{T,\sigma'}. \quad (6)$$

Die nichtdiagonalen Differentialkoeffizienten in den Gleichungen für $d\epsilon_{ij}$ und dS sind daher gleich. Wenn wir nur lineare Effekte (1. Ordnung) berücksichtigen, lassen sich die Gleichungen in folgender Form schreiben:

$$\begin{aligned} \epsilon_{ij} &= s_{ijkl}^T \sigma_{kl} + \alpha_{ij} \Delta T \\ \Delta S &= \alpha_{ij} \sigma_{ij} + (C^\sigma / T) \Delta T, \end{aligned}$$

oder in der Matrixschreibweise:

$$\begin{aligned} \epsilon_i &= s_{ij}^T \sigma_j + \alpha_i \Delta T \\ \Delta S &= \alpha_j \sigma_j + (C^\sigma / T) \Delta T. \end{aligned}$$

Noch kompakter ist die Schreibweise, in der die Matrizen durch einzelne Buchstaben dargestellt werden:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\epsilon} &= \mathbf{s}^T \boldsymbol{\sigma} + \boldsymbol{\alpha} \Delta T \\ \Delta S &= \boldsymbol{\alpha}' \boldsymbol{\sigma} + (C^\sigma / T) \Delta T, \end{aligned}$$

wo $\boldsymbol{\alpha}'$ die Transponierte der Matrix $\boldsymbol{\alpha}$ ist. (Die Dimensionen der Matrizen (Spalten \times Reihen) sind: $\mathbf{s} : 6 \times 6$, $\boldsymbol{\epsilon}, \boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\alpha} : 1 \times 6$, $\boldsymbol{\alpha}' : 6 \times 1$.)

Die Beziehungen zwischen „Deformationswärme“ und „thermischem Druck“ werden aus dem Ausdruck für die *freie Energie* abgeleitet:

$$F = U - TS,$$

$$dU = \sigma_{ij}d\epsilon_{ij} - SdT.$$

Die bekannte Bedingung der zweiten Ableitungen ergibt

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \epsilon_{ij}}\right)_{T,\epsilon'} = -\left(\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial T}\right)_{\epsilon,\sigma'}.$$

Interpretation: Der Differentialkoeffizient $(\partial S/\partial \epsilon_{ij})_{T,\epsilon'}$, mit T multipliziert, ergibt die Wärmemenge, die aufgenommen wird, wenn das System bei konstanter Temperatur verformt wird, während $(\partial \sigma_{ij}/\partial T)_{\epsilon,\sigma'}$ die Spannung ergibt, die durch eine Temperaturänderung ohne Deformation erzeugt wird. Diese Koeffizienten haben unterschiedliche Vorzeichen aber den gleichen Betrag.

Auf ähnliche Art und Weise kann man die Beziehungen zwischen den Koeffizienten $(\partial T/\partial \epsilon_{ij})_{S,\epsilon'}$ (Temperaturänderung bei adiabatischer Verformung) und $(\partial \sigma_{ij}/\partial S)_{\epsilon}$ (Spannungsänderung durch Wärmezufuhr bei konstanter Verformung), sowie zwischen $(\partial \epsilon_{ij}/\partial S)_{\sigma,\epsilon'}$ (Verformung durch Wärmezufuhr bei konstanter Spannung) und $(\partial T/\partial \sigma_{ij})_S$ (Temperaturänderung durch adiabatische Spannungsänderung) ableiten:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial T}{\partial \epsilon_{ij}}\right)_{S,\epsilon'} &= \left(\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial S}\right)_{\epsilon} \\ \left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial S}\right)_{\sigma,\epsilon'} &= -\left(\frac{\partial T}{\partial \sigma_{ij}}\right)_S\end{aligned}$$

Zusammenfassung der *Maxwellgleichungen* (der Einfachheit halber werden die Indizes weggelassen):

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T}\right)_{\sigma} &= \left(\frac{\partial S}{\partial \sigma}\right)_T \\ \left(\frac{\partial S}{\partial \epsilon}\right)_T &= -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{\epsilon} \\ \left(\frac{\partial T}{\partial \epsilon}\right)_S &= \left(\frac{\partial \sigma}{\partial S}\right)_{\epsilon} \\ \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial S}\right)_{\sigma} &= -\left(\frac{\partial T}{\partial \sigma}\right)_S\end{aligned}$$

13.2 Einbeziehung der elektrischen Effekte

Entsprechende Beziehungen lassen sich auch für thermoelektrische und piezoelektrische Effekte ableiten. Sie lauten:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_E &= \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_T \\ \left(\frac{\partial S}{\partial D}\right)_T &= -\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_D \\ \left(\frac{\partial T}{\partial D}\right)_S &= \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_D\end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial D}{\partial S}\right)_E = -\left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_S.$$

bzw.

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial E}\right)_\sigma &= \left(\frac{\partial D}{\partial \sigma}\right)_E \\ \left(\frac{\partial D}{\partial \epsilon}\right)_E &= -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial E}\right)_\epsilon \\ \left(\frac{\partial E}{\partial \epsilon}\right)_D &= \left(\frac{\partial \sigma}{\partial D}\right)_\epsilon \\ \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial D}\right)_\sigma &= -\left(\frac{\partial E}{\partial \sigma}\right)_D.\end{aligned}$$

Für kleine Effekte im linearen Bereich lauten die Gleichungen für ϵ , D und ΔS als Funktionen der Variablen σ , E und ΔT :

$$\begin{aligned}\epsilon_{ij} &= s_{ijkl}^{E,T} \sigma_{kl} + d_{kij}^T E_k + \alpha_{ij}^E \Delta T \\ D_i &= d_{ijk}^T \sigma_{jk} + \kappa_{ij}^{\sigma,T} E_j + p_i^\sigma \Delta T \\ \Delta S &= \alpha_{ij}^E \sigma_{ij} + p_i^\sigma E_i + (C^{\sigma,E}/T) \Delta T,\end{aligned}$$

bzw. in der Matrixschreibweise:

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\epsilon} &= \mathbf{s}^{E,T} \boldsymbol{\sigma} + \mathbf{d}_t^T \mathbf{E} + \boldsymbol{\alpha}^E \Delta T \\ \mathbf{D} &= \mathbf{d}^T \boldsymbol{\sigma} + \boldsymbol{\kappa}^{\sigma,T} \mathbf{E} + \mathbf{p}^\sigma \Delta T \\ \Delta S &= \boldsymbol{\alpha}_t^E \boldsymbol{\sigma} + \mathbf{p}_t^\sigma \mathbf{E} + (C^{\sigma,E}/T) \Delta T\end{aligned}$$

13.3 Beziehungen zwischen den unter verschiedenen Bedingungen gemessenen Koeffizienten

Verschiedene Parameter können konstant gehalten werden, z.B. T , S , E , D , σ oder ϵ . Beispiel: die adiabatischen und isothermen elastischen Konstanten (bei konstantem elektrischen Feld). Wenn wir dT aus (4) und (5) eliminieren und die Beziehung (6) verwenden, erhalten wir

$$\left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial \sigma_{kl}}\right)_S - \left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial \sigma_{kl}}\right)_T = -\left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial T}\right)_\sigma \left(\frac{\partial \epsilon_{kl}}{\partial T}\right)_\sigma \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_\sigma$$

oder in der Tensorschreibweise

$$s_{ijkl}^S - s_{ijkl}^T = -\alpha_{ij} \alpha_{kl} (T/C^\sigma) \quad (\mathbf{E} \text{ konstant}).$$

Die folgenden Beziehungen können durch Analogie bewiesen werden:

$$s_{ijkl}^D - s_{ijkl}^E = -d_{mij} d_{nkl} \beta_{mn}^\sigma \quad (T \text{ konstant}).$$

(β ist der zu κ reziproke Tensor, d.h.: $\beta_{ij}^\sigma = (\partial E_i / \partial D_j)_{\sigma}$.)

$$\kappa_{ij}^\epsilon - \kappa_{ij}^\sigma = -d_{ikl} d_{jmn} c_{klmn}^E \quad (T \text{ konstant}).$$

$$\kappa_{ij}^S - \kappa_{ij}^T = -p_i p_j (T / C^E) \quad (\sigma \text{ konstant}).$$

$$C^D - C^E = -T p_i p_j \beta_{ij}^T \quad (\sigma \text{ konstant}).$$

$$C^\epsilon - C^\sigma = -T \alpha_{ij} \alpha_{kl} c_{ijkl}^T \quad (E \text{ konstant}).$$

Gekoppelte Effekte:

$$p_i^\epsilon - p_i^\sigma = -\alpha_{jk}^E c_{jklm}^{E,T} d_{ilm}^T$$

$$\alpha_{ij}^D - \alpha_{ij}^E = -d_{kij}^T \beta_{kl}^\sigma p_l^\sigma$$

$$d_{ijk}^S - d_{ijk}^T = -p_i^\sigma (T / C^{\sigma,E}) \alpha_{jk}^E.$$

Größenordnung der Effekte:

Relative Differenzen in %

$$s^{S,E} - s^{T,E} \quad 0.1$$

$$s^{D,T} - s^{E,T} \quad 1$$

$$\kappa^{\epsilon,T} - \kappa^{\sigma,T} \quad 1$$

$$\kappa^{S,\sigma} - \kappa^{T,\sigma} \quad 0.0001$$

$$C^{D,\sigma} - C^{E,\sigma} \quad 0.0001$$

$$C^{\epsilon,E} - C^{\sigma,E} \quad 0.1$$

$$p^\epsilon - p^\sigma \quad 100$$

$$\alpha^D - \alpha^E \quad 1$$

$$d^S - d^T \quad 0.1$$

13.4 Thermoelektrizität

13.4.1 Thermoelektrische Effekte in isotropen Leitern

Es gibt drei Haupteffekte:

- **Seebeck-Effekt:** Wenn ein Kreis aus zwei verschiedenen Materialien a, b gebildet wird, und die beiden Übergangsstellen bei unterschiedlichen Temperaturen gehalten werden, entsteht in dem Kreis eine Spannung $U = \Delta\phi$ – die thermoelektrische Kraft –, die für kleine Temperaturdifferenzen proportional zu ΔT ist:

$$\Delta\phi = \Sigma_{ab} \Delta T.$$

wo Σ_{ab} nur von den beiden Materialien abhängt.

- **Peltier-Effekt:** Fließt ein elektrischer Strom durch die Kontaktstelle zwischen zwei Materialien a, b , so wird an der Kontaktstelle bei konstanter Temperatur Wärme entwickelt oder absorbiert. Die Wärmeleistung ist proportional zum Strom I und zum Peltier-Koeffizienten Π_{ab} :

$$\dot{Q} = \Pi_{ab} I.$$

- **Thomson-Effekt:** Wenn ein homogener Draht des Materials a mit dem Widerstand R von einem konstanten Strom I (in x -Richtung) durchflossen wird, und gleichzeitig ein Temperaturgradient $\partial T/\partial x$ eingestellt wird, beobachtet man die Wärmeentwicklung

$$\dot{Q} = \underbrace{RI^2}_{\text{Joule}} - \underbrace{\tau_a I \frac{\partial T}{\partial x}}_{\text{Thomson}},$$

wobei τ_a ein Materialparameter (Thomson-Koeffizient) ist.

Die Parameter Σ , Π und τ sind durch die sog. Thomson-Beziehungen miteinander verbunden. Um diese abzuleiten, betrachten wir einen Stromkreis aus zwei Materialien a und b , wobei zwischen den beiden Übergangsstellen ein kleiner Temperaturunterschied ΔT herrscht. Im allgemeinen fließt ein Wärmestrom \dot{Q} von einer Verbindung zur anderen durch beide Drähte und ein elektrischer Strom I um den Kreis. Eine nach Onsager geeignete Darstellung der Beziehungen zwischen den thermodynamischen Kräften und Flüssen lautet:

$$\begin{aligned} I &= -L_{11}\Delta\phi - L_{12}\Delta T/T, \\ \dot{Q} &= -L_{21}\Delta\phi - L_{22}\Delta T/T. \end{aligned}$$

L_{11} und L_{22} stellen die Primäreffekte (elektrische Leitung bzw. Wärmeleitung) dar. Mit $I = 0$ (Kreis unterbrochen, kein Peltier-Effekt) folgt aus der ersten Gleichung

$$\frac{\Delta\phi}{\Delta T} = \Sigma_{ab} = -\frac{L_{12}}{L_{11}T},$$

und mit $\Delta T = 0$ (nur Peltier-Effekt) aus beiden Gleichungen

$$\frac{\dot{Q}}{I} = \Pi_{ab} = \frac{L_{21}}{L_{11}}.$$

Schließlich folgt mit $L_{12} = L_{21}$ (Onsager)

$$\boxed{\Sigma_{ab} = -\frac{\Pi_{ab}}{T}}.$$

Eine weitere Thomson-Beziehung ist eine Konsequenz der Energieerhaltung (1. Hauptsatz): Für den Kreis gilt folgende Energiebilanz¹:

¹Wir vernachlässigen hier die Joulesche Wärme, die proportional I^2 ist und deshalb im Grenzfall kleiner Effekte gegenüber der Thomsonwärme verschwindend klein ist.

Peltier-Effekt an der kalten Stelle	$\Pi_{ab} I$
+ Peltier-Effekt an der warmen Stelle	$-\left(\Pi_{ab} + \frac{\partial \Pi_{ab}}{\partial T} \Delta T\right) I$
+ Thomson-Effekt im Draht a	$-\tau_a I \Delta T$
+ Thomson-Effekt im Draht b	$\tau_b I \Delta T$
= elektr. Leistung	$I \Delta \phi$.

Mit $\Delta \phi / \Delta T = \Pi_{ab}$ ergibt diese Bilanz

$$\boxed{\tau_b - \tau_a = \frac{\partial \Pi_{ab}}{\partial T} - \frac{\Pi_{ab}}{T}}, \quad (7)$$

oder mit Hilfe der ersten Thomson-Gleichung

$$\boxed{\tau_a - \tau_b = T \frac{\partial \Sigma_{ab}}{\partial T}}. \quad (8)$$

13.4.2 Flußdichten in homogenen, isotropen Medien

Die Flußgleichungen lassen sich wie folgt verallgemeinern:

$$\mathbf{j}^e = -\alpha \nabla \bar{\mu} - \beta \nabla T / T \quad (9)$$

$$\mathbf{h} = -\beta \nabla \bar{\mu} - \gamma \nabla T / T. \quad (10)$$

Hier bedeutet \mathbf{j}^e die Elektronenstromdichte und ist durch

$$\mathbf{j} = -e \mathbf{j}^e$$

mit der elektrischen Stromdichte verbunden. \mathbf{h} ist die Wärmestromdichte, und $\bar{\mu}$ das elektrochemische Potential, das aus einem chemischen Teil μ und einem elektrischen Teil $-e\phi$ besteht: $\bar{\mu} = \mu - e\phi$.

Die Bedeutung von α läßt sich durch folgende Überlegung ableiten: Betrachten wir ein homogenes Material ($\nabla \mu = 0$) ohne Temperaturgradienten ($\nabla T = 0$), dann gilt

$$\mathbf{j}^e = -\mathbf{j} / e = \alpha e \nabla \phi.$$

Das Produkt αe^2 entspricht daher der elektrischen Leitfähigkeit σ , d.h.

$$\alpha = \sigma / e^2 \quad \text{bzw.} \quad \alpha^{-1} = e^2 \rho.$$

Wenn wir $\nabla \bar{\mu}$ aus (9) und (10) eliminieren, erhalten wir

$$\mathbf{h} = T \Sigma \mathbf{j}^e - k \nabla T,$$

mit $k = -(\alpha^{-1} \beta^2 - \gamma) / T$ (die Wärmeleitfähigkeit bei $\mathbf{j}^e = 0$) und $\Sigma = \alpha^{-1} \beta / T$. Der Energiefluß ist

$$\mathbf{j}^u = \mathbf{h} + \bar{\mu} \mathbf{j}^e = (T \Sigma + \bar{\mu}) \mathbf{j}^e - k \nabla T.$$

Die Rate der Wärmeentwicklung ist $-\nabla \cdot \mathbf{j}^u$. Mit $\nabla \cdot \mathbf{j} = 0$ (stationärer Zustand) erhalten wir

$$\boxed{-\nabla \cdot \mathbf{j}^u = \underbrace{e^2 \rho (j^e)^2}_{\text{Joule}} - \underbrace{T \mathbf{j}^e \cdot \nabla \Sigma}_{\text{thermoelekt.}} + \underbrace{\nabla \cdot (k \nabla T)}_{\text{Leitung}}}. \quad (11)$$

13.4.3 Ableitung der thermoelektrischen Effekte

Seebeck Aus (9) folgt mit $\mathbf{j}^e = 0$ (kein Strom)

$$\nabla(\mu - e\phi) = -\Sigma \nabla T.$$

Wir integrieren diese Gleichung um einen Stromkreis bestehend aus den Metallen a und b . Es gilt $\oint d\mu = 0$, $\oint d\phi = \Delta\phi$ und $\oint \Sigma dT = (\Sigma^{(b)} - \Sigma^{(a)})\Delta T$, wo $\Sigma^{(a)}$ und $\Sigma^{(b)}$ die Werte von Σ in den beiden Metallen bedeuten. Wir erhalten dann:

$$\Delta\phi = (\Sigma^{(b)} - \Sigma^{(a)})\Delta T/e = \Sigma_{ab}\Delta T.$$

Peltier Nach (11) ist die thermoelektrische Wärmeentwicklung pro Volumeneinheit

$$\dot{q} = -T \mathbf{j}^e \cdot \nabla \Sigma.$$

Betrachten wir eine konstante Stromdichte senkrecht zu einer Grenzfläche zwischen a und b , so beträgt die Wärmeentwicklung in der Grenzfläche aufgrund des Sprunges in Σ

$$\dot{Q} = -T(\Sigma^{(a)} - \Sigma^{(b)})I/e = \Pi_{ab}I.$$

(Daraus folgt die Thomson-Beziehung $\Pi_{ab} = -T \Sigma_{ab}$.)

Thomson Situation: Temperaturgradient in x -Richtung in einem homogenen Draht mit konstantem Querschnitt A , Strom I in x -Richtung:

$$\dot{q} = T j^e \frac{\partial \Sigma}{\partial x}.$$

Die Wärmeleistung in einem Längenelement dx ist

$$\dot{q} A dx = T j^e A d\Sigma = T (J/e) d\Sigma = -\tau I dT.$$

Für 2 Metalle a und b erhalten wir

$$\tau_a - \tau_b = -\frac{T}{e} \frac{\partial}{\partial T} (\Sigma^a - \Sigma^b),$$

und damit die andere Thomson-Beziehung (8).

13.4.4 Thermoelektrische Effekte in Kristallen

In Kristallen sind ρ , Σ und k Tensoren zweiter Stufe. Die Gleichung für die Wärmeleistung (s. z.B. Nye, S. 224ff) lautet:

$$-\frac{\partial j_m^u}{\partial x_m} = \underbrace{e^2 \rho_{lm} j_l^e j_m^e}_{\text{Joule}} - \underbrace{T \frac{\partial}{\partial x_m} (j_l^e \Sigma_{lm})}_{\text{thermoelekt.}} + \underbrace{\frac{\partial}{\partial x_m} \left(k_{ml} \frac{\partial T}{\partial x_l} \right)}_{\text{Leitung}}. \quad (12)$$

Alle thermoelektrischen Eigenschaften sind also durch den *thermoelektrischen Tensor* Σ , der im allgemeinen nicht symmetrisch ist, bestimmt.

13.4.5 Einfluß der Kristallsymmetrie

- Triklines System (beide Klassen): keine Einschränkungen.
- Monoklines System (alle Klassen): $\Sigma_{12} = \Sigma_{21} = \Sigma_{23} = \Sigma_{32} = 0$.
- Orthorhombisches System (alle Klassen): $\Sigma_{jk} = 0$ für $j \neq k$.
- Kubisches System (alle Klassen): $\Sigma_{jk} = 0$ für $j \neq k$, $\Sigma_{11} = \Sigma_{22} = \Sigma_{33}$.
- Trigonal, tetragonal und hexagonal:
 - Klassen $3, \bar{3}, 4, \bar{4}, 4/m\bar{6}, \bar{6}, 6/m$: $\Sigma_{13} = \Sigma_{23} = \Sigma_{31} = \Sigma_{32} = 0$, $\Sigma_{11} = \Sigma_{22}$, $\Sigma_{12} = -\Sigma_{21}$
 - Klassen $32, 3m, \bar{3}m, 422, 4mm, \bar{4}2m, 4/m\bar{3}m, 622, 6mm, \bar{6}m2, 6/m\bar{3}m$: $\Sigma_{jk} = 0$ für $j \neq k$, $\Sigma_{11} = \Sigma_{22}$.

Der transversale Peltier-Effekt Betrachten wir eine konstante Stromdichte $\mathbf{j}^e = (j^e, 0, 0)$ entlang eines Stabs aus einem nichtkubischen Material. Die nichtdiagonalen Terme bewirken, daß ein Wärmefluß quer zum elektrischen Strom entsteht, und zwar $Tj^e \Sigma_{12}$ in x_2 -Richtung und $Tj^e \Sigma_{13}$ in x_3 -Richtung. Entsprechend wird Wärme absorbiert bzw. abgegeben an den Seitenflächen.

Die Thomson- und Bridgman-Effekte Wenn wir die im mittleren Term der rechten Seite der Gleichung (12) enthaltene Ableitung durchführen und dabei berücksichtigen, daß Σ_{ik} sowohl vom Ort als auch von der Temperatur abhängt, erhalten wir insgesamt drei Beiträge zum thermoelektrischen Effekt:

$$\dot{q} = - \underbrace{j_l^e T \left(\frac{\partial \Sigma_{lm}}{\partial x_m} \right)_T}_{\text{Peltier}} - \underbrace{j_l^e T \left(\frac{\partial \Sigma_{lm}}{\partial T} \right)_x \frac{\partial T}{\partial x_m}}_{\text{Thomson}} - \underbrace{T \Sigma_{lm} \frac{\partial j_l^e}{\partial x_m}}_{\text{Bridgman}}.$$

Der erste und der zweite Term auf der rechten Seite stellen die Peltier- bzw. Thomson-Effekte dar, woraus man die Thomson-Beziehungen für Kristalle ableiten kann:

$$\Pi_{ik} = T \Sigma_{ik} / e \quad \text{und} \quad \tau_{ik} = -\frac{T}{e} \left(\frac{\partial \Sigma_{ik}}{\partial T} \right)_x.$$

In einem isotropen Stoff ist der dritte Term ($-T \Sigma \partial j_l^e / \partial x_i$) immer 0 für stationäre Zustände, in einem Kristall führt er jedoch zu einer Wärmeentwicklung bei einer Veränderung der *Richtung* des Stromes (Bridgman-Effekt).
