

# Modelo hidrodinámico del termotransporte de electrones fuera de equilibrio en metales

A. Rangel-Huerta

*Facultad de Ciencias de la Computación, BUAP; 14 Sur y Blvd. Valsequillo C.U.,  
Puebla, Pue. C.p. 72570, México*

J.L. Carrillo

*Instituto de Física, BUAP; Apdo. Postal J-48  
C.p. 72570, Puebla Pue., México*

Recibido el 11 de octubre de 2001; aceptado el 23 de enero de 2002

Se desarrolla un procedimiento semiclásico para describir un gas de electrones fuera de equilibrio en un metal. Por medio del método de momentos de Grad se resuelve la ecuación modificada de Boltzmann dentro del esquema de Lorentz-Sommerfeld. Las ecuaciones de balance no conservadas para la densidad de corriente eléctrica y el flujo de calor se utilizan para describir los principales procesos de relajación y los coeficientes de termotransporte dependientes de la frecuencia, cuyos tiempos de relajación cinéticos se expresan a través de las integrales de Fermi-Dirac

*Descriptor:* Teoría cinética; gases de electrones; efectos termoeléctricos

We present a semiclassical kinetic model to describe a nonequilibrium metal gas electrons. By means of the Grad method of moments, we solve the modified Boltzmann transport equation in the scheme of the Lorentz-Sommerfeld theory. The non conserved balance equations for the electric current density and the heat flux are used to describe the main relaxation processes and the frequency dependent thermoelectric coefficients. A relevant characteristic of these coefficients are the presence of some kinetic relaxation times expressed through the Fermi-Dirac integrals.

*Keywords:* Kinetic theory; electron gases; thermoelectric effects

PACS: 05.20.Dd; 05.30.Fk; 72.15. Jf

## 1. Introducción

Son bien conocidos los modelos difusivos de tipo hidrodinámico utilizados para describir los principales procesos de transporte en semiconductores y metales. En estos sistemas, las ecuaciones de balance de la densidad de portadores y densidad de corriente eléctrica junto con la ecuación de Poisson del campo eléctrico, son suficientes para describir los procesos de transporte de una gran cantidad de dispositivos microelectrónicos [1]. Sin embargo, dado que cada vez son menores las escalas de integración de los dispositivos modernos, es necesario extender el modelo hidrodinámico difusivo hacia una escala más cercana a la región mesoscópica donde tienen lugar procesos complicados de colisión de electrones con otras excitaciones elementales del material. Particularmente, se hace necesario incluir más variables en la descripción del transporte de portadores, tales como la densidad de energía, el tensor de presiones y el flujo de calor. El procedimiento estándar consiste en deducir, a partir de la ecuación de transporte de Boltzmann, una jerarquía de ecuaciones de balance para las variables relevantes locales que describen el estado macroscópico del gas de electrones en materiales metálicos o semiconductores [2], y a partir de ellas describir el transporte de portadores mediante las técnicas usuales de la teoría cinética de gases diluidos, o bien, utilizando métodos Monte-carlo de simulación.

En todo caso, se debe resolver el problema de cerradura de las ecuaciones de balance que usualmente se lleva a cabo

mediante una evaluación de los momentos de orden superior en términos de las variables relevantes que describen al gas de electrones. Con ello logramos tener un conjunto consistente de ecuaciones hidrodinámicas generalizadas de evolución para el conjunto extendido de variables relevantes. En efecto, por medio de los métodos de la termodinámica extendida se ha resuelto el problema de la cerradura para situaciones relativamente muy fuera del equilibrio, evitando con esto conocer la forma explícita de la función de distribución correspondiente. Sin embargo, también es conocido un estudio cuidadoso que se ha realizado posteriormente para obtener un esquema hidrodinámico totalmente distinto. Este último describe el transporte de electrones en términos de una función de distribución fuera de equilibrio que proviene de un principio general de maximización de entropía [3-4]. En estos trabajos se ha explorado tanto el comportamiento no lineal de la función de distribución, así como la validez de la termodinámica extendida, para contrastar los resultados con aquellos de la simulación Montecarlo [5-6].

Por otro lado, una dificultad aún mayor surge cuando se desea evaluar los términos de producción de las ecuaciones no conservadas. Esto es debido, principalmente, a que los procesos microscópicos de generación y recombinación hacen casi imposible cualquier aproximación analítica en términos de las integrales estándar de colisión. Por tal motivo, no es de sorprenderse que se recurra generalmente a modelos fenomenológicos o de análisis computacional, tales como la

aproximación del tiempo de relajación o el método Montecarlo, para evaluar los términos de producción. En estos casos el esquema que resulta es un híbrido entre los métodos de la teoría cinética de los gases y los resultados numéricos obtenidos para los términos de colisión [5-7]. Debido a lo anterior cualquier tratamiento cinético que se quiera aplicar para resolver el problema del termotransporte de electrones en metales o semiconductores, queda automáticamente limitado a la aproximación de la teoría de respuesta lineal, donde los campos eléctricos aplicados son débiles y las desviaciones del estado de equilibrio termodinámico pequeñas.

Los modelos hidrodinámicos han mostrado ser muy útiles en la descripción del transporte de portadores de carga en metales y semiconductores, sin embargo al considerar dispositivos submicrométricos, sometidos a campos eléctricos intensos o que varían muy rápidamente, se hace necesario un modelo hidrodinámico más preciso que tome en cuenta los flujos de ímpetu y energía de los portadores. Para esto requerimos simplificar el término colisional de tal forma que se pueda tomar en cuenta aproximadamente la cinética de los electrones dentro del material. En este trabajo presentamos un estudio analítico del termotransporte de electrones en metales a través de un modelo hidrodinámico generalizado, extendiendo el número de variables hidrodinámicas y consideramos la aproximación semiclásica donde la distribución de electrones obedece una distribución de Fermi-Dirac en equilibrio. Con base en el modelo de Lorentz-Sommerfeld de la ecuación de Boltzmann [7] y el método de momentos de Grad [8], obtenemos las ecuaciones de balance en la aproximación de trece momentos que corresponden a la densidad de número, densidad de corriente eléctrica, densidad de energía, tensor de presiones y el flujo de calor. La cerradura de las ecuaciones de balance se lleva a cabo mediante una función de distribución de Grad que se desarrolla alrededor de una distribución local Fermi-Dirac. Debido a las simplificaciones que se presentan en el término colisional, podemos evaluar los términos de producción y la forma explícita de los tiempos característicos de relajación de cada proceso de transporte. Estos últimos están directamente relacionados con las integrales de colisión que a su vez se pueden expresar en términos de las integrales de Fermi-Dirac.

En la Sec. 2, presentamos el modelo cinético que se utiliza para construir las ecuaciones hidrodinámicas de un gas de electrones en un metal. En esta descripción incorporamos el tensor de presiones y el flujo de calor como variables relevantes locales. Hasta este nivel de la descripción no se hace referencia explícita de los términos colisionales, por lo tanto, formalmente el modelo que estamos considerando es válido tanto para metales como para semiconductores. En la Sec. 3 se presenta la evaluación de las cantidades constitutivas que se requieren para llevar a cabo la cerradura de las ecuaciones de balance y posteriormente se evalúan los términos de producción con base en los tiempos característicos de relajación. En la Sec. 4, se discuten los aspectos generales de las relaciones constitutivas de la densidad de corriente eléctrica y el flujo de calor, así como las expresiones de los coeficien-

tes generalizados de termotransporte dependientes de la frecuencia y también se verifica la validez de las relaciones de reciprocidad de Onsager en la región de frecuencias finitas. Finalmente, en la Sec. 5, presentamos algunas conclusiones importantes.

## 2. El modelo cinético

En el modelo cinético de Lorentz-Sommerfeld los electrones de conducción son considerados como un gas diluido, cuyas partículas se mueven libremente salvo por colisiones sucesivas que tienen con los iones de la red cristalina. Estos últimos se suponen de *radio*  $s$  y distribuidos uniformemente con una densidad  $n_0$ .

El gas de electrones está descrito por una función de distribución  $f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t)$  de una partícula, tal que  $f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t)d\mathbf{x}dc$  representa el número de electrones en el elemento de volumen comprendido entre  $\mathbf{x}$  y  $\mathbf{x} + d\mathbf{x}$  con velocidades entre  $\mathbf{c}$  y  $\mathbf{c} + d\mathbf{c}$  al tiempo  $t$ , y que satisface la ecuación semiclásica de transporte de Boltzmann [9]

$$\frac{\partial}{\partial t} f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t) + c_i \cdot \frac{\partial}{\partial x_i} f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t) + \frac{-e}{m} E_i \frac{\partial}{\partial c_i} f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t) = \int (f(\mathbf{x}, \mathbf{c}', t) - f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t)) S(c'_i, c_i) d\mathbf{c}, \quad (1)$$

donde  $S(c'_i, c_i) = c_i \varkappa_i / \pi l$ , mientras que  $c_i, c'_i$  son las velocidades de la partícula antes y después de la colisión, las cuales están relacionadas entre sí por

$$c'_i = c_i - 2(c_j \varkappa_j) \varkappa_i. \quad (2)$$

El vector unitario  $\varkappa_i$  define la dirección que va desde el centro del ion a la posición del punto de contacto del electrón, por lo tanto,  $d\mathbf{c} = \sin\theta d\theta d\varepsilon$ , donde  $0 \leq \theta \leq \pi/2$  es el ángulo entre  $c_i$  y  $\varkappa_i$ , en tanto que  $0 \leq \varepsilon \leq 2\pi$  es el ángulo entre el plano que contiene a  $c_i$  y  $c'_i$  y algún plano de referencia que contiene a  $c_i$ . El recorrido libre medio del electrón está definido por

$$l = \frac{1}{n_0 \pi s^2}. \quad (3)$$

Se supone que los electrones tienen masa efectiva  $m$  y carga eléctrica  $-e$  y que están bajo la influencia de una densidad de campo eléctrico externo  $E_i$ .

Multiplicando la ecuación de Boltzmann por una propiedad arbitraria de los electrones descrita por  $\psi = \psi(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t)$  e integrando sobre las velocidades, obtenemos la siguiente ecuación general de balance:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \int \psi f d\mathbf{c} + \frac{\partial}{\partial x_i} \int \psi c_i f d\mathbf{c} = \\ \int \left[ \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial \psi}{\partial x_i} c_i + \frac{-e}{m} E_i \frac{\partial \psi}{\partial c_i} \right] f d\mathbf{c} \\ + \int S(c'_i, c_i) (\psi' - \psi) f d\mathbf{c} \end{aligned} \quad (4)$$

Ahora vamos a elegir como variables relevantes locales para describir el estado macroscópico del gas de electrones a la densidad de número local

$$n(\mathbf{x}, t) = \int f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t) d\mathbf{c}, \quad (5)$$

que define la densidad de masa  $\rho(\mathbf{x}, t) = mn(\mathbf{x}, t)$ ; la velocidad hidrodinámica local

$$v_i(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{n} \int c_i f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t) d\mathbf{c}, \quad (6)$$

que se relaciona con la densidad de corriente eléctrica mediante

$$\rho(\mathbf{x}, t) v_i(\mathbf{x}, t) = -\frac{m}{e} J_i(\mathbf{x}, t). \quad (7)$$

La densidad de energía, que al mismo tiempo determina la temperatura cinética local,

$$\rho W(\mathbf{x}, t) = \frac{3}{2} n K_B T(\mathbf{x}, t) = \int \frac{1}{2} m C^2 f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t) d\mathbf{c}, \quad (8)$$

aquí  $C_i(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t) = c_i - v_i(\mathbf{x}, t)$  es la velocidad particular. Esta se puede definir de manera alternativa mediante la traza del tensor de presiones

$$P_{ij}(\mathbf{x}, t) = \int m C_i C_j f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t) d\mathbf{c}, \quad (9)$$

por eso es que conviene separar su parte simétrica sin traza, que denotamos con paréntesis triangulares, a través de la relación  $P_{ij}(\mathbf{x}, t) = P_{\langle ij \rangle}(\mathbf{x}, t) + \frac{1}{3} p_{rr}(\mathbf{x}, t) \delta_{ij}$ . Esto nos sirve también para identificar directamente a la traza del tensor de presiones con la temperatura local. En efecto, debemos notar que el tensor de presiones puede ser escrito en la forma

$$\begin{aligned} P_{ij}(\mathbf{x}, t) &= P_{\langle ij \rangle}(\mathbf{x}, t) + p(\mathbf{x}, t) \delta_{ij} \\ &= P_{\langle ij \rangle}(\mathbf{x}, t) + \frac{2}{3} W(\mathbf{x}, t) \delta_{ij}. \end{aligned} \quad (10)$$

Finalmente, el flujo de calor se puede definir como

$$q_i(\mathbf{x}, t) = \int \frac{1}{2} m C^2 C_i f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t) d\mathbf{c}. \quad (11)$$

Las ecuaciones de balance para las variables relevantes del sistema electrónico se obtienen considerando que forman

un conjunto de variables hidrodinámicas bien definido, es decir, haciendo que

$$\psi(c_i) = \left\{ m, \frac{1}{2} m C^2, -e c_i, m C_i C_j, \frac{1}{2} m C^2 C_i \right\}. \quad (12)$$

Asimismo, podemos suponer que este conjunto de variables locales es suficiente para describir el termotransporte de electrones dentro de un esquema de la hidrodinámica generalizada en la región de frecuencias finitas. Las ecuaciones de balance que se deducen directamente a partir de la ecuación general de balance son:

La ecuación de densidad de portadores:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} - \frac{m}{e} \frac{\partial J_i}{\partial x_i} = 0; \quad (13)$$

densidad de energía:

$$\frac{\partial \rho W}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (q_i + \rho W v_i) - E_i J_i = 0; \quad (14)$$

densidad de corriente eléctrica:

$$\frac{\partial J_i}{\partial t} + \frac{-e}{m} \frac{\partial}{\partial x_i} (P_{ij} + \rho v_i v_j) - \frac{e^2}{m^2} \rho E_i = \mathbf{P}_i; \quad (15)$$

la parte simétrica sin traza del tensor de presiones:

$$\frac{\partial P_{\langle ij \rangle}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} (P_{\langle ij \rangle k} + v P_{\langle ij \rangle} v_k) - 2 J_{\langle i} E_{j \rangle} = \mathbf{P}_{\langle ij \rangle}; \quad (16)$$

y el balance de flujo de calor:

$$\begin{aligned} \frac{\partial q_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (u_{ij} + q_i v_j + q_j v_i + \rho W v_i v_j) \\ + \frac{e}{m} P_{\langle ij \rangle} E_j + \frac{5e}{2m} p E_i = \mathbf{Q}_i. \end{aligned} \quad (17)$$

La relación que existe entre la velocidad hidrodinámica y la densidad de corriente, [Ec.(8)] nos permite expresar la ecuación de flujo hidrodinámico en la forma alternativa siguiente,

$$\frac{\partial \rho v_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (P_{ij} + \rho v_i v_j) - \frac{e}{m} \rho E_i = \tilde{\mathbf{P}}_i, \quad (18)$$

con los cambios correspondientes en el término de producción.

### 3. Relaciones Constitutivas

Ahora vamos a obtener un conjunto cerrado de ecuaciones de evolución para las variables no conservadas, esto significa expresar los momentos de orden superior en términos de las variables relevantes que describen el comportamiento local, es decir, debemos hallar una representación cinética para las siguientes cantidades:

$$P_{\langle ij \rangle k} = \int m C_{\langle i} C_j \rangle C_k f d\mathbf{c} \quad \text{y} \quad u_{ij} = \int \frac{1}{2} m C^2 C_i C_j f d\mathbf{c}, \quad (19)$$

además de los términos de producción

$$\begin{aligned}
 \mathbf{P}_i &= - \int S(c_i, c'_i) [ec'_i - ec_i] f d\mathbf{x}dc, \\
 \mathbf{P}_{\langle ij \rangle} &= \int S(c_i, c'_i) [mC'_{\langle i}C'_{j \rangle} - mC_{\langle i}C_{j \rangle}] f d\mathbf{x}dc, \\
 \mathbf{Q}_i &= \int S(c_i, c'_i) \left[ \frac{1}{2}m\mathbf{C}^{2'}C'_i - \frac{1}{2}m\mathbf{C}^2C_i \right] f d\mathbf{x}dc. \quad (20)
 \end{aligned}$$

Para evaluar todas ellas, desarrollamos la función de distribución alrededor de una función de equilibrio local mediante el método de momentos de Grad. En el modelo semiclásico del gas de electrones que estamos considerando

utilizamos la distribución de Fermi-Dirac como función de peso del desarrollo,

$$f_E = \frac{2m^3}{h^3} \frac{1}{\exp \left[ \frac{\frac{1}{2}m\mathbf{C}^2 - \varphi}{K_B T} \right] + 1}, \quad (21)$$

donde  $h$  es la constante de Plank,  $K_B$  la constante de Boltzmann y  $\varphi = \varphi(\mathbf{x}, t)$  es el potencial químico local. La función de distribución de Grad se obtiene directamente aplicando el método descrito en la Ref. 10, pero lo hemos modificado para incluir un mayor número de variables relevantes. El resultado es una función de distribución fuera de equilibrio de Grad linealizada del tipo Fermi-Dirac:

$$\begin{aligned}
 f^{(13)}(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t) &= f_E(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t) \left\{ 1 + (1 - f_E(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t)) \frac{3m^2}{\nu K_B^2 T^{\frac{7}{2}}} \cdot \frac{1}{25I_4^2 - 21I_2I_6} \cdot \right. \\
 &\cdot \left. \left[ \left[ 7 \frac{K_B T}{e} (I_6 - \frac{5}{14} \frac{m\mathbf{C}^2}{K_B T} I_4) \right] J_i C_i + 5 \left( I_4 - \frac{3}{10} \frac{m\mathbf{C}^2}{K_B T} I_2 \right) q_i C_i \right] + \frac{1}{4I_4} P_{\langle ij \rangle} C_{\langle i} C_{j \rangle} \right\}. \quad (22)
 \end{aligned}$$

Aquí se ha definido la constante

$$\nu = \frac{2^{\frac{9}{2}} K_B^{\frac{3}{2}} m^{\frac{5}{2}} \pi}{h^3}, \quad (23)$$

además debemos considerar que  $I_n = I_n(\varphi/K_B T)$  representa las integrales de Fermi-Dirac. Estas últimas cantidades están definidas como en la Ref. 11:

$$I_n \left( \frac{\varphi}{K_B T} \right) = \int_0^\infty \frac{x^n dx}{\exp \left[ -\frac{\varphi}{K_B T} + x^2 \right] + 1}.$$

Con ayuda de estas integrales la densidad de masa  $\rho$  y la presión local  $p$  admiten la siguiente representación,

$$\rho = \nu T^{\frac{3}{2}} I_2, \quad p = \frac{2}{3} W = \frac{2K_B}{3m} \nu T^{\frac{5}{2}} I_4. \quad (24)$$

Ahora bien, para obtener las otras cantidades constitutivas procedemos a sustituir directamente la función de distribución  $f^{(13)}(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t)$  en las expresiones de la Eq.(19), el resultado es el conjunto de cantidades constitutivas requerido por la condición de cerradura,

$$\begin{aligned}
 P_{\langle ij \rangle k} &= \frac{4}{5} q_{\langle i} \delta_{j \rangle k}, & u_{\langle ij \rangle} &= \frac{14K_B T}{5m} \frac{I_6}{I_4} P_{\langle ij \rangle}, \\
 U &= \frac{2K_B^2}{3m^2} \nu I_6 T^{\frac{7}{2}}, \quad (25)
 \end{aligned}$$

donde  $u_{ij} = u_{\langle ij \rangle} + U \delta_{ij}$ . De forma similar podemos evaluar los términos de producción definidos en las Ecs.(20),

$$\mathbf{P}_i = \frac{-4e}{ml} \left( \frac{m}{2K_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \left[ \frac{K_B T}{e} \Theta J_i + \Lambda q_i \right], \quad (26)$$

$$\mathbf{Q}_i = \frac{-2}{l} \left( \frac{2K_B T}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \left[ \frac{K_B T}{e} \Omega J_i + \Gamma q_i \right], \quad (27)$$

$$\mathbf{P}_{\langle ij \rangle} = \frac{-1}{l} \left( \frac{2K_B T}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{I_5}{5I_4} P_{\langle ij \rangle}, \quad (28)$$

donde hemos introducido las cantidades,

$$\Theta = \frac{15I_4 I_5 - 14I_3 I_6}{25I_4^2 - 21I_2 I_6}, \quad \Lambda = \frac{9I_2 I_5 - 10I_3 I_4}{25I_4^2 - 21I_2 I_6}, \quad (29)$$

$$\Omega = \frac{21I_5 I_6 - 20I_4 I_7}{25I_4^2 - 21I_2 I_6}, \quad \Gamma = \frac{15I_4 I_5 - 12I_2 I_7}{25I_4^2 - 21I_2 I_6}. \quad (30)$$

Conviene hacer notar que los términos de producción de las ecuaciones no conservadas se pueden expresar mediante ciertos tiempos característicos de relajación. Esto lo podemos ver en las Ecs.(26-28), donde se encuentran completamente determinados a través de las integrales colisionales.

Ahora estamos en posición de escribir un conjunto completo de ecuaciones hidrodinámicas generalizadas para las variables relevantes que describen el flujo de electrones en un metal. En efecto, sustituyendo las cantidades constitutivas de la Ec.(25) en las ecuaciones de balance Ecs.(11-15), llegamos a un conjunto cerrado de ecuaciones de evolución para las variables relevantes, cuyos coeficientes dependen básicamente de  $T, \varphi, E_i$ , y de las integrales de Fermi-Dirac  $I_n$ . Las ecuaciones de balance son las siguientes: densidad de masa,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} - \frac{m}{e} \frac{\partial J_i}{\partial x_i} = 0, \quad (31)$$

densidad de energía,

$$\frac{\partial \rho W}{\partial t} + \frac{\partial q_i}{\partial x_i} - \mathcal{E}_i J_i = 0, \quad (32)$$

densidad de corriente eléctrica,

$$\begin{aligned} \frac{\partial J_i}{\partial t} - \frac{e K_B}{m^2} \nu T^{\frac{3}{2}} \left( \frac{5}{3} I_4 - \frac{\varphi}{K_B T} I_2 \right) \frac{\partial T}{\partial x_i} - \frac{e}{m} \frac{\partial P_{\langle ij \rangle}}{\partial x_i} \\ - \frac{e^2}{m^2} \nu T^{\frac{3}{2}} I_2 \mathcal{E}_i = -\frac{1}{\tau_J} J_i - \frac{e}{K_B T} \frac{1}{\tau_{JQ}} q_i; \end{aligned} \quad (33)$$

tensor de presiones,

$$\begin{aligned} \frac{\partial P_{\langle ij \rangle}}{\partial t} + \frac{4}{5} \frac{\partial q_{\langle i}}{\partial x_j \rangle} + \frac{4 K_B}{3 m} \nu T^{\frac{5}{2}} I_4 \frac{\partial v_{\langle i}}{\partial x_j \rangle} \\ + 2 \frac{e}{m} \nu T^{\frac{3}{2}} I_2 \mathcal{E}_{\langle i} v_{j \rangle} = -\frac{1}{\tau_P} P_{\langle ij \rangle}; \end{aligned} \quad (34)$$

y flujo de calor,

$$\begin{aligned} \frac{\partial q_i}{\partial t} + \frac{7 K_B T}{5 m^2} \frac{I_6}{I_4} \frac{\partial P_{\langle ij \rangle}}{\partial x_j} + \frac{e}{m} P_{\langle ij \rangle} \mathcal{E}_j \\ + \frac{5 K_B^2}{3 m^2} \nu T^{\frac{5}{2}} \left( \frac{7}{5} I_6 - \frac{\varphi}{K_B T} I_4 \right) \frac{\partial T}{\partial x_i} \\ + \frac{5 e K_B}{3 m^2} \nu T^{\frac{5}{2}} I_4 \mathcal{E}_i = -\frac{1}{\tau_Q} q_i - \frac{K_B T}{e} \frac{1}{\tau_{QJ}} J_i, \end{aligned} \quad (35)$$

donde el campo eléctrico efectivo que actúa sobre el gas de electrones se ha definido como

$$\mathcal{E}_i = E_i + \frac{1}{e} \frac{\partial \varphi}{\partial x_i}. \quad (36)$$

Hemos interpretado el lado derecho de estas últimas ecuaciones como las contribuciones a los procesos de relajación de las variables relevantes no conservadas. Los tiempos de relajación correspondientes, están dados por las expresiones

$$\begin{aligned} \tau_J^{-1} = \frac{4 K_B T}{m l} \left( \frac{m}{2 K_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \Theta, \quad \tau_Q^{-1} = \frac{2}{l} \left( \frac{2 K_B T}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \Gamma, \\ \tau_{JQ}^{-1} = \frac{4 K_B T}{m l} \left( \frac{m}{2 K_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \Lambda, \quad \tau_{QJ}^{-1} = \frac{2}{l} \left( \frac{2 K_B T}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \Omega, \end{aligned} \quad (37)$$

mientras que  $\tau_P^{-1}$  se puede identificar directamente en la Ec.(28). Estos tiempos son muy importantes porque constituyen la conexión entre la descripción microscópica y macroscópica local de los procesos de transporte de electrones en el metal. La importancia de estos tiempos de relajación, con relación al establecimiento del equilibrio local, está determinada por las Ecs.(29-30) a través de su dependencia sobre el potencial químico local.

#### 4. Relaciones constitutivas generalizadas

Para determinar los mecanismos dominantes de relajación del colectivo de electrones, necesitamos conocer los coeficientes de transporte generalizados correspondientes a campos eléctricos variables y de intensidad relativamente baja. En tal caso estos coeficientes de transporte dependen de la frecuencia y eventualmente de los campos eléctricos aplicados cuando éstos son muy intensos. Esta situación particular ha sido estudiada recientemente para el caso de electrones fuera de equilibrio en semiconductores, como podemos ver en la Ref. 11; sin embargo, ahí solamente se discute el comportamiento de la conductividad térmica del sistema, la cual proviene de un formalismo que se basa en el análisis numérico de las funciones de correlación temporal.

Las relaciones constitutivas generalizadas que describen el termotransporte de electrones, para el modelo cinético de electrones fuera de equilibrio que estamos considerando, se obtienen mediante un proceso de reducción del número de variables relevantes a la aproximación de 8 – *momentos de Grad*. En esta aproximación los coeficientes de transporte más importantes que caracterizan los procesos termoeléctricos de un metal se encuentran determinados a través de las relaciones constitutivas generalizadas correspondientes. Para ser más precisos, debemos hacer que  $P_{\langle ij \rangle} = 0$  en las ecuaciones hidrodinámicas no conservadas para la densidad de corriente eléctrica  $J_i$  y para el flujo de calor  $q_i$ , en las Eqs.(33,35) de la sección. anterior. Esto nos permite expresarlas como sigue:

$$\begin{aligned} \frac{\partial J_i}{\partial t} + \frac{5 e K_B}{3 m^2} \nu T^{\frac{7}{2}} I_4 \frac{\partial T^{-1}}{\partial x_i} + \frac{-e^2}{m^2} \nu T^{\frac{5}{2}} I_2 \mathbf{E}_i \\ = -\frac{1}{\tau_J} J_i - \frac{e}{K_B T} \frac{1}{\tau_{JQ}} q_i \end{aligned} \quad (38)$$

y

$$\begin{aligned} \frac{\partial q_i}{\partial t} - \frac{7 K_B^2}{3 m^2} \nu T^{\frac{9}{2}} I_6 \frac{\partial T^{-1}}{\partial x_i} + \frac{5 e K_B}{3 m^2} \nu T^{\frac{7}{2}} I_4 \mathbf{E}_i \\ = -\frac{1}{\tau_Q} q_i - \frac{K_B T}{e} \frac{1}{\tau_{QJ}} J_i, \end{aligned} \quad (39)$$

donde

$$\mathbf{E}_i = \frac{1}{T} \mathcal{E}_i + \frac{1}{e} \frac{\partial \varphi T^{-1}}{\partial x_i}. \quad (40)$$

A partir de estas ecuaciones se pueden determinar los coeficientes de termotransporte, y al mismo tiempo verificar que satisfacen las relaciones de reciprocidad de Onsager en la región de frecuencias finitas. El método particular que vamos a implementar consiste en tomar la transformada de Fourier de las Ecs.(38,39), y el sistema algebraico que resulta se resuelve directamente para  $J_i$  y  $q_i$ . Siguiendo el procedimiento establecido en la Ref. 12, vamos a obtener una descripción de la hidrodinámica generalizada del gas de electrones. El resultado son las relaciones constitutivas del termotransporte de

electrones con coeficientes generalizados dependientes de la frecuencia, es decir,

$$J_i(\omega) = L_{11}(\omega)\mathbf{E}_i(\omega) + L_{12}(\omega)T\frac{\partial T^{-1}(\omega)}{\partial x_i}, \quad (41)$$

$$q_i(\omega) = L_{21}(\omega)\mathbf{E}_i(\omega) + L_{22}(\omega)T\frac{\partial T^{-1}(\omega)}{\partial x_i}. \quad (42)$$

Aquí hemos introducido la notación que usualmente es utilizada para denotar a los coeficientes termoeléctricos, tanto en la versión fenomenológica como en la descripción de funciones de correlación,

$$\begin{aligned} L_{11}(\omega) &= \int_0^\infty \langle \delta[c(0)]\delta[c(t)] \rangle e^{-i\omega t} dt \\ &= \frac{\chi e^2 l}{K_B} T^2 \frac{(5I_4\Lambda + 3I_2\Gamma) - 3i\omega\tau I_2}{(\Theta\Gamma - \Omega\Lambda) - (\omega\tau)^2 - i\omega\tau(\Theta + \Gamma)}, \end{aligned} \quad (43)$$

$$\begin{aligned} L_{12}(\omega) &= \int_0^\infty \langle \delta[c(0)]\delta[c(t)]\mathcal{E}_k(t) \rangle e^{-i\omega t} dt \\ &= -\chi e l T^2 \frac{(7I_6\Lambda + 5I_4\Gamma) - 5i\omega\tau I_4}{(\Theta\Gamma - \Omega\Lambda) - (\omega\tau)^2 - i\omega\tau(\Theta + \Gamma)}, \end{aligned} \quad (44)$$

$$\begin{aligned} L_{21}(\omega) &= \int_0^\infty \langle \delta[c(0)]\mathcal{E}_k(0)\delta[c(t)] \rangle e^{-i\omega t} dt \\ &= -\chi e l T^3 \frac{(3I_2\Omega + 5I_4\Theta) - 5i\omega\tau I_4}{(\Theta\Gamma - \Omega\Lambda) - (\omega\tau)^2 - i\omega\tau(\Theta + \Gamma)}, \end{aligned} \quad (45)$$

$$\begin{aligned} L_{22}(\omega) &= \int_0^\infty \langle \delta[c(0)]\mathcal{E}_k(0)\delta[\mathcal{E}_k(t)] \rangle e^{-i\omega t} dt \\ &= \chi e l T^2 \frac{K_B T}{e} \frac{(5I_4\Omega + 7I_6\Theta) - 7i\omega\tau I_6}{(1 - i\omega\tau/\Theta)(1 - i\omega\tau/\Gamma)\Theta\Gamma - \Omega\Lambda}; \end{aligned} \quad (46)$$

aquí  $\chi = 2^3 m K_B^2 \pi / 3h^3$ ,  $\tau = \tau_J$ , y  $\mathcal{E}_k = mC^2/2$  es la energía cinética del electrón. En estas expresiones  $c(t)$  es la componente de la velocidad del electrón a lo largo del campo eléctrico aplicado. Los paréntesis triangulares denotan un promedio temporal de acuerdo con la suposición ergódica. Debido a que se cumple la siguiente igualdad:

$$(7I_6\Lambda + 5I_4\Gamma) = (3I_2\Omega + 5I_4\Theta), \quad (47)$$

se obtiene inmediatamente que los coeficientes cruzados de transporte son iguales, es decir,

$$L_{12}(\omega) = L_{21}(\omega). \quad (48)$$

Esta ecuación es precisamente la relación de reciprocidad de Onsager para coeficientes termoeléctricos dependientes de la frecuencia. No obstante que este resultado es bastante conocido desde hace tiempo para los coeficientes usuales [13-15],

conviene resaltar el hecho de que en nuestro caso particular proviene de un modelo cinético del gas de electrones fuera de equilibrio y que los tiempos característicos de relajación correspondientes están completamente determinados a través de las integrales de Fermi-Dirac. Se puede observar que las relaciones de reciprocidad se cumplen en la región de frecuencias finitas y que en el límite de frecuencias bajas (cuando  $\omega \rightarrow 0$ ) se recuperan los coeficientes usuales de transporte.

Una forma alternativa de escribir las ecuaciones hidrodinámicas de relajación de la densidad de corriente  $J_i$  y del flujo de calor  $q_i$ , que permite visualizar de manera tradicional los efectos termoeléctricos es la siguiente:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_i(\omega) &= -\epsilon(\omega) \frac{\partial T(\omega)}{\partial x_i} + \rho(\omega) J_i(\omega), \\ q_i(\omega) &= -\lambda(\omega) \frac{\partial T(\omega)}{\partial x_i} - \left( \Pi(\omega) + \frac{\varphi}{e} \right) J_i(\omega). \end{aligned} \quad (49)$$

En estas ecuaciones  $\epsilon(\omega)$  es el coeficiente absoluto de termopotencia,  $\rho(\omega)$  es el coeficiente de resistividad eléctrica,  $\lambda(\omega)$  corresponde a la conductividad térmica y  $\Pi(\omega)$  es el coeficiente de Peltier generalizado. Estos coeficientes generalizados están dados explícitamente por

$$\begin{aligned} \epsilon(\omega) &= \frac{\Pi(\omega)}{T} = \left( \frac{L_{12}(\omega)}{L_{21}(\omega)} + \frac{\varphi}{e} \right) = \frac{K_B}{e} \\ &\times \frac{\left( 5I_4 - \frac{\varphi}{K_B T} 3I_2 \right) (1 - i\omega\tau/\Gamma) \Gamma + \left( 7I_6 - \frac{\varphi}{K_B T} 5I_4 \right) \Lambda}{(1 - i\omega\tau/\Gamma) 3I_2\Gamma + 5I_4\Lambda}, \end{aligned} \quad (50)$$

$$\begin{aligned} \sigma(\omega) &= \rho(\omega)^{-1} = \chi e l T^2 \frac{e}{K_B T} \\ &\times \frac{(5I_4\Lambda + 3I_2\Gamma) - 3i\omega\tau I_2}{(\Theta\Gamma - \Omega\Lambda) - (\omega\tau)^2 - i\omega\tau(\Theta + \Gamma)}, \end{aligned} \quad (51)$$

$$\begin{aligned} \lambda(\omega) &= \frac{1}{T} \left( \frac{L_{22}(\omega)L_{11}(\omega) - L_{12}(\omega)L_{21}(\omega)}{L_{11}(\omega)} \right) \\ &= \chi e l T^2 \frac{K_B}{e} \frac{21I_2I_6 - 25I_4^2}{(5I_4\Lambda + 3I_2\Gamma) - 3i\omega\tau I_2}. \end{aligned} \quad (52)$$

En este contexto los resultados fenomenológicos de la Ref. 13 se amplían bajo la consideración de que los coeficientes de transporte se pueden interpretar en términos de ciertas funciones de correlación que se evalúan a través de un modelo cinético. En efecto, en esta referencia se considera una expresión general para la conductividad térmica en términos de las funciones de correlación correspondientes, con una expresión similar para el número de Lorentz generalizado,

$$L(\omega) = \frac{\lambda(\omega)}{T\sigma(\omega)}, \quad (53)$$

siendo  $\sigma(\omega)$  la conductividad eléctrica generalizada. En este caso los coeficientes  $L_{ij}(\omega)$  representan las funciones de correlación temporal entre la densidad de corriente eléctrica y el flujo de calor. Este punto es muy importante porque nos

permite poner en contacto dos descripciones completamente distintas de interpretación del termotransporte de electrones; a saber, el modelo cinético que hemos desarrollado y los resultados que provienen del análisis computacional de las funciones de correlación.

Debe notarse que los coeficientes de transporte generalizados son funciones complejas de la frecuencia, debido a lo cual es necesario analizar por separado su parte real e imaginaria. Los resultados están normalizados con respecto al valor de los coeficientes usuales, es decir, respecto a su valor cuando  $\omega \rightarrow 0$ . La Fig. 1 muestra el comportamiento de la parte real de la conductividad eléctrica como función de la frecuencia adimensional  $\omega\tau$ . En esta figura hemos graficado su comportamiento para varios valores del potencial químico normalizado  $\varphi/K_B T$ . Observamos que se presentan algunas modificaciones interesantes en la componente reactiva del gas de electrones. La parte imaginaria también presenta una situación similar, pero solamente para ciertos valores del potencial químico, como puede observarse en la Fig. 2. El coeficiente de termopotencia se encuentra graficado en las Figs. 3 y 4, hemos considerado algunos valores crecientes del potencial químico, con ello notamos que disminuye sustancialmente el efecto de este coeficiente tanto en su parte real como en la imaginaria. Las Figs. 5 y 6, describen la parte real e imaginaria de la conductividad térmica dependiente de la frecuencia. Se presentan algunas curvas que corresponden a diferentes valores del potencial químico. Su comportamiento presenta los rasgos generales que se esperan de acuerdo al análisis de las funciones de correlación temporal que la describen en la Ref. 12. Este coeficiente generalizado es más sensible a los cambios del potencial químico en comparación con el coeficiente termoeléctrico y la conductividad eléctrica.

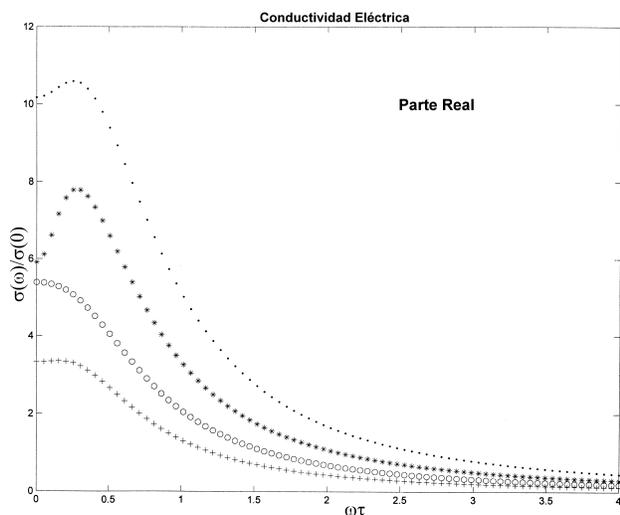


FIGURA 1. Parte real de la conductividad eléctrica como función de la frecuencia adimensional  $\omega\tau$ . Las líneas  $-+-$ ,  $-o-$ ,  $-*-$ ,  $-●-$  corresponden a los valores, 0,0, 0,5, 1,0, 1,5, del potencial químico normalizado  $\varphi/K_B T$ .

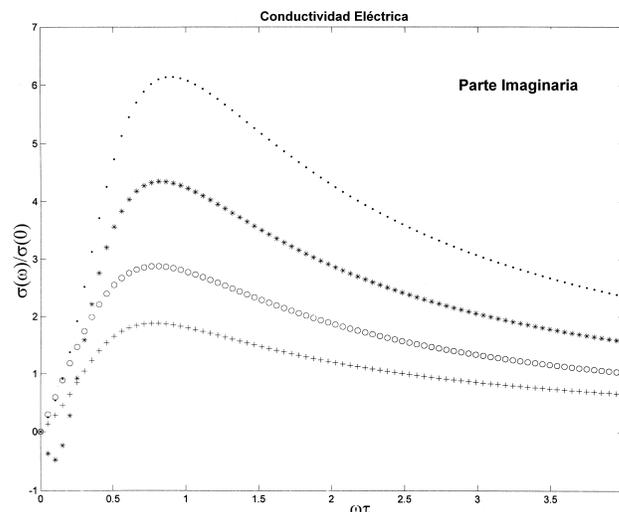


FIGURA 2. Parte imaginaria de la conductividad eléctrica en función de la frecuencia adimensional  $\omega\tau$ . Las líneas  $-+-$ ,  $-o-$ ,  $-*-$ ,  $-●-$  representan los valores, 0,0, 0,5, 1,0, 1,5, del potencial químico normalizado  $\varphi/K_B T$ .

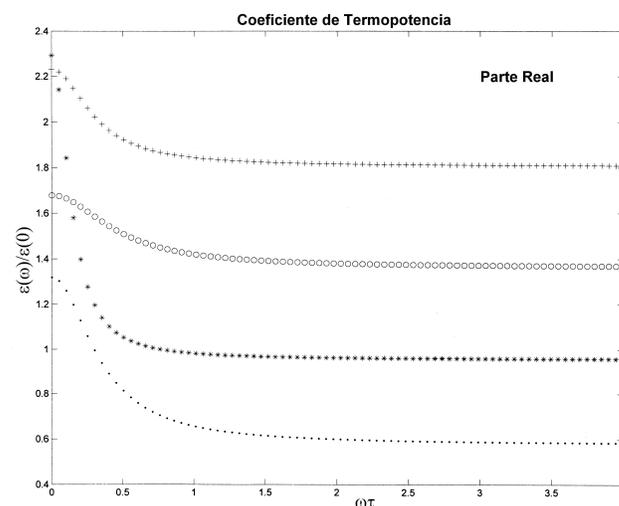


FIGURA 3. Parte real del coeficiente de termopotencia eléctrica como función de la frecuencia adimensional  $\omega\tau$ . Las líneas  $-+-$ ,  $-o-$ ,  $-*-$ ,  $-●-$  están asociadas a los valores de 0,0, 0,5, 1,0, 1,5, del potencial químico normalizado  $\varphi/K_B T$ .

### 5. Conclusiones

En este trabajo se presenta un análisis hidrodinámico del termotransporte de un gas de electrones fuera de equilibrio en un metal, a través del modelo de Lorentz-Sommerfeld y del método de momentos de Grad. En la aproximación a trece momentos, la densidad de portadores, densidad de corriente eléctrica, el tensor de presiones y el flujo de calor son considerados como variables relevantes locales. Las ecuaciones de balance para estas variables se obtienen a partir de la ecuación modificada de Boltzmann mediante las técnicas usuales del método Grad empleadas en la teoría cinética de gases diluidos.

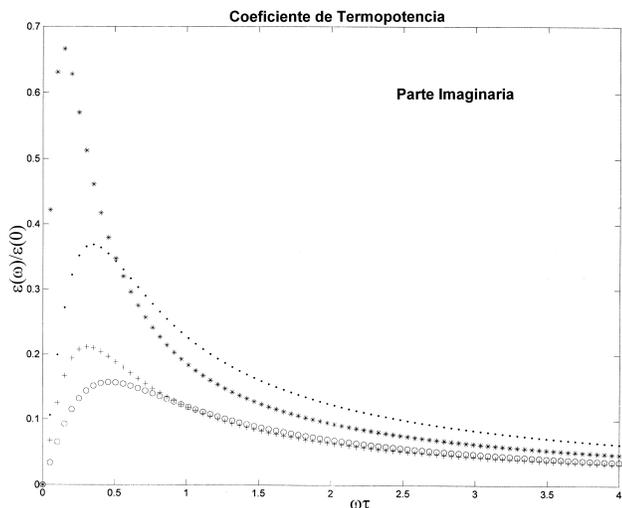


FIGURA 4. Parte imaginaria del coeficiente de termopotencia eléctrica en función de la frecuencia adimensional  $\omega\tau$ . Las líneas  $-+-$ ,  $-o-$ ,  $-*-$ ,  $-●-$  corresponden a los valores, 0,0, 0,5, 1,0, 1,5, del potencial químico normalizado  $\varphi/K_B T$ .

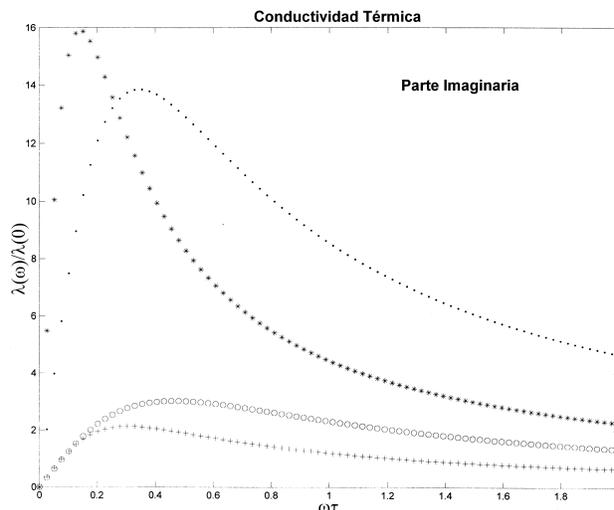


FIGURA 6. Parte imaginaria de la conductividad térmica versus la frecuencia adimensional  $\omega\tau$ . Las líneas  $-+-$ ,  $-o-$ ,  $-*-$ ,  $-●-$  representan los valores, 0,0, 0,5, 1,0, 1,5, del potencial químico normalizado  $\varphi/K_B T$ .

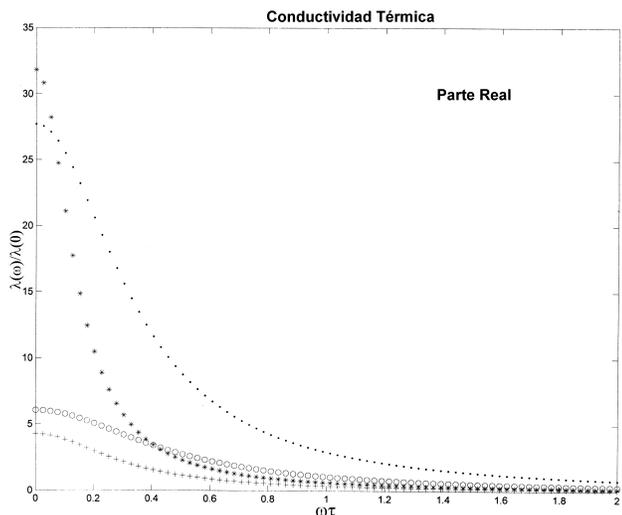


FIGURA 5. Parte real de la conductividad térmica versus la frecuencia adimensional  $\omega\tau$ . Las líneas  $-+-$ ,  $-o-$ ,  $-*-$ ,  $-●-$  corresponden a los valores de 0,0, 0,5, 1,0, 1,5, del potencial químico normalizado  $\varphi/K_B T$ .

Se utiliza una función de distribución Fermi-Dirac fuera de equilibrio para representar los flujos de orden superior en términos de las variables relevantes; con ello resolvemos el problema de cerradura de las ecuaciones de balance. De forma similar podemos evaluar las integrales de colisión asociadas a los términos de producción, sólo que los resultados se presentan en términos de ciertos tiempos característicos de relajación. Estos últimos dependen directamente del potencial químico local a través de las integrales de Fermi-Dirac y tienen la peculiaridad de que determinan el comportamiento de los coeficientes de termotransporte de electrones, tanto en el régimen estacionario como en la región de frecuencias finitas.

Los coeficientes de transporte termoeléctricos generalizados se obtienen a través de un proceso mediante el cual se reduce el número de variables relevantes en el espacio de frecuencias. Las ecuaciones hidrodinámicas de la densidad de corriente eléctrica y el flujo de calor se expresan como relaciones constitutivas del gradiente de temperatura y del campo eléctrico aplicado. Los coeficientes  $L_{ij}(\omega)$  que las determinan, satisfacen las relaciones de reciprocidad de Onsager en la región de frecuencias finitas. No obstante que esta situación ha sido mencionada en la literatura para semiconductores, por ejemplo en la Ref. 11, en nuestro esquema se obtiene directamente de un modelo cinético autoconsistente.

Una forma alternativa de presentar los resultados del termotransporte de electrones consiste en que el campo eléctrico aplicado y el flujo de calor se escriban como relaciones constitutivas de la densidad de corriente eléctrica y del gradiente de temperatura. Esta representación nos permite hacer la generalización de los coeficientes usuales de transporte tales como la conductividad eléctrica, el coeficiente de termopotencia y la conductividad térmica en la región de frecuencias finitas. Sobresale el hecho de que podemos relacionar nuestro formalismo con los resultados que provienen de un análisis numérico de las funciones de correlación temporal. En particular, la conductividad térmica generalizada y el coeficiente de termotransporte se pueden expresar en términos de los coeficientes  $L_{ij}(\omega)$ , las funciones microscópicas de correlación temporal, que podemos evaluar completamente dentro de un modelo cinético de la hidrodinámica generalizada.

### Agradecimientos

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por CONACyT-México bajo el rubro Proyecto de Investigación 32100-E.

1. D.K. Ferry, *Semiconductors*, (Macmillan Pub. Co. Inc. 1991).
2. A. M. Anile, Pennisi, S., *Phys. Rev. B* **46** (1992) 13186.
3. A. M. Anile, Muscato, O., *Phys. Rev. B* **51** (1995) 16728.
4. A. M. Anile, Muscato, O., *Continuum. Mech. Thermodyn* **8** (1996) 131.
5. M. Trovato, P. Falsaperla, *Phys. Rev. B* **57** (1998) 4456.
6. M. Trovato, L. Reggiani, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 16667.
7. A. Sommerfeld, *Thermodynamics and Statistical Mechanics, Lectures in theoretical Physics*, Vol. V. (Academic Press NY 1955).
8. H. Grad, *Principles of the Kinetic Theory of Gases, Thermodynamic in Gases*, Handbuecher Physik, Springer -Verlag, Berlin, 12 (1958).
9. G. M. Kremer, C. H. Lepienski, *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **14** (1989) 325.
10. R. K. Pathria, *Statistical Mechanics*, (Pergamon Press, Oxford, 1978).
11. P. Golinelli, L. Varani, L. Reggiani, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 1115.
12. R.M. Velasco, L.S. García-Colín, *Phys. Rev. A* **44** (1991) 4961.
13. W. Jones, N. H. March, *Theoretical Solid State Physics*, Vol 2 (John Wiley and Sons NY 1973).
14. I. Müller, T. Ruggeri, *Extended Thermodynamics*, (Springer-Verlag New York 1993).
15. D. Jou, J. Casas-Vázquez, G. Lebon, *Extended Irreversible Thermodynamics*, (Springer-Verlag, Berlín Heidelberg 1993).