

Principios de termodinámica fuera de equilibrio en teoría de fenómenos termoeléctricos y electrotérmicos

G. N. Logvinov, Oscar Angeles Fragoso
 México, DF, México. Instituto Politécnico Nacional, Sección de Estudios de Posgrado e Investigación
 Av. Santa Ana, 1000

Yu. G. Gurevich*
 Departamento de Física, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN
 Apartado Postal 14-740, 07000
 (Recibido: 15 de marzo de 2007; Aceptado: 15 de mayo de 2007)

Se presenta un estudio comprensivo de los mecanismos de calentamiento y enfriamiento originados por una corriente eléctrica en un dispositivo semiconductor. Los autores analizan los efectos de Peltier, Joule y Thomson en la aproximación de corrientes eléctricas débiles. Se ofrece una nueva interpretación y formulación del efecto Thomson. Cierta atención se presta a algunas cuestiones de termodinámica fuera de equilibrio de los fenómenos termoeléctrico y electrotérmico que exigen ciertas especificaciones.

Palabras clave: Efecto Seebeck; Efecto Peltier; Efecto Thomson; Ecuación de balance de calor

A comprehensive study of the mechanisms of heating and cooling originated by the electrical current in semiconductor devices is reported. The authors study the Peltier, Joule and Thomson phenomena self-consistently in approximation of a weak electric current. A new formulation and interpretation of the Thomson effect are offered. Along with new results, a certain attention is paid to some questions of nonequilibrium thermodynamics of thermoelectric and electrothermic phenomena, which demand some definition.

Keywords: Seebeck effect; Peltier effect; Thomson effect; Heat balance equation

1. Introducción

Como efectos termoeléctricos usualmente se consideran tres, los cuales son el efecto Seebeck, Peltier y Thomson [1], todos ellos son observados experimentalmente.

El efecto Seebeck consiste en la aparición de una corriente eléctrica en presencia de un gradiente de temperatura en circuito cerrado que está formado por dos conductores (semiconductores) diferentes.

El efecto Peltier consiste en el hecho de que al paso de una corriente eléctrica a través de la unión de dos conductores distintos, esta unión puede enfriarse o calentarse, comparado con la temperatura del medio ambiente dependiendo de la dirección de la corriente eléctrica.

El efecto Thomson consiste en aquello de que al paso de una corriente eléctrica en un sistema térmico heterogéneo, es decir, la existencia del gradiente de temperatura, surge una fuente volumétrica de calor, adicional a la fuente de calor de Joule.

Como regla, cada uno de estos fenómenos es estudiado por separado. En los procesos reales que ocurren al paso de una corriente eléctrica a través de las estructuras semiconductoras o en la creación de gradientes de temperatura dentro de los mismos, todos estos fenómenos se manifiestan simultáneamente [2]. Es por esto que el problema que los autores plantean en el presente trabajo consiste en el desarrollo de un enfoque general, que permite estudiar los tres efectos mencionados anteriormente desde posiciones únicas. Tal enfoque es

fundamentado en los principios básicos de termodinámica fuera de equilibrio.

2. Efectos termoeléctricos y efectos electrotérmicos

Como se indica anteriormente, los efectos Seebeck, Peltier y Thomson se remontan tradicionalmente a los efectos termoeléctricos.

Desde nuestro punto de vista el nombre del efecto debe reflejar su causa y consecuencia. En los efectos termoeléctricos de generación de corriente eléctrica (la fuerza electromotriz) de inicio se da la diferencia de las temperaturas, gracias a lo cual en el circuito termoeléctrico surge un flujo de calor y como consecuencia un flujo de carga eléctrica. Por esta causa el efecto Seebeck indudablemente pertenece a este grupo de efectos.

En el efecto Peltier, al contrario del efecto Seebeck, inicialmente se supone una fuente externa de corriente eléctrica, que en el circuito heterogéneo cerrado lleva a la aparición de las distribuciones de temperatura, que en algunos casos lleva a la disminución de la temperatura comparada con la temperatura de equilibrio. En este caso, de una manera más correcta, el efecto Peltier debe nombrarse efecto electrotérmico.

Por esta causa, en el efecto de calentamiento de los portadores de carga eléctrica en presencia de un campo eléctrico (efecto Joule) es conveniente tomar en cuenta los efectos electrotérmicos.

En caso de los efectos Joule y Thomson, su definición en la clasificación indicada depende de un proceso en el cual se estudia la generación de fuerza electromotriz o el

enfriamiento termoeléctrico. En el primer caso, este efecto tiene relación con los efectos termoeléctricos y es la cantidad de segundo orden por la diferencia de temperaturas de calentamiento y enfriamiento ΔT , puesto que la corriente eléctrica así como el gradiente de temperatura son proporcionales a dicha diferencia de temperatura. Así, los efectos termoeléctricos Joule y Thomson son del mismo orden por la diferencia ΔT .

En el caso del efecto Peltier el gradiente de temperatura aparece como la consecuencia del paso de la corriente eléctrica en el medio heterogéneo. Es claro que en dicho efecto la emisión o absorción de calor de Thomson tiene relación con los efectos electrotrémicos, así como el calentamiento de Joule. Estos dos efectos son en este caso los efectos de segundo orden por la corriente eléctrica que circula [3].

Comúnmente en los efectos termoeléctricos están involucrados los efectos de Seebeck, Peltier y Thomson, mencionados anteriormente. Esta terminología se ha desarrollado históricamente y en algunos casos no está relacionada adecuadamente con la esencia del fenómeno.

Por el contrario, en el efecto Peltier una fuente externa de corriente eléctrica es la causa, la cual en un circuito cerrado no uniforme genera flujos térmicos de difusión y como consecuencia las distribuciones de temperatura que pueden resultar en una disminución de temperatura en comparación con un valor en equilibrio. En este caso el efecto Peltier es más adecuado para término de electrotrémico.

Por esta razón el calentamiento de portadores de carga en el campo eléctrico externo (efecto Joule) puede ser considerado como un efecto termoeléctrico si la corriente eléctrica es generada por la fuerza termo electromotriz (termo FEM). Si la corriente eléctrica tiene una fuente externa, este efecto debe hacer referencia a los efectos electrotrémicos. En el primer caso el efecto es cuadrático en la diferencia de temperatura entre el calentador y el enfriador. En el segundo caso el efecto es cuadrático en la corriente eléctrica.

Dentro de esta clasificación el efecto Thomson es también definido por el proceso estudiado: generación térmica de FEM o enfriamiento. En el primer caso se refiere al efecto termoeléctrico y es cuadrático en la diferencia de temperatura entre el calentador y el enfriador pues la corriente eléctrica es proporcional a ella. Así, el efecto termoeléctrico Joule y el efecto termoeléctrico Thomson son del mismo orden en la diferencia de temperatura ΔT .

En el efecto Peltier el gradiente de temperatura aparece como consecuencia de la corriente eléctrica en un medio no uniforme. Es claro que en este caso el efecto Thomson es electrotrémico. En este caso es cuadrático con respecto a la corriente eléctrica al igual que el efecto electrotrémico Joule [2].

Podemos considerar un circuito eléctrico cerrado en el cual hay un gradiente de temperatura creado por dos contactos térmicos con dos termostatos externos y una corriente eléctrica creada por una fuente externa. En este caso es imposible relacionar el efecto Joule o efecto

Thomson con los fenómenos termoeléctricos o electrotrémicos. Sin embargo, tales circuitos no son de particular interés.

3. Flujos en los fenómenos termoeléctricos y electrotrémicos

Ambos efectos termoelectrónicos y electrotrémicos aparecen en circuitos cerrados donde los flujos de energía, calor y carga fluyen simultáneamente. A pesar del hecho de que las definiciones de esos flujos han sido conocidos por un largo tiempo, en un número de referencias son definidas por diferentes expresiones. Por ejemplo, en [4, 6] el flujo de energía es definido como:

$$\vec{w} = -\kappa \nabla T + (\Pi + \tilde{\varphi}) \vec{j}, \quad (1a)$$

Donde $\tilde{\varphi} = \varphi + \frac{\mu}{e}$ es el potencial electroquímico, φ y μ son los potenciales eléctricos y químicos, correspondientemente, e es la carga elemental (para electrones es negativo), \vec{j} es la densidad de corriente eléctrica.

En la referencia [7] el mismo flujo es definido como:

$$\vec{w} = -\kappa \nabla T + \left(\Pi + \frac{\mu}{e} \right) \vec{j}, \quad (1b)$$

El flujo de calor \vec{q} [6] está definido de la siguiente manera:

$$\vec{q} = -\kappa \nabla T + \Pi \vec{j}. \quad (2a)$$

Mientras que el flujo de calor en [8] tiene otra forma:

$$\vec{q} = -\kappa \nabla T + \left(\Pi + \frac{\mu}{e} \right) \vec{j}. \quad (2b)$$

Jan Tauc [9] identifica el flujo de calor como un flujo de energía cinética $\vec{q} = \frac{1}{2} \langle v^2 \rangle \vec{j}$, donde $\langle v^2 \rangle$ es el valor promedio de la energía cinética de los electrones que se mueven en un campo eléctrico externo. Una definición similar de flujo de calor puede ser encontrada en la referencia L. Girifalco [10].

Lo mostrado anteriormente es incompleto, pero suficiente para que surja la pregunta: ¿Qué forma realmente debería tener el flujo de energía y el flujo de calor? Esta pregunta igualmente afecta al flujo de entropía.

Es necesario buscar una respuesta en las bases generales de la termodinámica aplicada a procesos termoeléctricos y electrotrémicos irreversibles. En este punto involucraremos los siguientes trabajos [11, 12]. Este problema es muy importante debido a que cuando no se entiende el concepto de flujos de calor no se puede entender el concepto de fuente de calor.

Comúnmente los procesos irreversibles son provocados por la acción de una o varias fuerzas termodinámicas sobre un sistema termodinámico. El término <<fuerza>> es usado en este caso no como en el tradicional sentido. Se pueden designar valores como por ejemplo, gradientes de temperatura y concentración. Como resultado de la acción de esas fuerzas varios flujos aparecen en el sistema, por ejemplo, flujos de carga, de calor y de energía.

Si el sistema termodinámico es caracterizado por algunos parámetros termodinámicos extensivos $X_k, k = 1, 2, \dots$, de acuerdo a [11] la fuerza que describe el cambio del parámetro es igual a

$$F_k = \frac{\partial S}{\partial X_k}, \tag{3}$$

donde dS es el cambio de entropía para la variación de parámetro X_k .

Para ser más demostrativos, limitaremos nuestro estudio al entorno del fenómeno en el que estamos interesados. En este caso los parámetros extensivos pueden ser la energía interna W y el número N de partículas en el sistema.

Primero consideremos un macro sistema aislado que consta de dos subsistemas homogéneos en contacto, cada uno es caracterizado por su energía interna $W_k (k = 1, 2)$ y el número de partículas $N_k (k = 1, 2)$ que pueden pasar de un subsistema al otro. En muchos casos cada subsistema debe ser considerado como uno compuesto de varios subsistemas de cuasi partículas en semiconductores, por ejemplo electrones y fonones [8, 13]. Frecuentemente una característica importante de los subsistemas de cuasi partículas es que la interacción en un subsistema de cuasi partículas es mucho más fuerte que entre subsistemas que contiene esas cuasi partículas. Es posible que los subsistemas estén en estado de equilibrios locales por si mismos pero no en equilibrio entre ellos en el mismo elemento de volumen. Tal situación es realizada, por ejemplo, en los efectos de electrones calientes [8].

En este trabajo por simplicidad y debido al tamaño de este artículo nos limitamos a un caso cuando los subsistemas de cuasi partículas en un volumen dado están en equilibrio el uno con el otro, y la interacción termodinámica toma lugar entre subsistemas de contacto en el espacio. Por otra parte, a futuro sólo consideraremos partículas reales, por ejemplo aquellas que no pueden “aniquilar”. Fonones, por ejemplo, no se refieren a esas partículas. Además, asumimos que esos procesos de recombinación están ausentes en el sistema.

Si el sistema está aislado, la energía y el número de partículas en el permanecen constantes:

$$W_1 + W_2 = Const$$

$$N_1 + N_2 = Const$$

Para ambos subsistemas la primera ley de termodinámica se escribe como [12]:

$$dS_1 = \frac{1}{T_1} dW_1 - \frac{\mu_1}{T_1} dN_1$$

$$dS_2 = \frac{1}{T_2} dW_2 - \frac{\mu_2}{T_2} dN_2 \tag{4}$$

Aquí $dS_{1,2}$ son los cambios de entropía en los subsistemas 1 y 2, respectivamente.

Un cambio total de entropía es descrito como:

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{1}{T_1} dW_1 + \frac{1}{T_2} dW_2 - \left(\frac{\mu_1}{T_1} dN_1 + \frac{\mu_2}{T_2} dN_2 \right)$$

Tomando en consideración las condiciones de conservación de la energía y del número de partículas mencionado anteriormente, obtenemos:

$$dS = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dW_1 + \left(\frac{\mu_1}{T_2} - \frac{\mu_2}{T_1} \right) dN_1. \tag{5}$$

De la definición (3) y la expresión (5) se deduce que hay dos fuerzas en nuestro sistema termodinámico:

$$F_1 = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \quad \text{y} \quad F_2 = \frac{\mu_2}{T_2} - \frac{\mu_1}{T_1}$$

La primera fuerza es igual a cero cuando la temperatura en el sistema no cambia. El igualar a cero esta fuerza significa que hay equilibrio térmico en el sistema.

Si asumimos que la temperatura es idéntica a través del sistema y el número de partículas en el subsistema es diferente, la segunda fuerza F_2 es responsable del movimiento de partículas de un subsistema a otro. Este movimiento está ausente en el caso de que los potenciales químicos sean iguales. Por lo tanto, el proceso de transición de partículas del subsistema con alto potencial químico dentro del subsistema con bajo potencial químico está definido en el momento cuando los potenciales químicos de ambos subsistemas llegan a ser iguales, y esto es cuando $F_2 = 0$.

Este razonamiento es fácilmente generalizado para cualquier cantidad de subsistemas.

Como se conoce [12], la principal expresión de no equilibrio termodinámico puede ser obtenida sobre la base del concepto local de equilibrio. En este caso todo el sistema termodinámico es mentalmente roto dentro de un conjunto de subsistemas infinitesimales (sistemas que son pequeños y sin embargo suficientes para aplicar funciones termodinámicas, por ejemplo, temperatura, potencial químico, energía interna, entropía, etc.). Por lo tanto todo lo antes mencionado permanece verdadero para el sistema formado de subsistemas infinitesimales. En este caso las expresiones para las fuerzas F_1 y F_2 se transforman, respectivamente, en $F_1 = \nabla \left(\frac{1}{T} \right)$ y $F_2 = -\nabla \left(\frac{\mu}{T} \right)$.

Asumiendo, como hemos mencionado, que todos los subsistemas de partículas dentro del volumen elemental están en equilibrio y usando la expresión conocida

$dq = Tds$ [12] (donde dq es la cantidad de calor – un cambio de la energía debida a procesos termodinámicos fuera de equilibrio), la primera ley de termodinámica por unidad de volumen de una sustancia tiene la siguiente forma:

$$dq = d\varepsilon - \mu(\bar{r})dn. \quad (6)$$

En la ecuación (6) $d\varepsilon$ es el cambio de la energía interna en unidad de volumen (el cambio de la energía cinética en este caso), dn es el cambio de concentración de partículas.

Supongamos ahora que nuestro sistema es un sistema termodinámicamente aislado de partículas cargadas de una clase con una carga e . También asumimos que en este sistema el campo eléctrico ha aparecido. En este caso la energía potencial de las partículas cargadas es igual a $q\phi = en\phi$ (ϕ es el potencial del campo eléctrico, en es la carga en unidad de volumen). Simultáneamente el campo eléctrico realiza el trabajo sobre el sistema de cargas y es igual a la energía potencial de esas cargas adoptadas con el signo opuesto, $dA = -en\phi dn$.

Así, considerando el trabajo del campo, la primera ley de termodinámica (6) debe ser reescrita de la siguiente manera:

$$dq = dw - (e\phi + \mu)dn, \quad (7)$$

donde dw es un cambio de la totalidad de la energía interna (cinética más potencial) de las cargas en unidad de volumen.

La correspondiente fuerza termodinámica hace referencia al potencial electroquímico $e\phi + \mu$ es igual a $\bar{F} = -\nabla(e\phi + \mu)$. Para una temperatura constante el sistema mantiene equilibrio si el potencial electroquímico es el mismo en todos los puntos del sistema.

Escribimos la ecuación (7) como una relación de los cambios de las cantidades:

$$\frac{\partial(q)}{\partial t} = \frac{\partial w}{\partial t} - (e\phi + \mu)\frac{\partial n}{\partial t}, \quad (8)$$

Como esta especificado en [5, 14] cualquier valor extensivo $B(\bar{r}, t)$ comportamiento determinado en un volumen local es descrito por la siguiente expresión:

$$\frac{\partial B}{\partial t} = -div\bar{J}_B + v_B, \quad (9)$$

donde \bar{J}_B es la densidad local del flujo del valor extensivo, v_B es el cambio de valor B causado por sus fuentes en el volumen por unidad de tiempo y unidad de volumen. El vector \bar{J}_B es la cantidad del valor B , pasando a través de la unidad de superficie del volumen considerado por unidad de tiempo y dirigida normalmente hacia la superficie.

Si $v_B = 0$, la ecuación (9) es la ley de la conservación del valor B . En particular, podemos escribir la siguiente ley de conservación de energía:

$$\frac{\partial w}{\partial t} = -div\bar{w} \quad (10)$$

y la carga

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -div\bar{j} \quad (11)$$

En las ecuaciones (10) y (11) ρ es la densidad de carga, \bar{w} y \bar{j} son el flujo de energía y la densidad de corriente eléctrica, respectivamente.

Manteniendo en mente que $dq = en\phi dn$, reescribimos la ecuación (8) de la siguiente manera:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial w}{\partial t} - \bar{\phi} \frac{\partial \rho}{\partial t}. \quad (12)$$

Con la ayuda de las ecuaciones (9) – (11) es fácil obtener

$$-div\bar{q} + v = -div\bar{w} + \bar{\phi}div\bar{j}, \quad (13)$$

donde \bar{q} es el flujo de calor, v es la densidad de las fuentes de volumen de calor.

Como $\bar{\phi}div\bar{j} = div(\bar{\phi}\bar{j}) - \bar{j}\nabla\bar{\phi}$, la ecuación (13) toma la siguiente forma:

$$-div\bar{q} + v = -div(\bar{w} - \bar{\phi}\bar{j}) - \bar{j}\nabla\bar{\phi}.$$

De la última ecuación se deduce que:

$$\bar{q} = \bar{w} - \bar{\phi}\bar{j}, \quad (14)$$

y la densidad de las fuentes de volumen de calor igual a $v = -\bar{j}\nabla\bar{\phi}$.

No consideramos la ecuación (14) como nuevo resultado. Tal como fue enfatizado anteriormente, perseguimos el propósito de remover la ambigüedad en las descripciones matemáticas de los flujos que existen en varias referencias.

De la ecuación (14) se puede deducir que el flujo de calor sea igual al flujo de energía solamente si no hay una corriente eléctrica. Esta situación, sin embargo, no es típica para los fenómenos termoeléctricos y electrotérmicos.

La ecuación (14) sólo da una relación entre el flujo de energía y el flujo de calor para la corriente dada. Las expresiones de los flujos como funciones de corriente y gradientes de temperatura deben ser encontradas por otros razonamientos.

La teoría lineal de procesos fuera de equilibrio de Onsager [15] combinada con la teoría fenomenológica de fenómenos de transporte puede servir. Nos permitimos dar un breve esbozo de ello, siguiendo [16].

En el caso cuando algunas fuerzas termodinámicas actúan en el sistema, los flujos aparecen y son una combinación lineal de esas fuerzas:

$$J_i = \sum_{k=1}^N L_{ik} X_k \quad (15)$$

Los términos diagonales de la matriz L_{ik} representan parámetros peculiares para el flujo considerado tal como conductividad eléctrica para la corriente eléctrica y la conductividad térmica para el flujo de calor. Los elementos fuera de la diagonal relejan la interacción los diversos flujos. Por ejemplo, el hecho experimental de que un gradiente de temperatura puede inducir un flujo de partículas, en adición al flujo normal de calor, es tomado en consideración por los términos que se encuentran fuera de la diagonal. Por analogía, el gradiente de potencial electroquímico induce ambos, un flujo de partículas cargadas y un flujo de calor.

La teoría de Onsager afirma que si los flujos y las fuerzas son seleccionados en cierta forma, la matriz L_{ik} es simétrica. La simetría de esta matriz entonces sirve para conectar los diversos flujos.

¿Cómo podemos determinar el flujo como una correcta combinación lineal de las fuerzas dadas? Onsager demuestra que si las fuerzas y los flujos son seleccionados a fin de que:

$$v_s = \sum_{i=1}^N J_i X_i, \quad (16)$$

donde v_s es la producción de entropía (energía de la fuentes espaciales de entropía por unidad de volumen y por unidad de tiempo) y si la teoría lineal es usada, los flujos pueden ser reescritos como (15).

Así, una manera práctica para construir un flujo es encontrar la producción de entropía de manera lineal (16). Desarrollamos esta aproximación para el fenómeno termoeléctrico.

Para hacerlo reescribimos las ecuaciones de cantidad de entropía usando la formulación (16).

Introduciendo el vector de entropía $\vec{J} = \frac{dS}{dt}$ [6, 11] y usando la ecuación de cantidad de calor (13) podemos obtener:

$$v_s = \vec{w} \nabla \left(\frac{1}{T} \right) - \vec{j} \nabla \left(\frac{\tilde{\varphi}}{T} \right). \quad (17)$$

Durante el cálculo de la ecuación (17) tomamos en consideración que en caso estacionario:

$$\text{div} \vec{w} = 0 \quad (18)$$

y

$$\text{div} \vec{j} = 0 \quad (19)$$

Comparando las ecuaciones (17) y (16) observamos que en la teoría hemos estado desarrollando los siguientes parámetros: el flujo de energía \vec{w} , el flujo de carga negativa $-\vec{j}$ y las fuerzas correspondientes $\nabla \left(\frac{1}{T} \right)$ y $\nabla \left(\frac{\tilde{\varphi}}{T} \right)$.

Es importante mencionar que la ecuación (19) sólo puede ser escrita en el caso de semiconductores monopares [17]. En semiconductores bipolares y en uniones $p-n$, los portadores fuera de equilibrio deben ser tomados en cuenta y la ecuación (11) llegará a ser más compleja [18, 19].

Las ecuaciones (18) y (19) representan la ley de la conservación de la energía de la carga en la forma diferencial en consecuencia.

Con la ayuda de la relación (14), la ecuación (17) puede ser fácilmente transformada en:

$$v_s = \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \tilde{q} - \vec{j} \frac{1}{T} \nabla \tilde{\varphi}, \quad (20)$$

donde el flujo de calor sustituye al flujo de energía.

Sobre la base de las relaciones (15), (16) podemos introducir las siguientes expresiones para la corriente eléctrica y densidad de flujo de calor:

$$-\vec{j} = L_{11} \frac{1}{T} \nabla \tilde{\varphi} + L_{12} \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \quad (21)$$

$$\tilde{q} = L_{21} \frac{1}{T} \nabla \tilde{\varphi} + L_{22} \nabla \left(\frac{1}{T} \right), \quad (22)$$

donde debido al principio de Onsager de simetría de coeficientes cinéticos [15], $L_{12} = L_{21}$.

Las ecuaciones (21) y (22) determinan la estructura de los flujos de calor y de carga en el sistema, y los coeficientes cinéticos L_{ik} deben ser determinados con suposiciones adicionales.

Una de ellas puede ser, por ejemplo, una comparación de las expresiones anteriores para los flujos con la fenomenología obtenida en casos experimentalmente especiales. Los explicaremos con un ejemplo.

Asumiendo que el gradiente de temperatura es igual a cero en todos los puntos en el circuito considerado, $\nabla T = 0$. En este caso

$$\vec{j} = -L_{11} \frac{1}{T} \nabla \tilde{\varphi}. \quad (23)$$

Al mismo tiempo la experimental ley de Ohm tiene la siguiente forma:

$$\vec{j} = -\sigma \nabla \tilde{\varphi}, \quad (24)$$

donde σ es la conductividad eléctrica. Como consecuencia tenemos que:

$$L_{11} = \sigma T \quad (25)$$

Ahora asumimos que el circuito está abierto ($\vec{j} = 0$), pero $\nabla T \neq 0$. De la ecuación (21) se cumple que $\nabla \phi = -\frac{L_{12}}{L_{11}} \nabla T$. Sustituyendo la expresión dada en (22), obtenemos $\vec{q} = -\frac{L_{11}L_{22} - L_{12}^2}{L_{11}T^2} \nabla T$. La experimental ley de Fourier de conductividad de calor dice que bajo las condiciones descritas: $\vec{q} = -\kappa \nabla T$ [12]. Como resultado obtenemos otra relación entre los coeficientes cinéticos L_{12} y la conductividad térmica.

$$\kappa = \frac{L_{11}L_{22} - L_{12}^2}{L_{11}T^2}. \quad (26)$$

Como se sabe, en ausencia de la corriente eléctrica la integral entre dos puntos de un circuito teniendo temperaturas T_1 y $T_2 = \int_1^2 \nabla \phi \cdot d\vec{l}$ es el voltaje termoeléctrico (el voltaje de Seebeck) entre esos dos puntos $E_{12} = \alpha(T_1 - T_2)$, donde α es el coeficiente de Seebeck. Integrando $-\nabla \phi$ dado por la ecuación (21) para corriente eléctrica cero obtenemos la expresión $-\int_1^2 \nabla \phi \cdot d\vec{l} = -\frac{L_{12}}{L_{11}T} (T_1 - T_2)$. Por lo tanto, $-\frac{L_{12}}{L_{11}T} = \alpha$, o

$$L_{12} = -\alpha \sigma T^2. \quad (27)$$

Sustituyendo (25) y (27) en la ecuación (21), obtenemos la bien conocida expresión para la corriente eléctrica [4]:

$$\vec{j} = -\sigma \nabla \phi - \sigma \alpha \nabla T. \quad (28)$$

Finalmente, eliminando $\nabla \phi$ de las ecuaciones (21) y (22) para $\vec{j} = 0$ y $\nabla T \neq 0$, fácilmente derivamos $\vec{q} = -\frac{L_{11}L_{22} - L_{12}^2}{L_{11}T^2} \nabla T - \frac{L_{12}}{L_{11}} \vec{j}$. Usando las ecuaciones (25), (26) y (27) deducimos la siguiente expresión para el flujo de calor en términos de los parámetros cuantificables:

$$\vec{q} = -\kappa \nabla T + \Pi \vec{j}. \quad (29)$$

El flujo de la energía total es obtenido sustituyendo las ecuaciones (28) y (29) en la ecuación (14):

$$\vec{w} = -\kappa \nabla T + (\Pi + \tilde{\phi}) \vec{j}. \quad (30)$$

Otra forma de determinar dos de los tres flujos en la ecuación (14) es calculándolos por el método de la ecuación cinética [20]. Así, la densidad de corriente eléctrica es como se muestra:

$$\vec{j} = e \int_0^\infty \vec{v}(\varepsilon) f_n(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (31)$$

donde $\vec{v}(\varepsilon)$ es la velocidad de los electrones en la banda de conducción (la velocidad de los huecos en la banda de

valencia), $f_n(\varepsilon)$ es la función fuera de equilibrio de la distribución de portadores, $g(\varepsilon)$ es la densidad de estados en la banda energética, ε es la energía cinética.

La densidad total de flujo de energía es

$$\vec{w} = \int_0^\infty [\varepsilon + e\phi(\vec{r})] \vec{v} f_n(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (32)$$

El cálculo directo de las integrales para una banda simple en la aproximación del tiempo de relajación [20] resulta en las ecuaciones (28), (30). Comparando la ecuación (30) con la ecuación (14), fácilmente obtenemos la misma relación (29).

Desde nuestro punto de vista resulta útil para un esquema general la manera de obtener el flujo de calor y entropía en la aproximación cinética. Se conoce que $\vec{q} = \vec{w} - \phi \vec{j}$ (ver ecuación (14)) y sustituyendo las ecuaciones (31) y (32) en esta expresión obtenemos la densidad de flujo de calor:

$$\vec{q} = \int_0^\infty [\varepsilon - \mu(\vec{r})] \vec{v} f_n(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (33)$$

y la densidad de flujo de entropía:

$$\vec{s} = \frac{1}{T(\vec{r})} \int_0^\infty [\varepsilon - \mu(\vec{r})] \vec{v} f_n(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (34)$$

Para finalizar esta sección observemos que, así como la ecuación (32) representa un flujo de la energía total, es lógico nombrar la expresión

$$\vec{e}_k = \int_0^\infty \varepsilon \vec{v} f_n(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon \quad (35a)$$

un flujo de energía cinética, mientras que la expresión

$$\vec{e}_p = e\phi \int_0^\infty \vec{v}(\varepsilon) f_n(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon = \phi \vec{j} \quad (35b)$$

un flujo de energía potencial o una convección del potencial eléctrico.

Similarmente, la expresión para \vec{e}_j en la ecuación (14) es una convección del potencial electroquímico [6].

De la comparación de las expresiones (33) y (35a) se infiere que el flujo de calor no es igual al flujo de energía cinética es mencionado en un número de referencias (vistas anteriormente).

4. Conclusiones

Los efectos electro térmicos de calentamiento y enfriamiento son estudiados sistemáticamente en el presente trabajo, ha sido encontrado el significado de flujos de calor y fuente de calor para diferentes fenómenos

electrotérmicos. La suposición inicial del presente trabajo tiene un carácter general y puede ser usado para la construcción de una teoría termoeléctrica así como de procesos electrotérmicos para valores arbitrarios de corriente eléctrica y diferencia de temperatura.

Agradecimientos

Este trabajo es llevado a cabo dentro del marco de proyectos del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT, México: 46261-F (Prof. Yuri G. Gurevich) y 49715-F (Prof. G. N. Logvinov)).

Referencias

- [1] *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano*, edited by D. M. Rowe Taylor & Francis, London/CRC, Boca Raton, FL, 2006
- [2] G.N.Logvinov, J.E.Velázquez, I.M.Lashkevich, and Yu.G.Gurevich, *Appl. Phys. Let.*, **89**, 092118 2006.
- [3] Yu. G. Gurevich and G. N. Logvinov, *Semicond. Sci. Technol.* **20**, R57 2005.
- [4] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Electrodynamics and Continuous Media*, Course of Theoretical Physics Vol. 8 Pergamon, New York, 2001
- [5] I. P. Bazarov, *Thermodynamics*, Moscow, Vysshaya Shkola, 1991 (in Russian).
- [6] A. G. Samoilovich and L. L. Korenblit, *Uspekhi Fiz. Nauk*, **2,3** p. 337 1953. (in Russian), German version: *Fortschr. Physic.* **1**, 486 1953
- [7] V. L. Bonch-Bruevich, S. G. Kalashnikov, *Physics of the Semiconductor*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1982, Pages 634, Address: Berlin: in German.
- [8] F. G. Bass, V. S. Bochkov, Yu. G. Gurevich, *Electrons and Phonons in Bounded Semiconductors*, Moscow, "Nauka", 1984 (in Russian).
- [9] Jan Tauc, *Photo and Thermoelectrics Effects in Semiconductors*, Pergamon Press, New York-Oxford-London-Paris, 1962.
- [10] L. A. Girifalco, *Statistical Mechanics of Solids*, Oxford University Press, 2000.
- [11] H. B. Callen, *Phys. Rev.* **73**, No. 11, 1349 (1948).
- [12] H. B. Callen, *Thermodynamics*, John Willy & Sons, INC New York, London 1960
- [13] J. R. Drabble and H. J. Goldsmid, *Thermal Conduction in Semiconductors*, Pergamon Press, Oxford-London-New York-Paris 1961.
- [14] Istvan Gyarmati, *Non-Equilibrium Thermodynamics, Field Theory and Variational Principles*, Springer-Verlag, Berlin-Heldelberg-New York 1970.
- [15] L. Onsager, *Phys. Rev.* **37**, 405 1931; **38**, 2265 1931
- [16] R. R. Heikes and R. W. Ure, *Thermoelectricity: Science and Engineering*, Interscience Publisher, New York-London 1961.
- [17] Yu. G. Gurevich, J. E. Velázquez-Pérez, Gabino Espejo-López, I. N. Volovichev, O. Yu. Titov, *J. Appl. Phys.* **101**, 023705 2007.
- [18] I. N. Volivichev, G. N. Logvinov, G. N. Logvinov, O. Yu. Titov, and Yu. G. Gurevich, *J. Appl. Phys.* **95**, 4494 2004.
- [19] Yu. G. Gurevich, O. Yu. Titov, G. N. Logvinov, and O. I. Lyubinov, *Phys. Rev. B* **51**, 6999 1995.
- [20] A. I. Anselm, *Introduction to Semiconductor Theory*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs 1981.