



HAL
open science

L'équation de transport électronique de Boltzmann dans les solides et l'approximation du temps de relaxation

Eric Bringuier

► **To cite this version:**

Eric Bringuier. L'équation de transport électronique de Boltzmann dans les solides et l'approximation du temps de relaxation. European Journal of Physics, 2019, <10.1088/1361-6404/aaf5f0>. <hal-02402218>

HAL Id: hal-02402218

<https://hal.science/hal-02402218v1>

Submitted on 10 Dec 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization

L'équation de transport électronique de Boltzmann dans les solides et l'approximation du temps de relaxation

Eric Bringuier

Matériaux et Phénomènes Quantiques

Unité mixte 7162 CNRS & Université Denis Diderot (Paris 7), case 7021

5 rue Thomas Mann, 75205 Paris Cedex 13, France

Paru en anglais dans *European Journal of Physics* vol. **40** (2019) n° 025103

<https://doi.org/10.1088/1361-6404/aaf5f0>

Cet article réexamine la description théorique du transport électronique dans un solide cristallin fondée sur l'équation cinétique de Boltzmann telle qu'elle est enseignée aux étudiants en doctorat. Le terme de collision présent dans cette équation est souvent remplacé par une « approximation du temps de relaxation » qui a été désavouée par Bardeen et Peierls. Nous proposons à la place une description des transports de charge électrique et de chaleur fondée sur le fait que, dans les collisions électron-réseau, l'énergie de l'électron est relaxée à un taux très inférieur au taux de relaxation de la vitesse instantanée. On considère aussi que les transports de charge et de chaleur n'entraînent qu'une faible perturbation de l'équilibre thermodynamique du gaz d'électrons. Cet équilibre est assuré par les vibrations de réseau qui imposent leur température locale au gaz électronique hébergé dans le réseau. Dans ces conditions, l'écoulement des électrons est décrit en termes de dynamique d'un fluide, régie par la pression de ce fluide. On montre comment l'équation de transport de Boltzmann aboutit à une densité de courant électrique déterminée par le gradient électrochimique —en l'absence d'un gradient de température— alors que seul le gradient électrique apparaît dans cette équation. Cette description englobe tout à la fois les solides métalliques et semi-conducteurs. Les expressions des densités de courant électrique et thermique sont obtenues sans recourir à l'ansatz du temps de relaxation pour simplifier l'effet des collisions, mais sans effort mathématique supplémentaire. On examine ensuite cet ansatz en détail. On montre qu'il est en contradiction avec les principes de la thermodynamique alors même qu'il vise à rendre compte de l'équilibrage thermodynamique local du gaz des électrons de conduction. On montre aussi que cet ansatz implique l'identité des taux de relaxation de l'énergie et de la vitesse instantanée en contradiction flagrante avec la véritable physique des collisions dans les solides.

Mots-clés conduction électronique dans les solides, équation de transport de Boltzmann, approximation du temps de relaxation

PACS 01.40.Ha, 05.20.Dd, 05.60.-k, 72.10.Bg

1. Exposé du problème

Au niveau prédoctoral, la présentation du transport électronique dans un solide cristallin fait souvent appel au modèle de Drude [1] ou l'une de ses variantes [2-4] puisque aujourd'hui les articles de Drude (1900-02) sont rarement lus. Pour simplifier, Drude considérait une valeur unique de la vitesse électronique. En 1905, Lorentz a introduit une description fondée sur l'équation cinétique de Boltzmann régissant la distribution des vitesses dans un gaz, équation qu'il a adaptée au gaz des électrons mobiles hébergés dans un réseau d'ions fixes [5, 6]. C'est cette dernière description qui est enseignée de nos jours [7] aux étudiants engagés dans un doctorat de physique ou de génie électronique à qui cet article est destiné. Mais la complexité mathématique de l'opérateur de collision électron-réseau incite la plupart des enseignants à le remplacer par un ansatz généralement appelé « approximation du temps de relaxation » de cet opérateur. Cet ansatz est parfois justifié par des manipulations mathématiques de l'opérateur exact ; mais leur degré d'approximation est impossible à évaluer au moyen, par exemple, d'un petit paramètre adimensionné. Dans son article de synthèse, Bardeen fait remarquer que ‘ the Boltzmann equation then becomes a differential rather than an integrodifferential equation and is much easier to solve. There is, however, no good justification for this procedure’ [8] qui aboutit notamment à la loi expérimentale de Wiedemann et Franz sur la proportionnalité des conductivités électrique et thermique dans un métal. Les articles de synthèse ultérieurs n'offrent pas de justification foncièrement différente [9-11]. Comme les électrons de conduction sont à la fois porteurs de charge et de chaleur et que la loi de Wiedemann et Franz a été une pierre de touche pour tous les modèles de conduction métallique depuis celui de Drude, il convient de faire état des réserves de Peierls : ‘ This is very easily derived on the assumption of a single relaxation time [...] The agreement was therefore at first taken as a justification of the relaxation-time approach. However, it can be shown that the law is much more general. [...] So the surprise about the wide validity of the Wiedemann-Franz law should not encourage us to believe in a naive relaxation-time approach’ [12]. En outre, d'autres chercheurs ont fait remarquer que l'ansatz de relaxation ne respecte pas la conservation du nombre d'électrons à moins que la structure de la fonction de distribution des vitesses ne soit artificiellement restreinte [13-15].

En conformité avec les critiques de Bardeen et de Peierls, le but premier de cet article est de retravailler l'équation cinétique de Boltzmann de manière que les expressions des coefficients de transport, électrique et thermique, soient obtenues sans recourir à l'ansatz de relaxation, mais sans coût mathématique supplémentaire et avec un sens physique accru. Dans notre dérivation de ces coefficients de transport, nous supposons acquis deux résultats de théorie cinétique élémentaire, à savoir la pression d'un gaz de particules ponctuelles sans interaction et leur coefficient de diffusion ; ces résultats sont donnés ailleurs [16, 17]. Aucun champ magnétique ne sera pris en considération dans cet article. On abordera à la fois les

solides métalliques et semi-conducteurs, tout comme Bardeen [8] et Blatt [18], selon qui ‘ in discussions over the years with graduate students in physics and engineering, I was often surprised to find that they viewed conduction in metals and semiconductors as distinct and almost unrelated phenomena. [...] Electronic conduction in both metals and semiconductors is fundamentally one and the same phenomenon, described in terms of the same transport equation [...] Once the student recognizes that there is no substantial difference between the mechanisms of charge transport in metals and semi-conductors, he can, I believe, appreciate better the reasons for the differences in the properties and behavior of these materials.’

La principale justification physique de l'ansatz de relaxation est de rendre compte de la tendance du réseau-hôte de porter le gaz électronique hébergé à la température de ce réseau. Cela renvoie à un principe, crucial mais souvent tu, le principe zéro de la thermodynamique. Citons Atkins [19] : ‘ Although it had long been known that such a law was essential to the logical structure of thermodynamics, it was not dignified with a name and number until early in the twentieth century. [...] The zeroth law establishes the meaning of what is perhaps the most familiar but is in fact the most enigmatic of these properties : temperature.’ En raison de cette nature énigmatique, cet article portera une attention particulière à l'équilibrage thermique du gaz électronique par le réseau-hôte. L'ansatz de relaxation sera examiné à cet égard.

L'article est organisé comme suit. La section 2 introduit l'équation cinétique de Boltzmann adaptée aux électrons hébergé dans un réseau solide, et de là obtient les équations de transport des grandeurs thermodynamiques extensives, à savoir le nombre d'électrons, l'énergie interne et l'entropie. Cela s'apparente à la dérivation par Maxwell d'équations de transfert⁰ des grandeurs physiques dans un gaz unaire d'atomes [20, 21] ; mais il y a quatre différences importantes :

- (i) en dynamique quantique, un électron d'énergie définie qui orbite dans un potentiel périodique ne possède pas une impulsion définie, mais une pseudo-impulsion ;
- (ii) dans la dynamique quantique selon Bloch, un électron de conduction ne collisionne pas avec d'autres électrons mais avec des imperfections du potentiel périodique ;
- (iii) les électrons sont régis par une statistique quantique fondée sur le principe d'exclusion de Pauli, qui affecte la multiplicité statistique d'un macroétat mesurée par son entropie ;
- (iv) le réseau n'assure pas seulement la neutralité électrique, mais il agit aussi comme un réservoir de chaleur qui fixe la température des électrons et emporte la chaleur de Joule et Lenz accompagnant le passage d'un courant [22].

A ce stade, on ne suppose pas l'équilibre thermodynamique et les mécanismes de collision d'un électron ne sont pas spécifiés. Les deux principaux mécanismes, sur un défaut cristallin ou un atome étranger et avec une vibration de réseau, sont introduits en section 3. L'équation de transfert du courant électronique est abordée en section 4, en supposant que les chocs maintiennent le gaz électronique près de l'équilibre thermodynamique pendant que ce gaz est

⁰ C'est ainsi qu'Yves Rocard (*Thermodynamique*, Masson, 1952) traduit le terme *Maxwell equation of change*.

traversé par un courant ; la petitesse du courant exige notamment la petitesse du champ électrique appliqué. L'expression du courant est obtenue en section 4.1 qui fait le lien avec les descriptions en termes de dynamique des fluides et de thermodynamique hors d'équilibre. La section 4.2 est consacrée à la formule du coefficient de frottement effectif, c'est-à-dire l'inverse de la mobilité électronique, en fonction des paramètres microscopiques de collision. Le résultat est obtenu sans entrer dans les détails de l'opérateur de collision. La section 5 est consacrée à l'énigme de l'équilibrage thermique du gaz électronique, c'est-à-dire comment apparaît le principe zéro de la thermodynamique. Le lecteur peut sauter la section 5 et aller directement à la section 6, où l'opérateur de collision est explicité. Il est linéarisé au voisinage de l'équilibre thermique. L'opérateur linéarisé est souvent remplacé par un opérateur non intégral beaucoup plus simple, à savoir l'opérateur de relaxation. Les propriétés mathématiques de ce dernier sont confrontées aux propriétés physiques des véritables mécanismes de collision décrits en section 3. On met en évidence des différences importantes, tant thermodynamiques que cinétiques, dont les étudiants doivent être conscients s'ils envisagent l'emploi d'un opérateur de relaxation pour traiter des problèmes de transport réels. L'article est résumé en section 7 avec des commentaires supplémentaires.

2. L'équation cinétique de Boltzmann du gaz électronique et les équations de transfert

2.1. L'équation cinétique de Boltzmann adaptée au gaz des électrons d'un solide

Pour commencer, on pose des éléments de mécanique quantique des électrons d'un solide cristallin qui sont justifiés ailleurs [23, 24]. Dans la conception de Bloch d'électrons indépendants qui orbitent dans un champ de force périodique, un état propre du hamiltonien mono-électronique n'est pas une onde plane d'impulsion bien définie, comme dans le vide, mais une onde de Bloch. Chaque état propre a trois nombres quantiques orbitaux constituant la pseudo-impulsion \mathbf{p} ; l'énergie propre est $E(\mathbf{p})$. Deux valeurs de \mathbf{p} qui diffèrent d'un vecteur du réseau réciproque désignent le même état propre, de sorte que les valeurs pertinentes de \mathbf{p} peuvent être restreintes à une zone de Brillouin (BZ) de l'espace des pseudo-impulsions. La pseudo-impulsion est une variable discrète qui devient quasi continue dans un grand solide, où une somme sur les pseudo-impulsions peut être remplacée par une intégrale sur une zone de Brillouin. On considérera uniquement des énergies $E(\mathbf{p})$ situées dans la plus haute bande partiellement occupée, commençant à l'énergie E_c et appelée bande de conduction. La [figure 1](#) montre une surface d'énergie constante, $E(\mathbf{p}) = E$. En général la surface est tordue, et pour établir des propriétés générales on ne suppose pas une forme sphérique, même si plus tard dans des calculs spécifiques on considérera des surfaces sphériques par souci de simplicité. La [figure 1](#) montre le gradient $\partial E/\partial \mathbf{p}$ dans l'espace des \mathbf{p} , qui est la vitesse de groupe, notée $\mathbf{v}_g(\mathbf{p})$, de l'onde de Bloch. Elle reflète le flot moyen de la probabilité de présence de l'électron. La surface d'énergie constante de la [figure 1](#) est centrée en $\mathbf{p}_0 = 0$, mais cette particularité dépend

du matériau. La bande de conduction de Cu a un minimum situé en $\mathbf{p}_0 = 0$. La bande de conduction de Si a six minima situés à la même énergie E_c ; les minima \mathbf{p}_0 sont symétriques autour de $\mathbf{p} = 0$ parce que $E(\mathbf{p})$ est paire en \mathbf{p} .

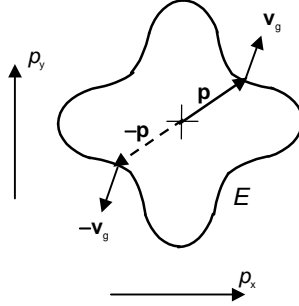


Figure 1. Section droite d'une surface d'énergie constante, $E(\mathbf{p}) = E$, dans l'espace des pseudo-impulsions (\mathbf{p}). Le gradient, perpendiculaire à la surface, est la vitesse de groupe, \mathbf{v}_g , de l'onde de Bloch indexée par \mathbf{p} . L'énergie $E(\mathbf{p})$ est paire en \mathbf{p} alors que $\mathbf{v}_g(\mathbf{p})$ est impaire. Le centre, indiqué par une croix (+) sur la figure, est situé en $\mathbf{p}_0 = 0$ dans Cu, où $E(\mathbf{p}_0)$ est le minimum de la bande de conduction. Six minima $\mathbf{p}_0 \neq 0$ correspondent au minimum de la bande de conduction de Si.

L'occupation d'un état de Bloch de pseudo-impulsion \mathbf{p} est notée $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ à la position \mathbf{r} et au temps t . Elle est telle que le nombre d'électrons présents dans le volume élémentaire $d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{p}$ au temps t est

$$d^3\mathbf{r} \frac{g_s d^3\mathbf{p}}{h^3} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t), \quad (1)$$

où $h = 2\pi\hbar$ est la constante de Planck, $g_s = 2$ est la multiplicité de spin et $0 \leq f \leq 1$. Comme les électrons passent d'un état à un autre, la comptabilité de l'occupation des états est régie par l'équation de Boltzmann-Lorentz [7, 8],

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v}_g(\mathbf{p}) \cdot \nabla \right] f = -\mathbf{F}(\mathbf{r}) \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} \right) + Sc\{f\}, \quad (2)$$

où $\nabla \equiv \partial/\partial\mathbf{r}$ désigne le gradient dans l'espace des positions, $\mathbf{F}(\mathbf{r}) = \nabla(-\bar{e}V)$ est la force due au potentiel électrique macroscopique $V(\mathbf{r})$, $\bar{e} = -e$ la charge algébrique de l'électron et $Sc\{f\}$ sera défini plus loin. Sans la justifier en détail, voici le sens de l'équation (2). Le premier membre est la dérivée advective de f [25], appelée aussi dérivée lagrangienne ou co-mouvante en dynamique des fluides. Si le second membre de (2) s'annule, $f(\mathbf{r} + d\mathbf{r}, \mathbf{p}, t + dt) = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ si $d\mathbf{r} = \mathbf{v}_g(\mathbf{p})dt$: la valeur f est simplement advectée à la vitesse \mathbf{v}_g . Le second membre met en jeu le trafic dans l'espace des pseudo-impulsions ; voir la figure 2. D'une part, en l'absence de collision un état \mathbf{p} donné se remplit au taux $-\mathbf{F} \cdot (\partial f / \partial \mathbf{p})$ parce que, sous l'action de la force \mathbf{F} , la pseudo-impulsion d'un électron donné change continûment au taux \mathbf{F} [23]. D'autre part, les changements discontinus $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}'$ dus aux chocs électron-réseau sont comptabilisés par l'opérateur $Sc\{f\}$, noté aussi $(\partial f / \partial t)_{sc}$. La première notation est préférée dans cet article parce qu'elle rend explicite le fait que $Sc\{f\}$ est une fonctionnelle compliquée de f , écrite en détail en

section 6. Dans cet article, la dépendance en pseudo-impulsion de f apparaît au second membre de l'équation de Boltzmann. C'est contraire à la présentation habituelle des manuels où $\partial f/\partial \mathbf{p}$ apparaît au premier membre à côté de $\partial f/\partial t$ et $\partial f/\partial \mathbf{r}$ [7, 8]. En juxtaposant $-\mathbf{F}\cdot(\partial f/\partial \mathbf{p})$ et $S\mathcal{C}\{f\}$, cet article suit l'usage de la physique des dispositifs électroniques où il est habituel et éclairant de mettre en balance l'effet continu de la force électrique et l'effet discontinu des collisions [26, 27]. La force tend à construire une moyenne d'ensemble des vitesses instantanées que les chocs détruisent continuellement en dispersant les vitesses individuelles de cet ensemble. De même, la force tend à élever l'énergie électronique moyenne au-dessus de sa valeur d'équilibre thermique tandis que les chocs tendent à ramener cette énergie à sa valeur d'équilibre.

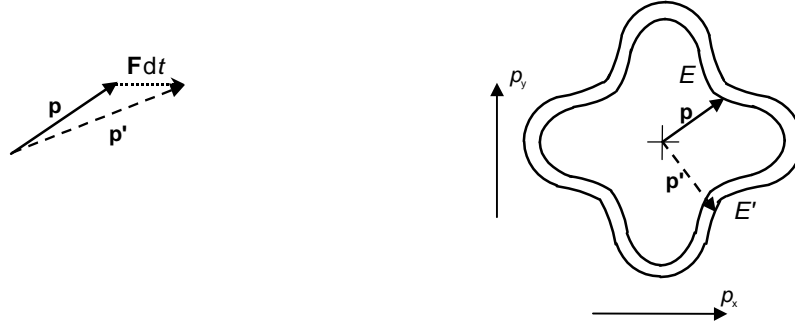


Figure 2. Trafic dans l'espace des pseudo-impulsions (\mathbf{p}). A gauche : une force appliquée \mathbf{F} entraîne une variation continue de la pseudo-impulsion : \mathbf{p} au temps t devient $\mathbf{p}' = \mathbf{p} + \mathbf{F}dt$ au temps $t + dt$. Sur la figure, la force est dirigée selon l'axe horizontal. A droite : une collision avec le milieu entraîne un changement discontinu et aléatoire de \mathbf{p} vers une valeur \mathbf{p}' . Dans une collision élastique, l'énergie finale E' coïncide avec l'énergie initiale E . La figure montre une collision quasi-élastique, c'est-à-dire que $|E' - E|$ est plus petite que l'énergie thermique typique des porteurs.

Les trois variables extensives qui entrent dans la description macroscopique du gaz électronique à l'équilibre sont le nombre de particules N , l'énergie interne U et l'entropie S [22]. Les sections suivantes concernent le comportement de ces grandeurs hors de l'équilibre. Comme Callen [28], on notera respectivement n , $u = U/N$ et $s = S/N$ la densité particulaire, l'énergie interne et l'entropie par particule. Désormais, on considère que n , u et s varient lentement avec la position \mathbf{r} et le temps t . Le but des sections 2.2–2.4 est de dériver de (2) des équations d'évolution locales des densités n , nu et ns , sans supposer le gaz électronique proche de l'équilibre thermodynamique. La question de l'équilibre est repoussée à la section 3.

2.2. Le transport des particules

La contribution du volume $d^3\mathbf{p}$ à la densité particulaire est $dn = (g_s d^3\mathbf{p}/h^3)f$, de sorte que

$$n(\mathbf{r}, t) = \iiint_{\text{BZ}} \frac{g_s d^3\mathbf{p}}{h^3} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t). \quad (3)$$

De même, la contribution du volume $d^3\mathbf{p}$ à la densité de courant électronique \mathbf{j}_N est $\mathbf{v}_g(\mathbf{p}) dn$ et

$$\mathbf{j}_N(\mathbf{r}, t) = \iiint_{\text{BZ}} \frac{g_s d^3\mathbf{p}}{h^3} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \mathbf{v}_g(\mathbf{p}). \quad (4)$$

En intégrant l'équation de Boltzmann (2) sur une zone de Brillouin, on obtient $\partial n/\partial t + \text{div} \mathbf{j}_N$ au premier membre. Au second, on trouve le produit scalaire de \mathbf{F} avec une intégrale de volume qui selon l'appendice A est nulle. On aboutit à une équation de bilan local,

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \text{div} \mathbf{j}_N = \left(\frac{\partial n}{\partial t} \right)_{\text{sc}}, \quad (5)$$

où le second membre, désormais appelé taux de variation collisionnel de n , est

$$\left(\frac{\partial n}{\partial t} \right)_{\text{sc}} \equiv \iiint_{\text{BZ}} \frac{g_s d^3\mathbf{p}}{h^3} Sc\{f\}. \quad (6)$$

Ce taux dépend de la nature microscopique des chocs. Dans le transport neutronique, il existe des chocs capables de détruire ou de créer des neutrons [29]. Mais si un mécanisme de collision conserve les particules, son opérateur $Sc\{f\}$ doit satisfaire la condition $(\partial n/\partial t)_{\text{sc}} = 0$.

2.3. Le transport de l'énergie interne

Puisque $E(\mathbf{p})$ est l'énergie d'un électron dans un état de Bloch dont la vitesse de groupe est $\mathbf{v}_g(\mathbf{p})$, la densité d'énergie, nu , et la densité de courant d'énergie, \mathbf{j}_U , au point \mathbf{r} et à l'instant t , sont respectivement définies en sommant $E(\mathbf{p}) dn$ et $E(\mathbf{p}) \mathbf{v}_g(\mathbf{p}) dn$,

$$nu = \iiint_{\text{BZ}} \frac{g_s d^3\mathbf{p}}{h^3} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) E(\mathbf{p}), \quad \mathbf{j}_U = \iiint_{\text{BZ}} \frac{g_s d^3\mathbf{p}}{h^3} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) E(\mathbf{p}) \mathbf{v}_g(\mathbf{p}). \quad (7)$$

L'addition de contributions mono-électroniques repose sur la description de Bloch où un électron donné est soumis à un potentiel moyen qui ne rend compte qu'approximativement des interactions avec tous les autres électrons. Dans (7) la densité de courant d'énergie est calculée en pondérant l'intégrand de \mathbf{j}_N avec l'énergie E . En multipliant l'équation de Boltzmann (2) par $E(\mathbf{p})$ et en intégrant sur une zone de Brillouin, on arrive à une équation de bilan local d'énergie

$$\frac{\partial(nu)}{\partial t} + \text{div} \mathbf{j}_U = \mathbf{F} \cdot \mathbf{j}_N + \left(\frac{\partial(nu)}{\partial t} \right)_{\text{sc}}, \quad (8)$$

où la première contribution au second membre est calculée en appendice A, et

$$\left(\frac{\partial(nu)}{\partial t} \right)_{\text{sc}} \equiv \iiint_{\text{BZ}} \frac{g_s d^3\mathbf{p}}{h^3} Sc\{f\} E(\mathbf{p}) \quad (9)$$

est le taux de variation collisionnel de la densité d'énergie. Au second membre de (8), la première contribution est habituellement vue comme le gain d'énergie dans le champ de force, tandis que la seconde contribution est la perte d'énergie vers le réseau via les collisions. Cette vision vaut dans un régime stationnaire où les électrons se déplacent selon la force électrique, habituellement à une vitesse de dérive proportionnelle à la force. Dans un régime transitoire tel que les électrons vont à l'encontre de cette force, c'est-à-dire si $\mathbf{F} \cdot \mathbf{j}_N < 0$, les électrons perdent de l'énergie au bénéfice de la source du champ électrique.

2.4. Le transport de l'entropie

L'entropie d'un état fermionique d'occupation f est $\sigma(f) = -k[f \ln f + (1 - f) \ln(1 - f)]$, où k est la constante de Boltzmann [30]. L'entropie est maximale dans un état à demi occupé et nulle dans un état vide ($f = 0$) ou pleinement occupé ($f = 1$). L'entropie d'une assemblée de fermions sans interaction est la somme des entropies des états à un fermion. La densité d'entropie et la densité de courant d'entropie, au point \mathbf{r} et au temps t , sont donc

$$ns = \iiint_{\text{BZ}} \frac{g_s d^3 \mathbf{p}}{h^3} \sigma(f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)), \quad \mathbf{j}_S = \iiint_{\text{BZ}} \frac{g_s d^3 \mathbf{p}}{h^3} \sigma(f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)) \mathbf{v}_g(\mathbf{p}). \quad (10)$$

Dans \mathbf{j}_S l'entropie de l'état \mathbf{p} est advectée à la vitesse $\mathbf{v}_g(\mathbf{p})$; mais l'intégrand de \mathbf{j}_S n'a pas de relation simple avec celui de \mathbf{j}_N . La dérivation de Maxwell d'une équation de transfert doit donc être modifiée. En multipliant l'équation de Boltzmann (2) par la dérivée de $\sigma(f)$, à savoir

$$\sigma'(f) \equiv k \ln\left(\frac{1-f}{f}\right), \quad (11)$$

il vient

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v}_g(\mathbf{p}) \cdot \nabla \right] \sigma(f) = -\mathbf{F}(\mathbf{r}) \cdot \left(\frac{\partial \sigma(f)}{\partial \mathbf{p}} \right) + S_c \{f\} \sigma'(f). \quad (12)$$

L'intégration du premier membre sur une zone de Brillouin donne $\partial(ns)/\partial t + \text{div } \mathbf{j}_S$. Au second membre, le terme de force intégré s'annule (appendice A). Ainsi, le champ de force cède ou acquiert de l'énergie sans affecter le bilan de l'entropie. L'équation locale de ce bilan est

$$\frac{\partial(ns)}{\partial t} + \text{div } \mathbf{j}_S = \left(\frac{\partial(ns)}{\partial t} \right)_{sc}, \quad (13)$$

où le terme de source, à savoir

$$\left(\frac{\partial(ns)}{\partial t} \right)_{sc} \equiv \iiint_{\text{BZ}} \frac{g_s d^3 \mathbf{p}}{h^3} S_c \{f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)\} \sigma'(f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)), \quad (14)$$

est le taux de variation collisionnel de la densité d'entropie. Comme l'entropie n'est habituellement pas conservée, le second membre de (13) ne s'annulera généralement pas. Dans un régime stationnaire où ns est constante, le résultat est une divergence non nulle de \mathbf{j}_S de sorte que $\mathbf{j}_S \neq 0$. L'entropie produite par unité de volume, $\text{div } \mathbf{j}_S$, doit être transportée¹.

Jusqu'ici, on n'a pas supposé que le gaz des électrons était proche d'un état d'équilibre caractérisé par une température bien définie. Cela est conditionné au mécanisme de collision électron-réseau à l'oeuvre. C'est pourquoi la section 3 passe en revue divers mécanismes.

3. Les mécanismes de collision électron-réseau

3.1. La relaxation de la vitesse

La durée de vie d'un état de Bloch n'est pas infinie à cause d'écarts à la périodicité du potentiel cristallin. Il existe une probabilité par unité de temps $W_{\mathbf{p}, \mathbf{p}'}$, $d^3 \mathbf{p}'/h^3$ qu'un état de Bloch \mathbf{p} donne

¹ Une autre grandeur physique extensive qui n'est habituellement pas conservée dans un milieu fluide (déformable) est le volume Ω . Une destruction de volume est observée en mélangeant eau et éthanol à température et pression fixées : la densité de courant de volume \mathbf{j}_Ω est alors un champ vectoriel convergent, $\text{div } \mathbf{j}_\Omega < 0$; voir [31].

lieu à un état \mathbf{p}' compris dans un élément de volume $d^3\mathbf{p}'$. La multiplicité de spin g_s est ici absente parce qu'on ne considère que des mécanismes de collision qui ne renversent pas la projection de spin. Le taux de collision d'un électron d'état \mathbf{p} est la somme des probabilités par unité de temps, avec \mathbf{p}' dans la zone de Brillouin,

$$\frac{1}{\tau(\mathbf{p})} = \iiint_{\text{BZ}} \frac{d^3\mathbf{p}'}{h^3} W_{\mathbf{p},\mathbf{p}'}. \quad (15)$$

Pour un électron d'état \mathbf{p} , le taux de variation de la vitesse dans un choc est défini en pondérant l'intégrand de (15) par la variation de la vitesse vectorielle, à savoir

$$\left(\frac{d\mathbf{v}_g}{dt}\right)_{\text{sc}} \equiv \iiint_{\text{BZ}} \frac{d^3\mathbf{p}'}{h^3} W_{\mathbf{p},\mathbf{p}'} [\mathbf{v}_g(\mathbf{p}') - \mathbf{v}_g(\mathbf{p})]. \quad (16)$$

Si le module v_g est conservé, ou presque conservé, lors du choc, le changement relatif de vitesse selon la direction initiale est $1 - \cos(\mathbf{v}'_g, \mathbf{v}_g)$. Il varie de 0 (collision vers l'avant) à 2 (collision vers l'arrière). Le taux de changement relatif de la vitesse est donc donné par

$$\frac{1}{\tau_v(\mathbf{p})} = \iiint_{\text{BZ}} \frac{d^3\mathbf{p}'}{h^3} W_{\mathbf{p},\mathbf{p}'} [1 - \cos(\mathbf{v}'_g, \mathbf{v}_g)]. \quad (17)$$

Cette description, où la décélération $-(d\mathbf{v}_g/dt)_{\text{sc}} = \mathbf{v}_g/\tau_v$ est dirigée selon la vitesse initiale, vaut dans un milieu isotrope. Si le libre parcours moyen, noté λ , d'un électron d'état \mathbf{p} est défini² comme la distance moyenne parcourue selon la direction initiale du mouvement avant que la vitesse vectorielle se moyenne à zéro cependant que son module est (presque) conservé, alors λ est $v_g\tau_v$. Si le milieu est anisotrope, on doit définir un libre parcours moyen *vectoriel* non colinéaire à la vitesse initiale [32] ; ce sera exclu dans cet article. L'isotropie des chocs signifie que $\cos(\mathbf{v}'_g, \mathbf{v}_g)$ s'annule en moyenne de sorte que τ_v est identique à τ . Un choc sur un défaut ou une impureté ponctuelle neutre est isotrope, tandis que la déflexion par le potentiel coulombien d'une impureté chargée favorise les petits angles. Dans ce dernier cas, la pondération se fait en faveur des valeurs positives du cosinus et il faut un temps τ_v supérieur à τ pour que la vitesse vectorielle initiale soit intégralement relaxée.

3.2. La relaxation de l'énergie

Le taux de variation de l'énergie d'un électron d'état \mathbf{p} dans un choc est défini de manière analogue en pondérant le taux de collision élémentaire par la variation d'énergie par choc,

$$\left(\frac{dE}{dt}\right)_{\text{sc}} \equiv \iiint_{\text{BZ}} \frac{d^3\mathbf{p}'}{h^3} W_{\mathbf{p},\mathbf{p}'} [E(\mathbf{p}') - E(\mathbf{p})]. \quad (18)$$

² Nombre d'auteurs définissent le libre parcours moyen comme $v_g\tau$. Cette définition traite les chocs à grande ou faible déflexion sur le même pied. Les derniers dévient peu la particule de sa direction originelle de mouvement et partant contribuent peu à la diffusion. Mais c'est en définissant λ comme $v_g\tau_v$ et non $v_g\tau$ que le coefficient de diffusion considéré plus loin peut s'écrire $v_g\lambda/3$. Citons à ce sujet Feynman [16] : "We return now to our simplifying assumption that each collision knocks out all memory of the past motion—that a fresh start is made after each collision. Suppose our S -molecule is a heavy object in a background of lighter molecules. Then our S -molecule will not lose its 'forward' momentum in each collision. It would take several collisions before its motion was 'randomized' again. We should assume, instead, that at each collision—in each time τ on the average—it loses a certain fraction of its momentum. We shall not work out the details, but just state that the result is equivalent to replacing τ , the average collision time, by a new—and longer— τ_v which corresponds to the average 'forgetting time,' i.e., the average time to forget its forward momentum."

Qu'une collision occasionne une perte ou un gain d'énergie dépend du type de collision. Un écart à la périodicité du potentiel cristallin est statique ou variable dans le temps. Cet article envisage deux processus de collision d'intérêt primordial, soit avec un potentiel perturbateur statique dû à un défaut du cristal ou une impureté, soit avec un potentiel harmonique en temps dû à une vibration de réseau de fréquence donnée. Dans le premier processus, l'énergie de l'état de Bloch est conservée ; $(dE/dt)_{sc}$ est nul et le choc est dit élastique ; le taux de variation relative d'énergie, noté $1/\tau_E$, est nul. Dans le second processus, un quantum vibrationnel (phonon) est émis ou absorbé ; le choc est inélastique. Cet article se limite aux vibrations acoustiques, qui sont présentes dans tous les réseaux cristallins. De plus, on se limitera aux ondes de Bloch telles que v_g est très grande devant la vitesse du son v_s , de quelques km/s. C'est justifié dans les métaux, où v_g vaut typiquement 10^6 m/s près du niveau de remplissage de la bande de conduction, et dans les semi-conducteurs, où $v_g \approx 10^5$ m/s à la température ambiante. La [figure 3](#), d'après [33], montre un électron dévié par une onde acoustique. Emission et absorption d'un phonon sont des événements quasi élastiques ; l'échange d'énergie typique par événement est, en valeur relative, $\pm v_s/v_g$. En équilibre à la température T' , l'occupation d'un mode vibrationnel de vecteur d'onde \mathbf{q} est $N'_q \equiv [\exp(\hbar\omega_q/kT') - 1]^{-1}$ où $\omega_q \approx v_s q$ près de $\mathbf{q} = 0$. Le taux d'absorption de phonon est proportionnel à l'occupation N'_q . Le taux d'émission de phonon est proportionnel à $N'_q + 1$, où N'_q et 1 renvoient respectivement aux émissions stimulée et spontanée. Pour un électron de haute énergie, le gain d'énergie par absorption équilibre la perte d'énergie par émission stimulée ; et il s'ensuit une perte nette d'énergie par émission spontanée. Puisqu'un choc sur $2N'_q + 1$ donne lieu à perte, le taux d'émission spontanée est $1/(2N'_q + 1)$ fois le taux de collision total $1/\tau$. Par conséquent l'énergie est relaxée au taux relatif suivant,

$$\frac{1}{\tau_E} \approx \frac{1}{(2N'_q + 1)\tau} \frac{v_s}{v_g} \approx \left(\frac{m^* v_s^2}{kT'} \right) \frac{1}{\tau}. \quad (19)$$

En calculant le premier terme de (19) à un facteur numérique près de l'ordre de l'unité, on a exploité les deux faits suivants :

- (i) $N'_q \approx kT'/\hbar v_s q$ est très grand devant l'unité à moins que T' soit très basse ;
- (ii) $\hbar\mathbf{q} = \pm(\mathbf{p}' - \mathbf{p})$ si les processus Umklapp, très rares [33], sont négligés ; et, avec une relation de dispersion de masse effective, $\mathbf{p}' - \mathbf{p} = m^*(\mathbf{v}'_g - \mathbf{v}_g)$ entraîne $\hbar q \approx 2m^* v_g$.

Puisque $m^* v_g^2 \approx 3kT'$ pour des électrons non dégénérés, $m^* v_s^2/kT' \approx 3(v_s/v_g)^2$ est très petit, de sorte que $1/\tau_E$ est très inférieur au taux de collision $1/\tau$ à la même énergie. Ce taux coïncide avec le taux précédemment défini de relaxation de la vitesse parce que le choc avec un phonon acoustique est isotrope aux températures $T' \gg m^* v_s^2/k$ [33].

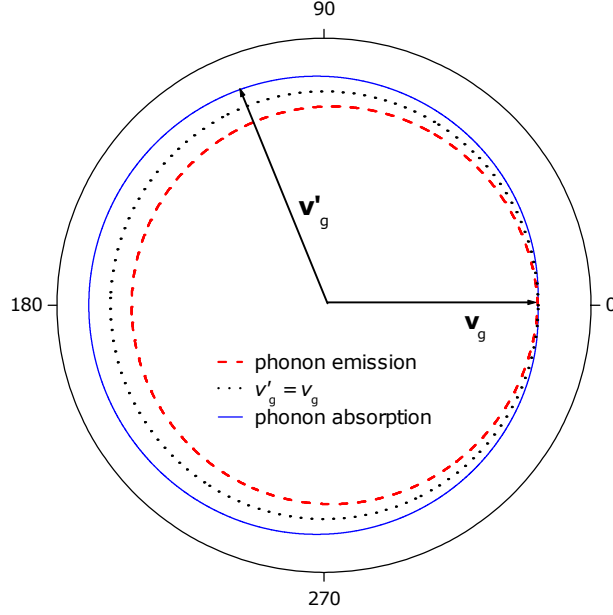


Figure 3. Absorption (ligne pleine/bleue) et émission (ligne brisée/rouge) d'un phonon acoustique par un électron de vitesse initiale \mathbf{v}_g dirigée selon l'axe horizontal (+x). L'angle polaire θ entre la vitesse initiale et la vitesse finale, \mathbf{v}'_g , est compté en degrés. Les surfaces d'énergie constante sont prises sphériques. Si le module v_g de la vitesse électronique est très supérieur à la vitesse du son v_s , la variation de module, $v'_g - v_g$, est $+2v_s \sin(\theta/2)$ en absorption, $-2v_s \sin(\theta/2)$ en émission. Sur la figure, $v_g/v_s = 20$. En cas de choc de l'électron avec un défaut du cristal ou une impureté, $v'_g - v_g$ est nulle, ce que montre la ligne pointillée/noire.

Un électron de faible énergie, $E \approx E_c$, a peu de chance d'émettre un phonon car la densité d'états électroniques disponibles à l'énergie finale $E' = E - \hbar\omega_{\mathbf{q}}$ s'annule en $(E' - E_c)^{1/2}$. L'absorption d'un phonon est plus probable parce que la densité d'états à $E' = E + \hbar\omega_{\mathbf{q}}$ est plus élevée. Ainsi en moyenne un électron de faible énergie gagne de l'énergie de la part des phonons. Un état final est disponible s'il est inoccupé, ce qui est le cas dans un gaz électronique non dégénéré. Un calcul exact fournit alors [34]

$$\left(\frac{dE}{dt}\right)_{sc} = -2 \left(\frac{m^* v_s^2}{kT'}\right) \frac{E - E_c - 2kT'}{\tau(E)}. \quad (20)$$

Des électrons d'énergie supérieure à $E_c + 2kT'$ relaxent de l'énergie lors de chocs tandis que des électrons d'énergie plus basse en acquièrent de sorte que $E - E_c$ fluctue autour de la valeur d'équilibre thermique ; et $1/\tau_E = 2m^* v_s^2 / kT' \tau$ est le taux de variation relative de l'écart $E - E_c - 2kT'$. En notant $\langle \dots \rangle$ la moyenne sur la distribution des pseudo-impulsions et en remarquant que $1/\tau(E) \propto (E - E_c)^{1/2}$, on vérifie que $\langle (dE/dt)_{sc} \rangle$ s'annule quand la distribution coïncide avec celle d'équilibre thermique, notée $f_e(E)$ dans la suite, avec une température T du gaz électronique égale à la température T' du réseau.

Que dire d'un gaz électronique dégénéré ? L'intégrand de (18) est multiplié par la disponibilité, $1 - f(\mathbf{p}')$, de l'état final permise par le principe d'exclusion de Pauli [34, 35]. Si le

gaz est proche de l'équilibre, $f(\mathbf{p}') \approx f_e(E')$; et si l'inélasticité est faible, $f_e(E') \approx f_e(E)$. Or $1 - f_e$ avoisine une fonction échelon variant de 0 à 1 sur un mince intervalle d'énergie $2kT$ autour du niveau $E = g$. Ce dernier est l'énergie de Gibbs par électron, ou potentiel chimique. Par suite, $(dE/dt)_{sc} \approx -(E - E_c)/\tau_E(E)$ ou zéro selon que E est supérieure à $g + kT$ ou inférieure à $g - kT$.

3.3. Mécanisme global de collision électronique

En pratique, les chocs sont un mélange de (i) chocs élastiques sur des défauts ou impuretés et (ii) chocs peu inélastiques avec des phonons. Les deux mécanismes diffèrent dans leur capacité à restaurer l'équilibre thermique de la distribution. Les chocs élastiques sur un potentiel perturbateur statique entraînent l'isotropie de la distribution des pseudo-impulsions à une énergie donnée, en dispersant les vitesses de groupe sans modifier l'énergie. Seul le processus inélastique d'échange de phonons peut conduire à l'équilibrage thermique des électrons à la température des vibrations de réseau. Parce que les taux $W_{\mathbf{p},\mathbf{p}'}$ et $W_{\mathbf{p}',\mathbf{p}}$ sont liés par un facteur de Boltzmann, à savoir $\exp(\hbar\omega_{\mathbf{q}}/kT) = (N'_{\mathbf{q}} + 1)/N'_{\mathbf{q}}$, le gaz des phonons tend à thermaliser les électrons, tout comme un gaz de photons —le rayonnement de corps noir— peut agir comme un thermostat [36, 37]. Sous l'effet conjoint des deux mécanismes de collision, l'énergie d'un électron donné variera sur une échelle de temps caractéristique bien plus longue que celle de la vitesse. Sans force appliquée, l'électron effectuera une diffusion aléatoire à une énergie à peu près stable. La diffusion d'un électron peut être vue comme une suite d'épisodes à énergie fixée dans chacun desquels la vitesse prend virtuellement toutes les directions. Cette propriété sera mise à profit dans la section suivante pour déterminer le coefficient de diffusion. A cette fin, on considérera acquis le fait que le gaz électronique reste proche de l'équilibre thermodynamique malgré le passage d'un courant d'électrons et en général aussi d'énergie. L'occupation des états avoisine une fonction de Fermi-Dirac où T est égale à T' . Ce ne peut pas être une fonction de Fermi-Dirac exacte, toutefois, parce que des poids identiques de $-\mathbf{v}_g$ et $+\mathbf{v}_g$ entraînent un courant nul. Pour qu'un courant passe, un léger écart à l'isotropie, rendant les poids légèrement inégaux, doit se surimposer à l'occupation de Fermi-Dirac. Mais la faible perturbation de l'équilibre permettra l'usage de relations thermodynamiques dans la section suivante.

4. De l'équation cinétique de Boltzmann à l'expression du courant électronique

4.1. La forme mathématique de l'expression du courant d'électrons

Le courant d'électrons est la somme des vitesses vectorielles d'un ensemble d'électrons dans un volume donné. Une telle somme est une grandeur extensive hors d'équilibre dont la densité est \mathbf{j}_N donnée par (4). Le but de cette section est d'exprimer la densité de courant électronique en fonction des écarts à l'équilibre, supposés petits. Le défi est de parvenir à une expression fermée de \mathbf{j}_N malgré la complexité de l'opérateur de collision, qui ne sera écrit explicitement

qu'en section 6. Par souci de simplicité on considérera désormais qu'une relation de dispersion avec masse effective isotrope, $E(\mathbf{p}) = E_c + m^* v_g(\mathbf{p})^2/2$, est valable dans la partie de l'espace des pseudo-impulsions qui est significativement mais non complètement occupée.

On va de nouveau former une équation de transfert de Maxwell⁰ en multipliant l'équation de Boltzmann par une fonction de la (pseudo)impulsion et en intégrant sur les (pseudo)impulsions. Cette équation de Maxwell concerne ici une grandeur hors d'équilibre. En multipliant (2) par $\mathbf{v}_g(\mathbf{p})$ et en intégrant sur la zone de Brillouin, on arrive à

$$\frac{\partial \mathbf{j}_N}{\partial t} + \nabla \left(\frac{1}{3} n \langle v_g^2 \rangle \right) = \frac{n \mathbf{F}}{m^*} + \left(\frac{\partial \mathbf{j}_N}{\partial t} \right)_{sc}, \quad (21)$$

où la transformation du terme de force est justifiée en appendice A, et

$$\left(\frac{\partial \mathbf{j}_N}{\partial t} \right)_{sc} \equiv \iiint_{\text{BZ}} \frac{g_s d^3 \mathbf{p}}{h^3} S_c \{f\} \mathbf{v}_g(\mathbf{p}) \quad (22)$$

est le taux de variation collisionnel de \mathbf{j}_N . Au premier membre de (21), des produits $v_{g,i} v_{g,j}$ de composantes $i, j = 1-3$ différentes de la vitesse ont disparu par intégration ; et on reconnaît la formule de théorie cinétique élémentaire,

$$p \equiv \frac{1}{3} n m^* \langle v_g^2 \rangle, \quad (23)$$

de la pression d'un gaz de particules de masse m^* sans interaction [16].

Considérons d'abord le cas homogène. Il est homobare, $\nabla p = 0$. Le taux de variation de \mathbf{j}_N résulte de deux contributions. D'une part, la force électrique construit du courant. D'autre part, les chocs détruisent du courant en dispersant les vitesses individuelles d'un ensemble d'électrons ; le terme $(\partial \mathbf{j}_N / \partial t)_{sc}$ exprime l'amortissement du courant. En cas de faible perturbation de l'équilibre du gaz électronique, donnant lieu à une faible densité de courant, on attend une réponse linéaire,

$$\left(\frac{\partial \mathbf{j}_N}{\partial t} \right)_{sc} = - \frac{\mathbf{j}_N}{\tau_j}, \quad (24)$$

avec un taux $1/\tau_j$ de relaxation du courant. Autrement dit, la réponse est une force de frottement effective de type fluide. Ce raisonnement suppose l'absence d'une inhomogénéité telle que ∇T susceptible de biaiser la résultante des chocs électron-réseau. La seule asymétrie du bilan de pseudo-impulsion résulte de \mathbf{j}_N . En dynamique des fluides, une force de frottement est due au fait que les chocs sont plus efficaces sur la face avant d'une particule en mouvement relatif dans le fluide que sur la face arrière. Partant de (24), un régime stationnaire donne lieu à une loi d'Ohm locale, $\mathbf{j}_N = n \mu \mathbf{F}$, dans laquelle

$$\mu = \frac{\tau_j}{m^*} \quad (25)$$

est la formule de Drude de la mobilité de dérive [1]. Dans la section suivante, le temps τ_j sera relié aux spécificités du ou des mécanismes de collision.

Si à présent on tient compte d'une inhomogénéité de n en gardant l'homogénéité de T , il résulte de (21) et (24) que

$$\mathbf{j}_N = \mu (n \mathbf{F} - \nabla p). \quad (26)$$

A la force électrique volumique $n\mathbf{F}$ s'ajoute l'opposé d'un gradient de pression, qui pousse les électrons vers les zones de basse pression. C'est une vision hydraulique de l'écoulement de l'électricité. Il se trouve que la description thermodynamique répandue de la conduction met en jeu le gradient du potentiel chimique g au lieu de la pression. Le lien entre les deux est la relation de Gibbs et Duhem, à savoir $dp = n(dg + s dT)$ dans un fluide unaire [28], qui entraîne $\nabla p = n(\nabla g + s\nabla T)$ pour des variables intensives lentement variables dans l'espace. On fait appel à la validité approximative de l'équilibre thermodynamique en chaque point. Dans le cas homotherme, le gradient de pression est ainsi colinéaire au gradient de potentiel chimique ; et la force motrice totale par unité de volume, $n\mathbf{F} - \nabla p$, peut se récrire sous la forme $n\nabla(-\tilde{g})$, où

$$\tilde{g} \equiv g + \bar{e}V \quad (27)$$

est le potentiel électrochimique. La différence des valeurs de \tilde{g}/\bar{e} entre deux points d'un conducteur plat est la tension électrique lue par un voltmètre. L'unité 'volt' rend hommage à Volta qui était conscient du fait que les porteurs de charge sont mus par une force non électrostatique, ici $\nabla(-g)$, en sus de la force électrostatique, $\nabla(-\bar{e}V)$ [38]. Ce point, qui gêne souvent les étudiants, apparaît tout naturellement dans notre explication de la conduction [39].

On vient de retrouver l'expression connue de \mathbf{j}_N comme étant due à un gradient électrochimique changé de signe [22]. Outre la dérive selon la force électrostatique, il y a une diffusion avec une densité de courant donnée par la formule de Fick, $D\nabla(-n)$, où $D = n(\partial g/\partial n)_T \mu$. Le quotient D/μ est une énergie caractéristique du gaz électronique ; il est calculable à partir de l'énergie de Gibbs par electron, $g(n, T)$, qu'on obtient en inversant

$$n(g, T) = \iiint_{\text{BZ}} \frac{g_s d^3\mathbf{p}}{h^3} f_{\text{FD}}\left(\frac{E-g}{kT}\right), \quad (28)$$

où $f_{\text{FD}}(y) \equiv [e^y + 1]^{-1}$ est la fonction de Fermi-Dirac. En introduisant la longueur d'onde thermique de Louis de Broglie $\lambda_{\text{dB}}(T) \equiv h/(2\pi m^*kT)^{1/2}$, les formes limitantes de $n(g, T)$ sont

$$\begin{aligned} n &= \frac{g_s}{\lambda_{\text{dB}}^3} \exp\left(-\frac{E_c - g}{kT}\right) \quad \text{dans un conducteur non dégénéré } (n\lambda_{\text{dB}}^3 \ll 1); \\ n &= \frac{4\pi g_s}{3} \left[\frac{2m^*}{h^2}(g - E_c) \right]^{3/2} + \mathcal{O}\left(\left(\frac{kT}{g - E_c}\right)^2\right) \quad \text{dans un métal.} \end{aligned} \quad (29)$$

Considérons à présent que la température est inhomogène. Là où existe un gradient de température dans un fluide, la force exercée par les coups aléatoires des molécules du fluide en agitation thermique sur une particule hébergée ne se réduit pas à la force de frottement de Stokes. Le biais dans les coups donne lieu à une force additionnelle dite thermophorétique. Souvent elle est dirigée selon $\nabla(-T)$ et est écrite $s^*\nabla(-T)$ par particule³. De même, dans le cas d'un électron dans un bain de phonons thermiquement inhomogène, une force par unité de volume $ns^*\nabla(-T)$ peut exister à côté du freinage de type Stokes (24), c'est-à-dire

³ Dans un gaz raréfié où seuls ont lieu des chocs binaires entre une grosse particule et les molécules du gaz qui l'héberge, une théorie simple avait été avancée par Einstein [40]. La particule est percutée par des molécules 'chaudes' d'un côté et 'froides' du côté opposé. La force nette calculée pousse la particule vers les régions froides. Sexl a remarqué plus tard que la densité moléculaire v avait tacitement été supposée homogène de sorte que la pression kTv ne l'était pas [41] ; comme $\nabla p \neq 0$ le gaz n'était pas à l'équilibre mécanique. Le calcul correct de la force thermophorétique dans un gaz homobare fut réalisé beaucoup plus tard par Waldmann [42, 43].

$$\left(\frac{\partial \mathbf{j}_N}{\partial t}\right)_{sc} = -\frac{\mathbf{j}_N}{\tau_j} + \frac{ns^*\nabla(-T)}{m^*}. \quad (30)$$

Pour citer MacDonald [44], ‘when a temperature gradient is present, the phonon distribution itself will no longer be in thermodynamic equilibrium [...] and this asymmetry characteristic of the temperature gradient will be communicated by the phonon-electron collisions to the electrons themselves in some degree.’ Selon (30), même là où la densité de courant est nulle, son taux de variation collisionnel n'est pas nul si T est inhomogène. En cet endroit le gradient de température peut créer une densité de courant. La grandeur s^* est cinétique au sens où elle ne dérive pas de l'une des fonctions thermodynamiques du gaz. Des caractéristiques des chocs présentes dans l'opérateur de collision jouent un rôle. Dans un modèle simple [8], s^* est due à la dépendance en énergie du taux de relaxation de la vitesse, $1/\tau_v$; et s^* s'annule si ce taux est indépendant de l'énergie. Dans la théorie cinétique des gaz, cela arrive quand s'exerce entre molécules une force radiale variant en puissance -5 de leur distance, dite interaction maxwellienne. Elle fut employée par Maxwell dans sa première théorie cinétique parce qu'alors la contribution de frottement à (30) est obtenue explicitement. Un inconvénient de cette interaction est qu'un gradient de température n'a pas d'effet attendu sur l'interdiffusion dans un mélange binaire [45], ce qui est démenti par l'expérience.

En régime stationnaire, la densité de courant totale est donnée par

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_N &= n\mu(\nabla(-\tilde{g}) + (s + s^*)\nabla(-T)) \\ &= n\mu\left(\nabla(-\bar{e}V) + \left(\frac{\partial g}{\partial n}\right)_T \nabla(-n) + \left[\frac{1}{n}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_n + s^*\right]\nabla(-T)\right). \end{aligned} \quad (31)$$

Outre la dérive selon le gradient électrique et la diffusion contre le gradient de densité électronique, il y a une contribution colinéaire au gradient de température, dans l'un ou l'autre sens. Tandis que le coefficient de diffusion est obtenu à partir de la mobilité via la grandeur thermodynamique $n(\partial g/\partial n)_T$, le coefficient de transport dans le gradient de température met en jeu une grandeur cinétique s^* en plus de la grandeur thermodynamique $n^{-1}(\partial p/\partial T)_n$.

4.2. Calcul du coefficient de frottement effectif

Le quotient D/μ est fourni par la thermodynamique; d'après (29), D/μ vaut kT dans un gaz électronique non dégénéré et $2(g - E_c)/3$ dans un gaz dégénéré si la relation de dispersion a une masse effective. Ainsi, pour obtenir le coefficient de frottement effectif $1/\mu$, on peut aussi bien calculer le coefficient de diffusion D à condition que le gaz soit proche de l'équilibre thermodynamique. L'appendice B calcule D à partir du coefficient de diffusion à une énergie E donnée et en tenant compte de la distribution des énergies à l'équilibre. L'idée consiste à (i) envisager le transport comme une séquence d'épisodes à énergie fixée et (ii) ajouter les contributions à toutes les énergies. Dans le cas non dégénéré, l'expression de D fournit ainsi

$$\tau_j = \frac{\langle v_g^2(\mathbf{p})\tau_v(\mathbf{p}) \rangle_e}{\langle v_g^2(\mathbf{p}) \rangle_e}, \quad (32)$$

où $\langle \dots \rangle_e$ désigne la moyenne d'équilibre thermique, $\langle v_g^2(\mathbf{p}) \rangle_e = 3kT/m^*$, et le taux $1/\tau_v$ regroupe tous les mécanismes de collision électron-réseau. Le temps de relaxation du courant (32) est une moyenne pondérée du temps de relaxation de la vitesse de groupe, moyenne qui privilégie les vitesses élevées. Cette pondération ne peut pas être devinée à partir d'un modèle simple. Cela fait écho à Feynman parlant à ses étudiants des diverses moyennes rencontrées en théorie cinétique [16] : ‘we shall be a little careless about what kind of average we mean in any particular case. The various possible averages—the mean, the root-mean-square, etc—are all nearly equal and differ by factors which are near to one. Since a detailed analysis is required to obtain the correct numerical factors anyway, we need not worry about which average is required at any particular point.’

Dans le cas dégénéré, l'appendice B donne un temps de relaxation du courant égal à

$$\tau_j \approx \tau_v(g). \quad (33)$$

L'interprétation est immédiate. Au-delà de l'énergie $E \approx g + kT$, les états sont vides. En deçà de $E \approx g - kT$, les états sont pleins et l'exclusion de Pauli entraîne un embouteillage dans l'espace des pseudo-impulsions de sorte que les valeurs de τ_v à ces basses énergies ne jouent aucun rôle dans la diffusivité ou la mobilité. Seuls les électrons d'énergie proche du niveau mi-occupé $E = g$ peuvent être déviés vers des états de vitesse différente, ce qui amortit le courant.

La conductivité thermique et le coefficient thermoélectrique de Peltier sont calculés dans l'appendice C à partir de la densité du courant d'énergie interne \mathbf{j}_U . Cette dernière est, comme \mathbf{j}_N , une somme de contributions à toutes les énergies. Le coefficient de Peltier fournit s^* qui apparaît dans l'expression (31) du courant. On trouve que la conductivité thermique est liée à la conductivité électrique, à savoir $e^2 n \mu$, via la relation de Wiedemann et Franz si la statistique des porteurs est dégénérée. Tous ces résultats sont souvent obtenus en supposant que $S c \{f\}$ peut être approximé par un opérateur de relaxation et ce sera examiné en section 6. Au préalable, la section 5 examine thermodynamiquement la mise à l'équilibre du gaz électronique hébergé dans le réseau des atomes.

5. La thermalisation du gaz des porteurs par le réseau-hôte

Dans un gaz d'atomes, la thermalisation résulte de l'échange d'énergie lors des chocs entre atomes. Dans la description de Bloch d'un solide, au contraire, il n'y a pas de chocs entre électrons puisque un électron donné subit un champ moyen incorporant la répulsion coulombienne des autres selon la méthode auto-cohérente de Hartree⁴. La thermalisation des électrons est due à l'échange de chaleur avec le réseau-hôte. L'argument thermodynamique habituel est le suivant. Soit T' la température de l'hôte, et soit dU (dU') l'incrément d'énergie interne du gaz électronique (de l'hôte) ; ici dU (dU') est une chaleur puisque aucun travail n'est

⁴ Dans un semi-conducteur dégénéré où la densité des électrons de conduction est élevée, on sait que leurs chocs mutuels sont capables de thermaliser le gaz électronique à une température T propre, distincte de celle du solide hôte, $T' [34]$. Une force électrique est nécessaire pour maintenir $T - T' > 0$. On exclut ici cette possibilité.

effectué sur le gaz électronique (le réseau hôte). La variation totale d'entropie résultante, $dS + dS'$, vaut $dU/T + dU'/T'$. Puisque $dU + dU' = 0$ vu que le système électrons-plus-réseau est isolé, la maximisation de l'entropie à l'équilibre thermique impose $T = T'$. Dans le cas présent, cet argument doit être légèrement modifié. L'application d'une force électrique à un gaz électronique initialement en équilibre à la température T' de l'hôte élève les énergies électroniques à la suite du travail électrique effectué sur le gaz. Pourtant l'occupation hors d'équilibre $f(\mathbf{p}, t) = f_e(E(\mathbf{p})) + \delta f(\mathbf{p}, t)$ au temps t fini n'est généralement pas une fonction de Fermi-Dirac ayant une température définie T . Si la force électrique est coupée à un temps fini, la thermalisation subséquente par le réseau hôte tend à restaurer $f_e(E(\mathbf{p}))$. Ce processus irréversible de marche vers l'équilibre accroît l'entropie totale $S + S'$, jusqu'à ce que son maximum soit atteint dans l'état d'équilibre final. Le fait de maintenir la force électrique à une valeur constante maintient un état stationnaire dans lequel l'entropie est continuellement produite à un taux constant. Puisque S et S' conservent des valeurs constantes, l'entropie produite doit être évacuée sous la forme d'un courant. En conséquence, le taux de production de l'entropie totale doit être défini de façon locale, comme cela avait été fait en section 2.4 concernant l'entropie du gaz d'électrons.

Les électrons peuvent être déviés inélastiquement par des ondes acoustiques. Leur quanta sont les phonons qui à une bonne approximation constituent un gaz parfait de bosons. L'énergie des phonons acoustiques devient arbitrairement petite près du centre de zone $\mathbf{q} = 0$, de telle sorte que ces phonons sont capables d'ajuster la distribution en énergie des électrons à une distribution d'équilibre à la température du réseau. L'objectif de cette section est de voir si l'équilibrage thermique du gaz d'électrons par le gaz des phonons (i) conserve l'énergie et (ii) est irréversible. On dresse à cette fin les bilans d'énergie et d'entropie. La relation thermodynamique fondamentale du gaz des phonons en équilibre à la température T' est $dU' = T'dS'$. Le nombre N' de phonons est absent puisque ce n'est pas une variable indépendante : les phonons ne sont pas conservés. Comme une partie de la chaleur de Joule est transportée par le réseau, on a un état hors d'équilibre du gaz des phonons. Ceci peut être traité au moyen d'une équation cinétique de Boltzmann régissant les occupations hors d'équilibre des états de phonons [46]. Ici, toutefois, une description plus simple est possible en termes de densités d'énergie et d'entropie locales, $n'u'$ et $n's'$, et des densités de courant associées, \mathbf{j}'_U et \mathbf{j}'_S .

Le bilan énergétique local du gaz de phonons s'exprime par

$$\frac{\partial(n'u')}{\partial t} + \text{div} \mathbf{j}'_U = -\left(\frac{\partial(nu)}{\partial t}\right)_{sc}, \quad (34)$$

parce que l'énergie perdue par le gaz électronique chauffe le gaz des phonons au même endroit. En ajoutant ce bilan au bilan énergétique local (8) du gaz des électrons, on obtient

$$\frac{\partial(nu + n'u')}{\partial t} + \text{div}(\mathbf{j}_U + \mathbf{j}'_U) = \mathbf{F} \cdot \mathbf{j}_N. \quad (35)$$

Ecrivons à présent $\mathbf{F} \cdot \mathbf{j}_N = \text{div}(-\bar{e}V\mathbf{j}_N) + \bar{e}V \text{div} \mathbf{j}_N$, $\text{div} \mathbf{j}_N = -(\partial n / \partial t) + (\partial n / \partial t)_{sc}$ d'après (5), et enfin $\partial V / \partial t = 0$ car le potentiel électrique est statique. Il s'ensuit que

$$\frac{\partial(nu + n\bar{e}V + n'u')}{\partial t} + \text{div}(\mathbf{j}_U + \bar{e}V\mathbf{j}_N + \mathbf{j}'_U) = \bar{e}V\left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{sc}. \quad (36)$$

Le second membre est l'apport (la sortie) local(e) d'énergie électrostatique dû (due) à la création (destruction) de porteurs. Un $(\partial n/\partial t)_{sc}$ nul entraîne la conservation locale de l'énergie totale : des porteurs, des vibrations de réseau et de la source du champ de force ; voir [figure 4](#).

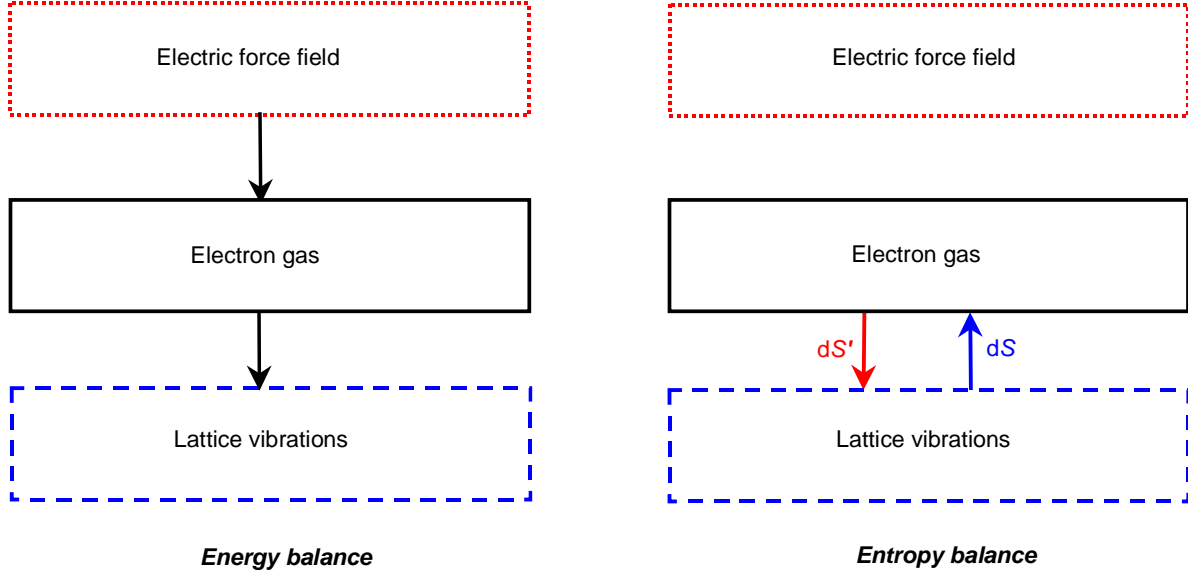


Figure 4. A gauche : bilan d'énergie. Les flèches montrent l'échange d'énergie durant un régime stationnaire de conduction : le champ de force alimente en énergie le gaz électronique et ce dernier cède de la chaleur au réseau via l'interaction électron-phonon. Dans un régime transitoire de conduction, l'échange d'énergie peut avoir lieu en sens inverse des flèches et il est alors déséquilibré. A droite : bilan d'entropie. Le gaz électronique chauffe le réseau par échange de phonons cependant que le réseau refroidit le gaz électronique. Le premier processus élève l'entropie S' des vibrations de réseau cependant que le second processus abaisse l'entropie S du gaz électronique. Le processus combiné est irréversible de sorte que la variation totale d'entropie, à savoir $dS + dS'$ pendant une durée dt , est positive. Le champ de force cède ou recueille une quantité arbitraire d'énergie sans participer au bilan d'entropie.

Le bilan local d'entropie des phonons est régi par⁵

$$\frac{\partial(n's')}{\partial t} + \text{div}\mathbf{j}'_S = -\frac{1}{T'}\left(\frac{\partial(nu)}{\partial t}\right)_{sc}, \quad (37)$$

puisque une entrée de chaleur $\delta Q'$ accroît l'entropie S' de $\delta Q'/T'$. En ajoutant (37) au bilan d'entropie (13) des électrons, on obtient le taux global de la production volumique d'entropie,

$$\frac{\partial(ns + n's')}{\partial t} + \text{div}(\mathbf{j}_S + \mathbf{j}'_S) = \left(\frac{\partial(ns)}{\partial t}\right)_{sc} - \frac{1}{T'}\left(\frac{\partial(nu)}{\partial t}\right)_{sc}$$

⁵ Ceci vaut pour T' homogène. Car sinon de l'entropie est aussi produite par l'écoulement de chaleur des régions chaudes vers les froides à un taux volumique $\mathbf{j}'_U \cdot \nabla(1/T')$. Près de l'équilibre, la densité du courant de chaleur transporté par les vibrations de réseau est $\mathbf{j}'_U = \kappa' \nabla(-T')$ où κ' désigne la conductivité thermique du réseau.

$$= \iiint_{\text{BZ}} \frac{g_s d^3 \mathbf{p}}{h^3} Sc \{f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)\} \left[\sigma'(f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)) - \frac{1}{T'} E(\mathbf{p}) \right]. \quad (38)$$

Ce taux est désigné par $\dot{\Sigma}$. Le bilan d'entropie est représenté en figure 4. Calculons $\dot{\Sigma}$ dans le cas où $f \equiv f_e + \delta f$ diffère peu d'une fonction de Fermi-Dirac f_e caractérisée par une température T égale à T' . En développant $\sigma'(f)$ au premier ordre en δf , nous trouvons

$$\sigma'(f(\mathbf{p})) \approx \sigma'(f_e(E(\mathbf{p}))) + \sigma''(f_e(E(\mathbf{p}))) \delta f(\mathbf{p}), \quad (39)$$

où $\sigma''(f) \equiv -k/f(1-f)$. Le caractère de Fermi-Dirac de f_e entraîne $\sigma'(f_e(E(\mathbf{p}))) = [E(\mathbf{p}) - g]/T$, où l'énergie de Gibbs, g , est la valeur qui donne la densité n dans la relation (28). On obtient

$$\dot{\Sigma} \approx \left(\frac{\partial n}{\partial t} \right)_{\text{sc}} \left(\frac{-g}{T} \right) + \iiint_{\text{BZ}} \frac{g_s d^3 \mathbf{p}}{h^3} Sc \{f\} \sigma''(f_e) \delta f(\mathbf{p}). \quad (40)$$

Un mécanisme de collision qui entraîne, ou est compatible avec, l'équilibre thermique des électrons, laisse f_e inchangée : $Sc \{f_e\}$ s'annule de sorte que $Sc \{f\} \approx Sc \{f_e\} + O(\delta f)$ se réduit à $O(\delta f)$. Par suite, le second terme du second membre est du second ordre en δf , tandis que $(\partial n / \partial t)_{\text{sc}}$ et le premier terme sont du premier ordre en δf . Si l'opérateur de collision ne conserve pas le nombre de particules, le premier terme domine et peut être négatif : c'est une violation de l'inégalité de Clausius-Duhem, à savoir $\dot{\Sigma} \geq 0$, qui exprime le second principe de la thermodynamique en tout point de l'espace [47, 48] et l'irréversibilité de la thermalisation du gaz électronique par le réseau. Que si le premier terme s'annule, la positivité du second dépendra de la structure de $Sc \{f\}$, et ce point est abordé dans la section suivante.

6. L'opérateur de collision et l'ansatz du temps de relaxation

6.1. L'opérateur de collision et sa linéarisation au voisinage de l'équilibre

Un processus de collision est défini quantitativement par la probabilité par unité de temps $W_{\mathbf{p}, \mathbf{p}'}, d^3 \mathbf{p}' / h^3$ qu'un électron d'état de Bloch \mathbf{p} aboutisse dans le groupe d'états occupant le volume élémentaire $d^3 \mathbf{p}'$ autour de \mathbf{p}' . Alors $Sc \{f\}$ s'obtient en comptant la réduction de $f(\mathbf{p})$ due à un choc vers un état final compris dans le volume $d^3 \mathbf{p}'$, et l'augmentation due à un choc depuis un état initial compris dans $d^3 \mathbf{p}'$. Le taux de réduction est aussi déterminé par l'occupation, $f(\mathbf{p})$, de l'état initial et la disponibilité, $1 - f(\mathbf{p}')$, de l'état final permise par l'exclusion de Pauli. Le terme de réduction est ainsi $f(\mathbf{p})[1 - f(\mathbf{p}')] W_{\mathbf{p}, \mathbf{p}'} d^3 \mathbf{p}' / h^3$. De manière analogue, le terme d'augmentation est $f(\mathbf{p}')[1 - f(\mathbf{p})] W_{\mathbf{p}', \mathbf{p}} d^3 \mathbf{p}' / h^3$, d'où il suit que

$$Sc \{f\} = \iiint_{\text{BZ}} \frac{d^3 \mathbf{p}'}{h^3} \left(-W_{\mathbf{p}, \mathbf{p}'} f(\mathbf{p}) [1 - f(\mathbf{p}')] + W_{\mathbf{p}', \mathbf{p}} f(\mathbf{p}') [1 - f(\mathbf{p})] \right). \quad (41)$$

Cette description ne laisse pas de place à la durée d'une collision ; la transition $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}'$ a lieu instantanément et localement, la position \mathbf{r} restant inchangée. On constate que $Sc \{f\}$ est un opérateur intégral. Il est non-linéaire en f dans un métal où $f(\mathbf{p})$ prend des valeurs significatives près de l'énergie de Gibbs. $Sc \{f\}$ peut être linéarisé si f est choisie dans le sous-ensemble des occupations de quasi-équilibre, i.e. $f = f_e + \delta f$ où $|\delta f| \ll f_e$. Si $Sc \{f_e\}$ s'annule, le développement de $Sc \{f_e + \delta f\}$ au premier ordre dans l'écart à l'équilibre δf donne une petite

quantité $O(\delta f)$. Une valeur nulle de $Sc\{f_e\}$ signifie que le processus de collision n'altère pas l'occupation d'équilibre. Un choc élastique sur une impureté ou un défaut n'altère pas l'énergie, de sorte que son opérateur Sc_1 remplit la condition $Sc_1\{f_e\} = 0$. Un choc inélastique avec une onde acoustique altère l'énergie de l'électron en la diminuant ou l'augmentant d'une énergie de phonon $\hbar\omega_{\mathbf{q}}$. Parce que les taux $W_{\mathbf{p},\mathbf{p}'}$ and $W_{\mathbf{p}',\mathbf{p}}$ sont reliés par un facteur de Boltzmann, à savoir $\exp(\hbar\omega_{\mathbf{q}}/kT) = (N'_{\mathbf{q}} + 1)/N'_{\mathbf{q}}$, l'opérateur Sc_2 remplit la condition $Sc_2\{f_e\} = 0$ si la température présente dans f_e est celle du réseau. Il se trouve que, pour toute transition $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}'$, le trafic hors de \mathbf{p} est contrebalancé par le trafic vers \mathbf{p} , c'est-à-dire que

$$W_{\mathbf{p},\mathbf{p}'}f_e(E)[1 - f_e(E')] = W_{\mathbf{p}',\mathbf{p}}f_e(E')[1 - f_e(E)]. \quad (42)$$

Cette propriété est appelée *l'équilibre détaillé* et elle est la conséquence de l'invariance par renversement du temps des interactions électron-réseau [9-11, 33, 49]. Enfin, l'opérateur complet Sc est $Sc_1 + Sc_2$ parce que les probabilités par unité de temps de choc d'un électron s'ajoutent. Cela est vrai dans la mesure où la concentration des défauts ou des impuretés est faible, car une grande concentration altérerait le spectre des vibrations du réseau et par suite les chocs avec ces vibrations.

Comme on n'attend qu'une faible contribution au courant de la part des états qui à l'équilibre sont presque vides ($f_e \approx 0$) ou pleins ($f_e \approx 1$) à cause de l'exclusion de Pauli, écrivons

$$\delta f(\mathbf{p}) = f_e(E)[1 - f_e(E)]\varphi(\mathbf{p}). \quad (43)$$

Cela ne restreint pas la généralité de δf en l'absence de restriction sur φ . Au premier ordre en δf ou φ , l'expression (41) devient [18, 49]

$$Sc\{f\} \approx \iiint_{\text{BZ}} \frac{d^3\mathbf{p}'}{h^3} W_{\mathbf{p},\mathbf{p}'} f_e(E)[1 - f_e(E')][\varphi(\mathbf{p}') - \varphi(\mathbf{p})]. \quad (44)$$

Cette expression peut ensuite être transformée dans les cas élastique ($E' - E = 0$) et quasi-élastique ($|E' - E| \ll kT$) [9-11, 18, 49]. Au lieu de passer en revue les calculs et leurs justifications, on examine dans la suite un opérateur simplifié fréquent dans les manuels.

6.2. L'ansatz du temps de relaxation : aspects thermodynamiques

Dans la plupart des manuels, l'opérateur (44) est remplacé par un autre, non intégral, qui vise à rendre compte de la tendance des collisions à mettre le gaz des électrons à l'équilibre à la température du réseau. Désormais on considère f homogène. Par « approximation du temps de relaxation » de l'opérateur de collision, on désigne l'opérateur suivant :

$$Sc_{\text{rel}}\{f\} = \frac{1}{\tau_{\text{rel}}(\mathbf{p})}[-f(\mathbf{p}, t) + f_e(E)], \quad (45)$$

où $f_e(E)$ est une fonction de Fermi-Dirac de $E(\mathbf{p})$ avec température et potentiel chimique fixés. Le sens physique de (45) est que l'état \mathbf{p} est vidé au taux $1/\tau_{\text{rel}}(\mathbf{p})$ cependant qu'il est alimenté au même taux par une source d'électrons en équilibre. En l'absence de force électrique, la solution de l'équation de Boltzmann homogène, $\partial f/\partial t = Sc_{\text{rel}}\{f\}$, est [7]

$$f(\mathbf{p}, t) = f_e(E) + [f(\mathbf{p}, t=0) - f_e(E)] \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{rel}}(\mathbf{p})}\right). \quad (46)$$

Le calcul de $1/\tau_{\text{rel}}(\mathbf{p})$ à partir de $W_{\mathbf{p},\mathbf{p}}$, dans (44) a été effectué dans certains cas, mais les hypothèses et approximations mises en jeu ne sont pas systématiques. Etant donné que l'inexactitude typique de l'approximation ne peut pas être évaluée de façon quantitative, comme Ibach et Lüth [7] nous parlerons d'un ansatz plutôt que d'une approximation. Le sentiment général a été bien exprimé par MacDonald [44] qui écrit que les conditions sous-tendant l'ansatz du temps de relaxation ‘will be approximately satisfied when large-angle quasi-elastic collisions of the electrons with their environment are the rule.’ De manière analogue, Blatt [18] affirme que ‘a meaningful relaxation time can be defined whenever the energy change of an electron per collision is small compared to kT .’ MacDonald était conscient que la question nécessitait une clarification plus poussée puisque dans son dernier article il met le doigt sur de graves défauts de l'opérateur de relaxation [50]. Sans connaître cet article, peu après Bardeen faisait remarquer [8] que ‘it is often assumed that the collision integral may be expressed in terms of a relaxation time [...] There is, however, no good justification for this procedure.’ Les justifications ultérieures sont essentiellement identiques [9-11]. On examine à présent des propriétés mathématiques de l'ansatz de relaxation afin de les confronter aux propriétés physiques des mécanismes de collision réels décrits en section 3.

De manière générale, le calcul du taux de variation collisionnel de la densité d'une grandeur extensive n'est pas possible sous forme fermée, comme remarqué en section 4 au sujet de $(\partial \mathbf{j}_N / \partial t)_{\text{sc}}$. Il existe une exception quand $\tau_{\text{rel}}(\mathbf{p})$ a une valeur τ_{rel} indépendante de \mathbf{p} . En théorie cinétique des gaz, cela a lieu avec une force intermoléculaire radiale variant en puissance -5 de la distance, appelée interaction maxwellienne. Le taux de variation collisionnel de la densité de porteurs est alors aisément calculé à partir de (45), et vaut

$$\left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{\text{sc}} = -\frac{n - n_e}{\tau_{\text{rel}}}, \quad (47)$$

où n_e est déterminée par les valeurs locales de la température et du potentiel chimique. L'expression (47) signifie que, si n à $t = 0$ diffère de n_e , les chocs tendent à amener la densité de porteurs à sa valeur d'équilibre. Toutefois, les véritables mécanismes considérés en section 3 sont incapables de modifier la densité des porteurs. L'opérateur non-linéaire (41) et l'opérateur linéarisé (44) impliquent la nullité de $(\partial n / \partial t)_{\text{sc}}$. L'opérateur (41), supposant les collisions instantanées locales, conserve la densité locale, contrairement à celui de relaxation.

La section 5 a dressé les bilans locaux d'énergie et d'entropie du système électrons-phonons. Selon l'équation (36), le bilan d'énergie n'est généralement pas équilibré si $(\partial n / \partial t)_{\text{sc}}$ n'est pas nul. Selon l'équation (40), le bilan d'entropie n'est généralement pas excédentaire comme on l'attend dans la marche vers l'équilibre du gaz électronique en contact avec le gaz des phonons. Ces handicaps rendent l'ansatz de relaxation inapte à rendre compte du principe zéro, contrairement à son apparence mathématique. Au contraire, l'opérateur exact (41) et sa version linéarisée (44) satisfont aux premier et second principes de la thermodynamique⁶. La

⁶ Pour ces opérateurs, $(\partial n / \partial t)_{\text{sc}}$ présent dans (36) et (40) est nul. Quant à la positivité de $\dot{\Sigma}$, elle doit être respectée au voisinage de l'équilibre. On peut ainsi injecter l'opérateur linéarisé (44) dans (40). Une intégrale double, sur \mathbf{p}

nature problématique de l'ansatz de relaxation se comprend thermodynamiquement. Supposons une occupation initiale $f(\mathbf{p}, t=0)$ de Fermi-Dirac de paramètres T et g distincts de ceux, T' et g' , de la fonction d'équilibre local $f_e(E)$. Mathématiquement parlant, le terme de relaxation tend à aligner T sur T' et g sur g' . Thermodynamiquement parlant, cela signifierait que

- (i) le réseau hôte encaisse ou décaisse de la chaleur afin d'imposer la valeur de la variable conjuguée, à savoir la température;
- (ii) le réseau hôte encaisse ou décaisse des électrons afin d'imposer la valeur de la variable conjuguée, à savoir le potentiel chimique électronique.

C'est une représentation incorrecte du comportement du réseau hôte qui est bien un thermostat mais non un réservoir de particules. L'absence de conservation des particules dans l'ansatz de relaxation est ainsi intrinsèquement associée à une incohérence thermodynamique. Il n'est donc pas surprenant que cet ansatz ne respecte pas les deux principes de la thermodynamique.

Ce défaut de l'ansatz de relaxation avait déjà été remarqué en électronique des gaz, où 'this type of model has the defect that charge is not conserved instantaneously but only on the average over a cycle' en régime alternatif [13]. Pour remédier à ce défaut, l'opérateur de relaxation (45) avait été remplacé par

$$S_{c_{\text{BGK}}}\{f\} = \frac{1}{\tau_{\text{rel}}} [-f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) + n(\mathbf{r}, t) f_e(\mathbf{r}, E)], \quad (48)$$

où τ_{rel} est encore indépendant de \mathbf{p} et, dans la notation du présent article,

$$f_e(\mathbf{r}, E) = \frac{\lambda_{\text{dB}}^3(T(\mathbf{r}))}{g_s} \exp\left(-\frac{E - E_c}{kT(\mathbf{r})}\right) \quad (49)$$

est une occupation d'équilibre normalisée, à une température locale $T(\mathbf{r})$. Un volume $d^3\mathbf{p}$ est alors vidé à un taux proportionnel à son occupation locale et alimenté à un taux proportionnel à la densité particulaire locale et à l'occupation d'équilibre normalisée de température $T(\mathbf{r})$. Ceci annule $(\partial n / \partial t)_{\text{sc}}$. Le même remplacement a été proposé en électronique des solides, là encore pour recouvrer l'équation de continuité à partir de l'équation cinétique de Boltzmann [14]. Mais alors que le nouvel opérateur de collision (48) conserve le nombre de particules, il est à cause de (3) intégral vis-à-vis de l'occupation f inconnue ; et on perd ainsi la simplicité calculatoire de l'ansatz de relaxation [15].

6.3. L'ansatz de relaxation : aspects cinétiques

Considérons à présent la densité du courant électronique. Pour un opérateur de relaxation de τ_{rel} constant, le taux de variation collisionnel de \mathbf{j}_N est calculé immédiatement :

$$\left(\frac{\partial \mathbf{j}_N}{\partial t}\right)_{\text{sc}} = -\frac{\mathbf{j}_N}{\tau_{\text{rel}}}. \quad (50)$$

et \mathbf{p}' , s'ensuit. On peut la récrire en échangeant les variables d'intégration \mathbf{p} et \mathbf{p}' qui sont muettes. Dans cet échange, $\varphi(\mathbf{p})[\varphi(\mathbf{p}') - \varphi(\mathbf{p})] \rightarrow \varphi(\mathbf{p}')[\varphi(\mathbf{p}) - \varphi(\mathbf{p}')] \rightarrow W_{\mathbf{p}, \mathbf{p}'} f_e(E)[1 - f_e(E')] \rightarrow W_{\mathbf{p}', \mathbf{p}} f_e(E')[1 - f_e(E)]$. Mais ces deux derniers taux sont identiques en raison de l'équilibre détaillé (42). Ainsi, l'addition des deux expressions de $\dot{\Sigma}$ donne $\varphi(\mathbf{p})[\varphi(\mathbf{p}') - \varphi(\mathbf{p})] + \varphi(\mathbf{p}')[\varphi(\mathbf{p}) - \varphi(\mathbf{p}')] = -[\varphi(\mathbf{p}') - \varphi(\mathbf{p})]^2 < 0$. La positivité de $\dot{\Sigma}$ est assurée par $\sigma''(f) < 0$. Ceci montre que l'irréversibilité macroscopique est sous-tendue par la microréversibilité.

Par suite, $1/\tau_{\text{rel}}$ coïncide avec le taux $1/\tau_j$ de relaxation du courant introduit en section 4.1. Rétrospectivement, nous comprenons que notre interprétation initiale de $1/\tau_{\text{rel}}$ comme taux de vidage ou de remplissage des états était trop grossière. Si un état \mathbf{p} effectue préférentiellement des transitions dans des états \mathbf{p}' voisins de \mathbf{p} , comme c'est le cas en diffusion coulombienne favorisant les petits angles, alors la variation typique de \mathbf{v}_g est faible. En jargon de théorie des collisions, la persistance de la vitesse lors d'un choc est significative. Dans ce cas le taux de relaxation de la vitesse $1/\tau_v$, qui privilégie les chocs à grand angle, a plus de sens physique que le taux de collision $1/\tau$; et τ_{rel} ne doit pas être identifié à τ , mais à τ_v qui apparaît dans l'expression (32) ou (33) de τ_j . C'est ce que confirme le calcul approché de $1/\tau_{\text{rel}}(\mathbf{p})$ à partir de $W_{\mathbf{p},\mathbf{p}'}$ [8-12, 18, 49].

Passons à présent au taux de variation collisionnel de la densité d'énergie interne. A l'équilibre, cette dernière est définie ainsi :

$$(nu)_e \equiv \iiint_{\text{BZ}} \frac{g_s d^3\mathbf{p}}{h^3} f_e(E(\mathbf{p})) E(\mathbf{p}). \quad (51)$$

L'écart à l'équilibre, avec un opérateur de relaxation de τ_{rel} constant, est régi par

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} [nu - (nu)_e] \right)_{\text{sc}} = - \frac{nu - (nu)_e}{\tau_{\text{rel}}}. \quad (52)$$

Le temps caractéristique de variation de l'énergie est par conséquent identique au temps de relaxation du courant. Or le temps de variation de l'énergie τ_E des véritables mécanismes de collision décrits en section 3 est ou bien infini, dans un choc sur une impureté, ou bien beaucoup plus long que le temps de relaxation de la vitesse, τ_v , dans une interaction avec un phonon. Ainsi, les échelles temporelles des véritables mécanismes sont telles que $\tau_E \gg \tau_j$. L'ansatz de relaxation, qui donne $\tau_E = \tau_j$, est donc qualitativement faux à cet égard.

Ce point avait été soulevé par Guénault et MacDonald [50], mais rejeté par Omar et Petersen [51] au motif que, dans un problème stationnaire de transport homogène, l'écart $nu - (nu)_e$ est du second ordre dans la force appliquée et seuls les termes du premier ordre ont un intérêt. De fait, dans la limite $F \rightarrow 0$, le bilan d'énergie (8) et l'équation (52) donnent

$$nu \approx (nu)_e + n\mu F^2 \tau_{\text{rel}}, \quad (53)$$

où $\mu = \tau_{\text{rel}}/m^*$ est la mobilité. Le sens physique est clair. Un gaz électronique homogène s'écoulant dans un champ électrique statique acquiert de l'énergie du champ ; les états de basse énergie sont désertés au profit d'états de haute énergie. Dans un gaz non dégénéré, $f - f_e < 0$ aux énergies inférieures à environ kT tandis que $f - f_e > 0$ au-delà d'environ kT . Puisque cet 'échauffement' est pair dans la force \mathbf{F} , l'écart $f - f_e$ varie en F^2 à faible F . Le calcul fondé sur le véritable opérateur de collision et un τ_v indépendant de l'énergie donne [52, 53] :

$$u = u_e + \mu F^2 \tau_E, \quad (54)$$

où u_e est $E_c + 3kT/2$ et $\tau_E = (kT/m^*v_s^2)\tau_v$ dépasse τ_v d'un facteur typique $(v_g/v_s)^2 \gg 1$ (⁷). Ainsi, le remplacement de τ_E par $\tau_{\text{rel}} = \tau_v$ dans (53) sous-estime fortement l' 'échauffement'.

⁷ Ce résultat vaut dans un gaz électronique dilué. Dans un gaz dégénéré, le nombre d'électrons de conduction pouvant être 'échauffés' par la force électrique est réduit par l'exclusion de Pauli. L' 'échauffement' $u - u_e$

du gaz électronique. De façon intéressante, ce remplacement suggère qu'une collision n'efface pas seulement la mémoire directionnelle de la vitesse précollisionnelle, mais qu'elle remet aussi à zéro la vitesse finale. Cela rappelle le modèle ultrasimplifié de transport dans lequel chaque collision efface toute mémoire du passé. Mais après un choc, l'électron ne repart pas avec une vitesse au hasard. Sa nouvelle vitesse n'est pas indépendante de la précédente parce que dans un véritable conducteur la plupart des chocs sont élastiques ou quasi-élastiques.

6.4. L'ansatz de relaxation : comportement en champ nul

Les sections précédentes suggèrent que les chocs encodés dans $Sc_{\text{rel}}\{f\}$ relaxent l'énergie et la vitesse au même taux. Mais $Sc_{\text{rel}}\{f\}$ n'est pas défini au moyen d'une probabilité de choc par unité de temps $W_{\mathbf{p},\mathbf{p}'}$ permettant de calculer $(dv_g/dt)_{\text{sc}}$ et $(dE/dt)_{\text{sc}}$ selon les définitions (16) et (18). C'est pourquoi nous recourons à une méthode stochastique. En équilibre, la vitesse et l'énergie d'un électron donné sont des variables aléatoires fluctuant au cours du temps autour de leurs valeurs d'équilibre $\langle \mathbf{v}_g \rangle_e = 0$ et $\langle E \rangle_e = u_e$. La suite s'adresse à un étudiant ayant acquis une certaine familiarité avec la notion de corrélation d'une variable aléatoire du temps [30]. La valeur de, mettons, la composante v_x de la vitesse à un instant t affecte la probabilité de ses valeurs ultérieures, à $t' > t$. La corrélation temporelle, ou autocovariance, de la fluctuation est mesurée par la valeur moyenne du produit $\langle v_x(t)v_x(t') \rangle$; le moyennage $\langle \dots \rangle$ est effectué sur la loi de probabilité des valeurs possibles de v_x aux instants t' et t . Etant donné $v_x(t)$, il faut d'abord déterminer la valeur moyenne de $v_x(t')$ à $t' > t$, puis en faire le produit avec $v_x(t)$, et enfin moyennier sur la loi de probabilité des valeurs de $v_x(t)$. Dans l'état d'équilibre, $\langle v_x(t)v_x(t') \rangle$ ne dépend que de la différence $t' - t$ de sorte qu'on peut prendre t égal à zéro.

Déterminons à présent la corrélation temporelle due à $Sc_{\text{rel}}\{f\}$. Un électron de vitesse initiale \mathbf{v}_0 est décrit par la distribution des vitesses (plutôt que des pseudo-impulsions),

$$f(\mathbf{v}, t=0) = \delta(\mathbf{v} - \mathbf{v}_0), \quad (55)$$

où δ est la fonction de Dirac. Sous l'effet de chocs régis par Sc_{rel} , la vitesse à l'instant $t' > 0$ est une variable aléatoire distribuée selon (46), c'est-à-dire

$$f(\mathbf{v}, t') = \delta(\mathbf{v} - \mathbf{v}_0) \exp\left(-\frac{t'}{\tau_{\text{rel}}}\right) + f_e(\mathbf{v}) \left[1 - \exp\left(-\frac{t'}{\tau_{\text{rel}}}\right)\right], \quad (56)$$

où $f_e(\mathbf{v})$ est la distribution asymptotique des vitesses d'équilibre thermique proprement normalisée et τ_{rel} ne dépend pas de \mathbf{p} . La distribution (56) est dessinée en [figure 5](#) : la contribution en fonction δ a une amplitude déclinant exponentiellement cependant que la contribution d'équilibre thermique croît vers son amplitude asymptotique. La valeur moyenne de $v_x(t')$, calculée à partir de $f(\mathbf{v}, t')$, vaut $v_{0x} \exp(-t'/\tau_{\text{rel}})$ puisque $f_e(\mathbf{v})$ est paire en \mathbf{v} . Faisons maintenant le produit avec $v_x(0) = v_{0x}$, après quoi nous moyennerons sur la loi de probabilité des valeurs de $v_x(0)$. On arrive à

calculé à partir de [53] est réduit d'un facteur $(\pi^2/5)(kT/E_F) \ll 1$, où E_F désigne $g - E_c$. Pour λ indépendant de l'énergie et $\tau_v(E) = \lambda/v_g(E) \propto (E - E_c)^{-1/2}$, le premier calcul est dû à Davydov [20, 54–56]. L'extension à un gaz dégénéré est due à Liboff et Schenter [57].

$$\langle v_x(0)v_x(t') \rangle = \langle v_{0x}^2 \rangle_e \exp\left(-\frac{t'}{\tau_{\text{rel}}}\right), \quad (57)$$

où $\langle v_{0x}^2 \rangle_e$ est kT/m^* ou $2(g - E_c)/3m^*$ selon que le gaz électronique est dilué ou dégénéré. Par suite, la fonction de corrélation de la vitesse décroît sur le temps caractéristique τ_{rel} .

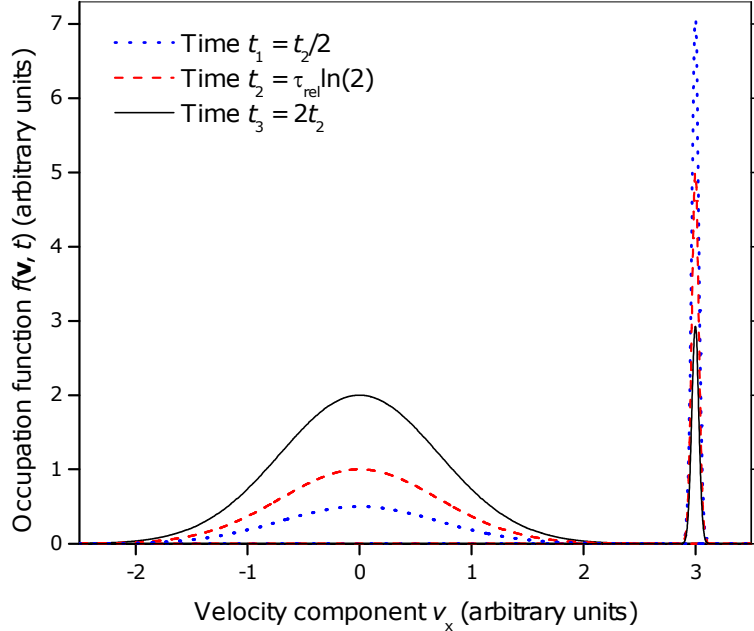


Figure 5. Solution $f(\mathbf{v}, t)$ de l'équation homogène de Boltzmann, sans force, où les chocs sont régis par un opérateur de relaxation. La distribution initiale des vitesses est un pic δ de Dirac à $v_x = 3$ unités. La fonction d'équilibre thermique est représentée pour des électrons non dégénérés ; dans le cas dégénéré, ce serait une fonction constante sur l'intervalle $[-v_F, +v_F]$ et nulle en dehors, où $v_F = [2(g - E_c)/m^*]^{1/2}$ est la vitesse de Fermi et $g - E_c \gg kT$. Les contributions à f dues à la fonction δ et à la fonction gaussienne sont représentées à trois instants différents $t_1 = t_2/2$, t_2 et $t_3 = 2t_2$. L'instant intermédiaire $t_2 = \tau_{\text{rel}} \ln 2$ est tel que l'amplitude de la fonction δ ou de la contribution gaussienne est à 50 % de sa valeur maximale ; la contribution de la fonction gaussienne est croissante, celle de la fonction δ décroissante. Par commodité graphique, la fonction δ a été remplacée par une gaussienne translatée très étroite et les tracés des contributions à un même instant ne sont pas à l'échelle.

La fonction de corrélation de l'énergie, à savoir $\langle (E(t) - u_e)(E(t') - u_e) \rangle$, est calculée de manière semblable. Posons $t=0$. Une énergie initiale bien définie E_0 signifie une vitesse $v_0 = [2(E_0 - E_c)/m^*]^{1/2}$. Comme la direction du mouvement est indifférente, on reprendra la distribution initiale de vitesses (55), qui évolue vers la distribution (56) à l'instant ultérieur t' . Partant de (56) on calcule la valeur moyenne $\langle v^2 \rangle$ à l'instant t' , qui vaut

$$\langle v^2(t') \rangle = v_0^2 \exp\left(-\frac{t'}{\tau_{\text{rel}}}\right) + \langle v^2 \rangle_e \left[1 - \exp\left(-\frac{t'}{\tau_{\text{rel}}}\right)\right], \quad (58)$$

où l'expression de $\langle v^2 \rangle_e$ dépend du degré de dégénérescence du gaz électronique. Partant de $\langle v^2(t') \rangle$ on obtient aussitôt l'énergie moyenne $\langle E(t') \rangle$ au même instant. Il s'ensuit que

$$\langle E(t') - u_e \rangle = (E_0 - u_e) \exp\left(-\frac{t'}{\tau_{\text{rel}}}\right). \quad (59)$$

En multipliant cette valeur moyenne par $E_0 - u_e$ et en moyennant sur la loi de probabilité des valeurs de $E_0 - u_e$, il vient

$$\langle (E(0) - u_e)(E(t') - u_e) \rangle = \langle (E_0 - u_e)^2 \rangle_e \exp\left(-\frac{t'}{\tau_{\text{rel}}}\right). \quad (60)$$

Par conséquent, les fluctuations d'énergie et de vitesse dans un état d'équilibre ont le même temps de corrélation, τ_{rel} , lorsque les chocs sont régis par un opérateur de relaxation. La physique contenue dans cet opérateur est fondamentalement la même que dans le modèle ultrasimplifié où l'électron oublie son mouvement passé après chaque collision et redémarre avec une énergie et une direction prises au hasard. Ceci est en désaccord qualitatif avec la microdynamique des chocs élastiques et quasi-élastiques qui dominant dans les conducteurs réels où les énergies sont corrélées sur un temps beaucoup plus long que les vitesses.

7. Résumé et réflexions diverses

Dans cet article, l'expression théorique du courant électronique dans un métal ou un semi-conducteur a été obtenue grâce à une version revue de la théorie cinétique. L'équation de Boltzmann fournit une équation de transfert portant sur \mathbf{j}_N qui fait intervenir un terme d'amortissement $(\partial \mathbf{j}_N / \partial t)_{\text{sc}}$ dû aux chocs de l'électron sur le réseau. Dans les exposés élémentaires, on écrit que cet amortissement a une forme de Stokes, $-\mathbf{j}_N / \tau_j$, en transport homotherme. Dans ces exposés, le gaz électronique reste proche de l'équilibre thermique à la température du réseau et le gaz est homogène. Dans notre approche du problème, qui inclut le cas du gaz inhomogène, nous trouvons que la densité de courant électronique réagit à la fois à la force électrique appliquée et au gradient de pression du gaz. Quand le gaz électronique est proche de l'équilibre homotherme, ce gradient est colinéaire au gradient du potentiel chimique ou encore au gradient de la densité électronique. On retrouve ainsi la loi de diffusion de Fick avec un coefficient D relié au temps caractéristique d'amortissement τ_j . Le calcul de D est possible en théorie cinétique élémentaire, ce qui fournit τ_j à peu de frais. On retrouve aussi l'expression de la densité de courant d'énergie et les formules associées de la conductivité thermique et des coefficients thermoélectriques.

L'approche adoptée dans cet article contourne les complications de l'opérateur de collision sans le simplifier à l'excès. Nos calculs des densités de courant particulaire et énergétique reposent sur une propriété physique des principaux mécanismes de collision, à savoir que l'énergie d'un électron varie sur un temps caractéristique long comparé à celui de sa vitesse de groupe. L'équilibrage thermique du gaz électronique par le réseau hôte est dû aux vibrations acoustiques qui agissent comme un bain thermique déterminant la température des

électrons. Quant à l'interaction avec les imperfections statiques du réseau, elle ne fait que redistribuer les vitesses électroniques, et réduit ainsi la mobilité, sans redistribuer les énergies.

Nous avons montré que si des chocs, de quelque nature qu'ils soient, sont modélisés par un opérateur de relaxation, alors le nombre d'électrons n'est pas forcément conservé ; et la description du transport n'est pas en accord avec les premier et second principes de la thermodynamique. Par conséquent, l'argument répandu selon lequel l'ansatz de relaxation représente la restauration par les collisions de l'équilibre thermodynamique, est incorrect bien qu'il paraisse mathématiquement évident. Alors que le but de cet ansatz est d'émuler le principe zéro de la thermodynamique, les premier et second principes ne sont pas respectés. Dans l'approche adoptée ici, la température entre via l'opérateur de collision qui contient l'échange d'énergie entre électrons et phonons et la température de ce second gaz. Contrairement à la température, le potentiel chimique fait son entrée via la relation thermodynamique de Gibbs et Duhem mettant en jeu la pression du gaz électronique ; et cette pression est donnée par la formule usuelle de théorie cinétique élémentaire. C'est ainsi que de l'équation de transport de Boltzmann découle une grandeur opérationnelle de la plus grande importance, à savoir la tension électrique qui foncièrement est une différence de potentiels électrochimiques rapportée à la charge électronique. Quand l'opérateur de collision est traité par l'ansatz de relaxation, le potentiel électrochimique est introduit artificiellement puisque de fait le potentiel électrochimique est absent de l'équation de Boltzmann exacte.

Le calcul de l' 'échauffement' du gaz électronique par un champ électrique faible a suggéré que l'ansatz du temps de relaxation ne représente pas des chocs électron-réseau quasi-élastiques comme on le croit communément. Au contraire, le très faible 'échauffement' calculé indique des événements notablement inélastiques. Même si l'on ignore délibérément les effets du second ordre en champ au motif qu'on se limite à la réponse linéaire hors d'équilibre, l'ansatz de relaxation est insatisfaisant pour une raison plus fondamentale : il n'offre même pas une image correcte de l'état d'équilibre du gaz électronique. On l'a démontré en calculant la fonction de corrélation temporelle de l'énergie en champ nul : l'énergie fluctue sur le même temps caractéristique que la vitesse instantanée. Dans les conducteurs réels, les deux échelles de temps sont très différentes quand on considère des chocs sur des impuretés et/ou des phonons. Il est donc préférable d'éviter totalement l'usage de l'ansatz de relaxation. Dans cet article, les calculs des densités de courant électronique et énergétique ont été réalisés simplement en tirant parti de la disparité des échelles de variation de l'énergie et de la vitesse.

Appendice A. Sur la contribution du champ de force aux équations de transfert

En dérivant de (2) l'équation de transfert des particules, on rencontre le produit scalaire de \mathbf{F} avec une intégrale de volume qui peut être transformée par analyse vectorielle :

$$\iiint_{\text{BZ}} d^3\mathbf{p} \left(\frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} \right) = \iint_{\text{BZB}} d\mathbf{S}_p f. \quad (\text{A.1})$$

L'intégrale de surface porte sur le bord de la zone de Brillouin (BZB) dont le vecteur-surface élémentaire est $d\mathbf{S}_p$. Or les vecteurs-surface à $\mathbf{p} + \mathbf{G}$ et \mathbf{p} , où \mathbf{G} est un vecteur du réseau réciproque (fois \hbar), sont opposés [23]. L'intégrale de surface est nulle car f est périodique en \mathbf{p} , i. e. $f(\mathbf{p} + \mathbf{G}) = f(\mathbf{p})$. Le champ de force n'affecte donc pas la conservation des particules.

En dérivant de (2) l'équation de transfert de l'énergie interne, on rencontre au second membre le produit scalaire de \mathbf{F} avec une intégrale de volume qui peut se récrire ainsi :

$$\iiint_{\text{BZ}} \frac{g_s d^3\mathbf{p}}{h^3} \left(-\frac{\partial(fE)}{\partial\mathbf{p}} + f \frac{\partial E}{\partial\mathbf{p}} \right). \quad (\text{A.2})$$

La première contribution peut être transformée en intégrale de surface sur le bord de la zone de Brillouin, intégrale qui est nulle pour la même raison que (A.1). La seconde contribution met en jeu \mathbf{v}_g et donne \mathbf{j}_N . L'équation de bilan d'énergie (8) en résulte.

En dérivant de (2) l'équation de transfert de l'entropie, on rencontre au second membre le produit scalaire de \mathbf{F} avec l'intégrale de volume suivante :

$$\iiint_{\text{BZ}} \frac{g_s d^3\mathbf{p}}{h^3} \left(\frac{\partial\sigma(f)}{\partial\mathbf{p}} \right). \quad (\text{A.3})$$

Elle peut être transformée en une intégrale de surface sur le bord de la zone de Brillouin, intégrale qui est nulle pour la même raison que (A.1). Le champ de force ne participe donc pas au bilan d'entropie.

En dérivant l'expression du courant électronique en section 4.1, on rencontre l'intégrale

$$\iiint_{\text{BZ}} \frac{g_s d^3\mathbf{p}}{h^3} \left(\frac{p_i - p_{0i}}{m^*} \right) \left(\frac{\partial f}{\partial p_j} \right), \quad (\text{A.4})$$

où les indices i et j vont de 1 à 3 pour les trois composantes, on a utilisé l'expression de \mathbf{v}_g en termes de masse effective et enfin \mathbf{p}_0 est une pseudo-impulsion telle que $E(\mathbf{p}_0)$ est le minimum E_c de la bande de conduction. La contribution de p_{0i} est nulle pour la même raison que (A.1). Il reste le produit de $1/m^*$ avec

$$\iiint_{\text{BZ}} \frac{g_s d^3\mathbf{p}}{h^3} p_i \left(\frac{\partial f}{\partial p_j} \right) = \iiint_{\text{BZ}} \frac{g_s d^3\mathbf{p}}{h^3} \left(\frac{\partial(f p_i)}{\partial p_j} - f \frac{\partial p_i}{\partial p_j} \right). \quad (\text{A.5})$$

La première contribution au second membre peut être transformée en intégrale de surface sur le bord de la zone de Brillouin, intégrale qui est nulle pour la même raison que (A.1). Dans la seconde contribution, $\partial p_i / \partial p_j$ est le tenseur de Kronecker δ_{ij} , et on retrouve n donnée par (3).

Appendice B. Calcul du coefficient de diffusion électronique

Cet appendice calcule le coefficient de diffusion, D , dans un gaz électronique en quasi-équilibre. En théorie cinétique élémentaire, la diffusivité $D(E)$ à une énergie E donnée est

$$D(E) = \frac{1}{3} v_g(E) \lambda(E), \quad (\text{B.1})$$

où $\lambda(E) = v_g(E) \tau_v(E)$ est le libre parcours moyen d'un électron d'énergie E [17, 58, 59]. Il faut voir que $D(E)$ à une énergie donnée n'a de sens que si la vitesse varie significativement pendant que l'énergie est (presque) stable ; c'est le cas si les chocs sont (presque) élastiques.

Le volume élémentaire $d^3\mathbf{p}$ apporte une contribution $dn = f(\mathbf{p})g_s d^3\mathbf{p}/h^3$ à la densité particulaire et $D(E)\nabla(-dn)$ à la densité de courant de diffusion. Cette densité est donc

$$\mathbf{j}_N = \iiint_{\text{BZ}} \frac{g_s d^3\mathbf{p}}{h^3} D(E) \nabla(-f). \quad (\text{B.2})$$

Les électrons diffusent des états très occupés aux moins occupés de même énergie ou presque. Dans un gaz d'électrons proche de l'équilibre en chaque point \mathbf{r} , l'occupation d'un état est

$$f(\mathbf{p}) \approx f_e(E(\mathbf{p})) = f_{\text{FD}}\left(\frac{E(\mathbf{p}) - g(\mathbf{r})}{kT}\right), \quad (\text{B.3})$$

où T est homogène puisque la diffusion est un processus homotherme. Le gradient de $f(\mathbf{p})$ est

$$\nabla f \approx f_e(E)[1 - f_e(E)] \frac{\nabla g}{kT} = \frac{f_e(E)[1 - f_e(E)]}{kT} \frac{\nabla n}{(\partial n / \partial g)_T}. \quad (\text{B.4})$$

La dérivée présente dans le dernier membre s'obtient à partir de l'expression (28) de n [60] :

$$\left(\frac{\partial n}{\partial g}\right)_T = \iiint_{\text{BZ}} \frac{g_s d^3\mathbf{p}}{h^3} \left(\frac{\partial f_e}{\partial g}\right)_T = \iiint_{\text{BZ}} \frac{g_s d^3\mathbf{p}}{h^3} \frac{f_e(E)[1 - f_e(E)]}{kT}. \quad (\text{B.5})$$

Regroupant (B.2)–(B.5) et égalant \mathbf{j}_N à $D\nabla(-n)$, on obtient le coefficient de diffusion cherché,

$$D = \frac{\iiint_{\text{BZ}} \frac{g_s d^3\mathbf{p}}{h^3} D(E) f_e(E) [1 - f_e(E)]}{\iiint_{\text{BZ}} \frac{g_s d^3\mathbf{p}}{h^3} f_e(E) [1 - f_e(E)]}. \quad (\text{B.6})$$

Dans la limite non dégénérée, $f_e(E) \approx \exp(-(E - g)/kT)$ est faible ; et le facteur d'exclusion de Pauli, $1 - f_e$, devient négligeable. Alors D est la moyenne de Maxwell-Boltzmann de $D(E)$. Dans la limite dégénérée, $f_e(E)[1 - f_e(E)] \approx kT\delta(E - g)$ est piquée autour de g , donc $D \approx D(g)$.

Appendice C. Conductivité thermique et coefficients thermoélectriques

Le premier objectif de cet appendice est le calcul de la conductivité thermique, κ , du gaz d'électrons. Elle est définie en posant égale à $\kappa\nabla(-T)$ la densité de courant de chaleur en l'absence de courant électronique. Pour exprimer la condition $\mathbf{j}_N = 0$, on généralise l'expression (B.2) de \mathbf{j}_N à un champ de température inhomogène, ce qui donne

$$\mathbf{j}_N = \iiint_{\text{BZ}} \frac{g_s d^3\mathbf{p}}{h^3} D(E) f_e(E) [1 - f_e(E)] \left[-\frac{\nabla g}{kT} + (E - g) \nabla\left(\frac{1}{kT}\right) \right]. \quad (\text{C.1})$$

On définit les intégrales I_0 , I_1 et I_2 par la formule suivante,

$$I_i \equiv \iiint_{\text{BZ}} \frac{g_s d^3\mathbf{p}}{h^3} (E - g)^i D(E) f_e(E) [1 - f_e(E)], \quad i = 0-2. \quad (\text{C.2})$$

Pour incorporer à (C.1) le courant de dérive dû à ∇V , on remplace g par $\tilde{g} \equiv g + \bar{e}V$. Il vient :

$$\mathbf{j}_N = I_0 \left(-\frac{\nabla \tilde{g}}{kT} \right) + I_1 \nabla \left(\frac{1}{kT} \right). \quad (\text{C.3})$$

La densité \mathbf{j}_S du courant d'entropie est donnée par (10) où $\sigma(f(\mathbf{p})) \approx \sigma(f_e(E)) + \sigma'(f_e(E))\delta f(\mathbf{p})$ au voisinage de l'équilibre. Il n'y a pas de contribution à \mathbf{j}_S venant de $\sigma(f_e(E))$ qui est paire \mathbf{p} tandis que \mathbf{v}_g est impaire ; et comme f_e est de Fermi-Dirac, $\sigma'(f_e(E)) = (E - g)/T$. Par suite, la densité de courant de chaleur vaut :

$$T\mathbf{j}_S = \iiint_{\text{BZ}} \frac{g_s d^3\mathbf{p}}{h^3} [E(\mathbf{p}) - g] \delta f(\mathbf{p}) \mathbf{v}_g(\mathbf{p}). \quad (\text{C.4})$$

Dans (C.4) on peut remplacer δf par $f = f_e + \delta f$ car f_e est paire en \mathbf{p} et \mathbf{v}_g impaire, de sorte que

$$T\mathbf{j}_S = \mathbf{j}_U - g\mathbf{j}_N. \quad (\text{C.5})$$

Dans [22] ce résultat était tiré de la relation thermodynamique fondamentale, $TdS = dU - g dN$, du gaz d'électrons. (De même, $T'\mathbf{j}'_S = \mathbf{j}'_U$ dans le gaz des phonons où $T'dS' = dU'$.) La densité du courant d'énergie interne s'obtient en pondérant l'intégrand de (C.1) par $E(\mathbf{p})$. Et si on pondère cet intégrand par $E(\mathbf{p}) - g$, on obtient la densité du courant de chaleur,

$$T\mathbf{j}_S = I_1 \left(-\frac{\nabla \tilde{g}}{kT} \right) + I_2 \nabla \left(\frac{1}{kT} \right). \quad (\text{C.6})$$

Poser $T\mathbf{j}_S = \kappa \nabla(-T)$ en condition de circuit ouvert, $\mathbf{j}_N = 0$, donne la conductivité thermique,

$$\kappa = \frac{1}{kT^2} \left(I_2 - \frac{I_1^2}{I_0} \right). \quad (\text{C.7})$$

C'est la formule acceptée [8]. Dans un gaz électronique dégénéré, les intégrales I_0 , I_1 et I_2 se calculent au moyen du développement à basse température de Sommerfeld [8],

$$\frac{f_e(E)[1-f_e(E)]}{kT} = \delta(E-g) + \frac{(\pi kT)^2}{6} \delta''(E-g) + \dots \quad (\text{C.8})$$

Il en résulte la relation de Wiedemann et Franz entre κ et la conductivité électrique $e^2 n \mu = e^2 I_0 / kT$ (la preuve que $I_0 / kT = D(\partial n / \partial g)_T = n \mu$ se trouve en appendice B).

Le second objectif de cet appendice est le calcul du coefficient de Seebeck, ϵ , du conducteur, défini [8, 44] comme la tension électrique par unité de différence de température en condition de circuit ouvert, $\mathbf{j}_N = 0$. En récrivant l'expression (C.3) de \mathbf{j}_N sous la forme

$$\mathbf{j}_N = n \mu \left[\nabla(-\tilde{g}) + \frac{I_1}{I_0 T} \nabla(-T) \right], \quad (\text{C.9})$$

on arrive à la formule habituelle du coefficient de Seebeck [8], à savoir

$$\epsilon = \frac{1}{e} \frac{I_1}{I_0 T}. \quad (\text{C.10})$$

En comparant (C.9)-(C.10) à l'expression (31) de la densité de courant électronique, on obtient que $\bar{e}\epsilon = s + s^*$. Ensuite, par (C.7), la densité de courant de chaleur (C.6) peut se récrire ainsi :

$$T\mathbf{j}_S = \kappa \nabla(-T) + T(s + s^*) \mathbf{j}_N. \quad (\text{C.11})$$

Le préfacteur de la contribution qui s'ajoute au terme de Fourier a le sens d'une chaleur transportée en l'absence d'un gradient de température par un électron mobile. La chaleur transportée par unité de charge, $T(s + s^*)/\bar{e} = T\epsilon$, est appelée le coefficient de Peltier du conducteur. Elle est simplement liée au coefficient de Seebeck. Le transport de charge sous ∇T et le transport de chaleur sans ∇T sont des phénomènes réciproques qui obéissent à une relation d'Onsager ; voir [8].

Références

- [1] Drude P 1900, Zur Elektronentheorie der Metalle. I Teil, *Ann. Phys.* (Lpz) **306** 566–613
 Drude P 1900, Zur Elektronentheorie der Metalle. II Teil, *Ann. Phys.* (Lpz) **308** 369–402
 Drude P 1902 Zur Elektronentheorie der Metalle. Berichtigung *Ann. Phys.* (Lpz) **312** 687–692

- [2] Purcell E M 1963, *Berkeley Physics Course vol 2: Electricity and Magnetism* (New York: McGraw-Hill) section 4.3
- [3] Griffiths D J 2013, *Introduction to Electrodynamics* 4th edn (Boston: Pearson) pp 296-301
- [4] Nayfeh M H and Brussel M K 2015, *Electricity and Magnetism* (Mineola, NY: Dover) p 213 and p 232
- [5] Lorentz H A 1905, The motion of electrons in metallic bodies: 1, 2, 3, *K. Akad. Wet. Amsterdam* **13**, 493–508, 565–573, 710–719
Proc. Amsterdam Acad. **7**, 438–453, 585–593, 684–691 (English Transl.)
- [6] Lorentz H A 1952, *The Theory of Electrons* (New York: Dover) pp 267–274
- [7] Ibach H and Lüth H 2009, *Solid State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science* 4th edn (Berlin: Springer) section 9.4
- [8] Bardeen J 1967, Conduction: metals and semiconductors, *Handbook of Physics* 2nd edn, ed E U Condon and H Odishaw (New York: McGraw-Hill) pp 4-72–4-101
- [9] Conwell E M 1982, Transport: the Boltzmann equation, *Handbook on Semiconductors*, ed T S Moss, vol 1: *Band Theory and Transport Properties*, ed W Paul (Amsterdam: North-Holland) pp 513–561
- [10] Roth L M 1992, Dynamics and classical transport of carriers in semiconductors, *Handbook on Semiconductors*, ed T S Moss, vol 1: *Basic Properties of Semiconductors*, ed P T Landsberg (Amsterdam: Elsevier) pp 490–581
- [11] Askerov B M and Figarova S 2010, *Thermodynamics, Gibbs Method and Statistical Physics of Electron Gases* (Berlin: Springer) chapter 9
- [12] Peierls R E 1991, *More Surprises in Theoretical Physics* (Princeton, NJ: Princeton University Press) pp 52–55
- [13] Bhatnagar P L, Gross E P and Krook M 1954, A model for collision processes in gases. I. Small amplitude processes in charged and neutral one-component systems, *Phys. Rev.* **94** 511–525
- [14] Schlup W A 1969, Exact solution of the Boltzmann equation in the relaxation approximation, *Zeits. für Physik B Condens. Matter* **10** 116–143
- [15] Soto R 2016, *Kinetic Theory and Transport Phenomena* (Oxford: Oxford University Press) p 46 and p 178
- [16] Feynman R P, Leighton R B and Sands M L 1963, *The Feynman Lectures on Physics: Mainly Mechanics, Radiation and Heat* vol 1 (Reading, MA: Addison-Wesley) sections 39.2, 43.2 and 43.3
- [17] Townsend J S E 1947, *Electrons in Gases* (London: Hutchinson) p 9
- [18] Blatt F J 1968, *Physics of Electronic Conduction in Solids* (New York: McGraw-Hill) p 1 and p 123
- [19] Atkins P W 2010, *The Laws of Thermodynamics: A Very Short Introduction* (Oxford: Oxford University Press) p 1
- [20] Desloge E A 1966, *Statistical Physics* (New York: Holt, Rinehart and Winston) chapters 31 and 38
- [21] Robson R E, Mehrling T J and Osterhoff J 2017, Great moments in kinetic theory: 150 years of Maxwell's (other) equations, *Eur. J. Phys.* **38** 065103; erratum *ibid.* **39** 029601
- [22] Bringuier E 2018, The thermodynamical foundation of electronic conduction in solids, *Eur. J. Phys.* **39** 025101
- [23] Smith R A 1969, *Wave Mechanics of Crystalline Solids* 2nd edn (London: Chapman and Hall)
- [24] Hofmann P 2015, *Solid State Physics: An Introduction* 2nd edn (Weinheim: Wiley-VCH)
- [25] Press W H, Teukolsky S A, Vetterling W T and Flannery B P 2007, *Numerical Recipes* 3rd edn (Cambridge: Cambridge University Press) pp 1032–1053
- [26] Moll J L 1962, *Physics of Semiconductors* (New York: McGraw-Hill) chapter 10
- [27] Ridley B K 1977, Anatomy of the transferred-electron effect in III-V semiconductors, *J. Appl. Phys.* **48** 754–764
- [28] Callen H B 1985, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics* 2nd edn (New York: Wiley) p 38 and p 60
- [29] Weinberg A M and Wigner E P 1958, *The Physical Theory of Neutron Chain Reactors* (Chicago, IL: University of Chicago Press)
- [30] Landau L D and Lifshitz E M 1980, *Statistical Physics Part 1* (Oxford: Pergamon) sections 55 and 118
- [31] Bringuier E 2012, Transport of volume in a binary liquid, *Physica A* **391** 5064–5075
- [32] Price P J 1958, The physical interpretation of mean free path and the integral method, *IBM J. Res. Devel.* **2** 200–203
- [33] Shockley W 1950, *Electrons and Holes in Semiconductors* (New York: Van Nostrand)
- [34] Ridley B K 1999, *Quantum Processes in Semiconductors* (Oxford: Clarendon)
- [35] Greene R F 1957, Cooling of hot electrons by acoustic scattering in degenerate semi-conductors, *J. Electron. Control* **3** 387–390
- [36] Fermi E 1966, *Molecules, Crystals, and Quantum Statistics* (New York: Benjamin) p 224

- [37] Oxenius J 1967, Approach to thermal equilibrium through interaction with black body radiation, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **7** 837–855
- [38] Varney R N and Fisher L H 1970, Electromotive force: Volta's forgotten concept, *Am. J. Phys.* **48** 405–408
- [39] Guisasola J 2014, Teaching and learning electricity: The relations between macroscopic level observations and microscopic level theories, *International Handbook of Research in History, Philosophy and Science Teaching*, ed M R Matthews (Dordrecht: Springer) 129–156
- [40] Einstein A 1924, Zur Theorie der Radiometerkräfte, *Z. Physik* **27** 1–6
Einstein A 2015, On the theory of radiometer forces, *The Collected Papers of Albert Einstein* vol 14 (Princeton, NJ: Princeton University Press) pp 288–292 (English Translation)
- [41] Sexl T 1926, Zur Theorie der Radiometerwirkungen II, *Ann. Physik* **386** 800–806
- [42] Waldmann L 1959, Über die Kraft eines inhomogenen Gases auf kleine suspendierte Kugeln, *Z. Naturforsch. A* **14** 589–599
Waldmann L 1961, On the motion of spherical particles in nonhomogeneous gases, in: *Rarefied Gas Dynamics*, ed L Talbot (New York: Academic) pp 323–344.
- [43] Bringuier E and Bourdon A 2007, Kinetic theory of colloid thermodiffusion, *Physica A* **385** 9–24
- [44] MacDonald D K C 1962, *Thermoelectricity: An Introduction to the Principles* (New York: Wiley)
- [45] Frankel S P 1940, Elementary derivation of thermal diffusion, *Phys. Rev.* **57** 661
- [46] Gurevich V L 1986, *Transport in Phonon Systems* (Amsterdam: North-Holland)
- [47] Balian R 2007 *From Microphysics to Macrophysics* (Berlin: Springer) vol II section 14.2.5
- [48] Müller I 2007, *A History of Thermodynamics: The Doctrine of Energy and Entropy* (Berlin: Springer) p 76
- [49] Jones H 1956, Theory of electrical and thermal conductivity in metals, *Handbuch der Physik* **XIX**, ed S Flügge (Berlin: Springer) pp 227–315
- [50] Guénault A M and MacDonald D K C 1964, Scattering and the Boltzmann relaxation equation, *Physica* **30** 309–323
- [51] Omar A and Peterson R L 1968, On the validity of the Boltzmann relaxation equation, *Physica* **39** 156–160
- [52] Vasilyev A M 1983, *Introduction to Statistical Physics* (Moscow: Mir) section 80
- [53] Bringuier E 2000, Nonequilibrium statistical mechanics of drifting particles, *Phys. Rev. E* **61** 6351–58
- [54] Lifshitz E M and Pitaevskii L P 1981, *Physical Kinetics* (Oxford: Pergamon) chapter 2
- [55] Wannier G H 1987, *Statistical Physics* (New York: Dover) pp 466–471
- [56] Bakunin O G 2003, Mysteries of diffusion and labyrinths of destiny, *Usp. Fiz. Nauk* **173** 317–21; Bakunin O G 2003 *Phys.-Usp.* **46** 309–13 (English Translation)
- [57] Liboff R L and Schenter G K 1986, Solution of a new nonlinear equation for the distribution of charge carriers in a semiconductor, *Phys. Rev. B* **34** 7063–68
Schenter G K and Liboff R L 1987, Quasiclassical kinetic equation for charge-carrier transport in a semiconductor, *J. Appl. Phys.* **62** 177–184
- [58] Flowers B H and Mendoza E 1970, *Properties of Matter* (Chichester: Wiley) pp 171–174
- [59] Abdulhalim I 2001, Comment on teaching the flux and transport parameters of Maxwellian gas within the kinetic theory, *Eur. J. Phys.* **22** 519–526
- [60] Palenskis V 2013, Drift mobility, diffusion coefficient of randomly moving charge carriers in metals and other materials with degenerated electron gas, *World Journal of Condensed Matter Physics* **3** 73–81