



**HAL**  
open science

# Les bases thermodynamiques de la conduction électronique des solides

Eric Bringuier, Éric Bringuier

► **To cite this version:**

Eric Bringuier, Éric Bringuier. Les bases thermodynamiques de la conduction électronique des solides. 2018. <hal-02914862>

**HAL Id: hal-02914862**

**<https://hal.science/hal-02914862v1>**

Submitted on 18 Aug 2020

**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

# Les bases thermodynamiques de la conduction électronique des solides

Eric Bringuier<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Matériaux et Phénomènes Quantiques

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

5 rue Thomas Mann, 75205 Paris Cedex 13, France

<sup>2</sup>UFR de Physique et Applications

Sorbonne Universités, Université Pierre et Marie Curie (Paris 6)

4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France

Paru en anglais dans *European Journal of Physics* vol. **39** (2018) n° 025101

<https://doi.org/10.1088/1361-6404/aa9caf>

Dans les ouvrages élémentaires, la justification microscopique de la loi d'Ohm locale dans un milieu solide part du modèle classique de transport électronique de Drude et aborde ensuite les modifications quantiques (dynamiques et statistiques). Cet article met l'accent sur les exigences thermodynamiques requises par l'effet thermique de Joule-Lenz qui accompagne le phénomène de conduction et par le fait que les électrons de conduction sont thermalisés à la température du réseau-hôte. On considère aussi bien les métaux que les semi-conducteurs de type  $n$ , mais non la conduction sous champ magnétique. Le prérequis est la thermodynamique et l'analyse vectorielle enseignées en deuxième année d'université de façon que le contenu de l'article puisse être dispensé à un étudiant de 3<sup>e</sup> année. Les éléments nécessaires de mécanique quantique sont posés ici sans justification détaillée. On part de la notion thermodynamique de potentiel chimique du gaz des électrons, dont la valeur départage les métaux des semi-conducteurs. On aborde ensuite l'usage du potentiel électrochimique dans la description du transport d'électrons au voisinage de l'équilibre. La réponse des porteurs de charge au gradient électrochimique met en jeu la mobilité, qui est l'inverse du coefficient de frottement effectif de la force qui s'oppose au mouvement de dérive d'un porteur. Le calcul de Drude de la mobilité est repris en tenant compte de la dynamique quantique. Là où la densité de porteurs est inhomogène apparaît une diffusion dont le coefficient est relié à la mobilité de façon thermodynamique. On fait ensuite remarquer que le dégagement de chaleur était absent du modèle original de Drude. Ici la chaleur de Joule est appréhendée thermodynamiquement dans un bilan d'énergie où le générateur de tension électrique, les électrons de conduction et le réseau-hôte sont impliqués de manière explicite. La notion de dissipation est introduite comme le taux de création d'entropie dans un état stationnaire de conduction. Le corps de l'article est restreint au cas d'une température unique. La généralisation du cadre thermodynamique à un champ de température inhomogène est esquissée en appendice. Ce cadre fournit aussi une description hydraulique de la conduction électrique.

**Mots-clés** conduction électronique, thermodynamique hors d'équilibre, dissipation

**PACS** 01.40.Ha 05.60.-k 05.70.Ln 72.10.Bg

## 1. Cadre et objectif de ce travail

A un niveau élémentaire, la conduction électronique dans un solide est d'habitude introduite en cours d'Electrodynamique : l'équation constitutive qui relie la densité de courant électrique au champ électrique présent au même point est la loi d'Ohm locale [1–3]. Cette loi est ensuite justifiée au niveau microscopique par une description théorique du mouvement des porteurs de charge dans le solide. Au niveau le plus simple, la modélisation du mouvement de dérive causé par un champ électrique appliqué est celle de Drude. Toutefois, ce modèle est insatisfaisant à la fois en raison de sa dynamique non quantique et de sa surestimation de la chaleur spécifique électronique d'un métal [4]. Au niveau le plus sophistiqué, l'équation cinétique de Boltzmann offre une description statistique plus générale et plus systématique ; mais elle est trop complexe pour être résolue exactement [5]. Mais si nous pensons à la réponse de la charge électrique *liée* du solide au champ électrique, cette réponse est envisagée thermodynamiquement [6]. La réponse diélectrique du milieu est définie à une température donnée fixée par un thermostat. Puisque un apport de chaleur est requis afin de maintenir la température à la valeur fixée, le milieu n'est pas isolé thermiquement et sa transformation durant l'application du champ n'est pas isentropique. La fonction thermodynamique appropriée n'est pas l'énergie interne mais l'énergie de Helmholtz. De fait, la même question se pose quand on considère la réponse de la charge *mobile* présente dans un solide conducteur. Comme la température est imposée, la transformation causée par l'application d'un champ électrique implique un apport de chaleur et rend pertinent un cadre thermodynamique. Un autre fait qui requiert l'usage de la thermodynamique est la découverte par Joule et par Lenz que la conduction d'électricité s'accompagne d'un dégagement de chaleur. La chaleur dégagée doit être constamment évacuée si l'on veut observer un état stationnaire. Par suite, le courant de charge électrique est inévitablement accompagné d'un courant de chaleur, ce qui rend indispensable un cadre thermodynamique pour rendre compte de la conduction électrique. De plus, un tel cadre est motivé par deux observations : un courant peut être généré par une inhomogénéité de la densité de porteurs (diffusion de Fick) et/ou une inhomogénéité de température (effet Seebeck). Dans la description du transport par l'équation cinétique de Boltzmann, les rôles des gradients de la densité de porteurs et de la température ne sont pas apparents ; dans cette équation les porteurs semblent mus par la seule force électrique. Pour un expérimentateur toutefois, un courant électrique est causé par une tension électrique et/ou une différence de température. Par conséquent il est préférable d'aborder le transport de charge en termes de ces variables thermodynamiques macroscopiques douées de signification opérationnelle directe, plutôt que de la force électrique agissant au niveau microscopique. L'électrocinétique, toutefois, à la différence de l'électrostatique, nécessite plus que la thermodynamique d'équilibre puisque circule un courant. On devra faire appel à la thermodynamique d'états hors de l'équilibre ; ici par simplicité on considérera des états de

non-équilibre stationnaires quand les densités de courant et leurs causes ne dépendent pas du temps. Avant d'aborder des états hors d'équilibre, on rappellera l'état d'équilibre thermodynamique de l'assemblée des électrons de conduction dans la section 2. La section 3 sera consacrée à une perturbation de l'équilibre causée par le passage d'électrons et de chaleur. Afin de pouvoir utiliser les relations thermodynamiques d'équilibre, il faut se restreindre à une faible perturbation de l'équilibre.

Puisque cet article met l'accent sur les propriétés thermodynamiques de la conduction, on se contentera d'énoncer brièvement les éléments de dynamique quantique dont l'absence a longtemps freiné la compréhension de la conduction des solides [7, 8] et qui sont abordés en détail dans les ouvrages d'enseignement [4, 5, 9]. Comme Bardeen [10], on abordera —et contrastera— la conduction dans les métaux et les semi-conducteurs dans le même cadre de pensée ; et à cette fin on se limitera aux semi-conducteurs de type  $n$  où les porteurs de charge sont les mêmes que dans les métaux. Le transport d'un électron d'un lieu à un autre peut être vu comme le fait de délier l'électron du premier lieu pour le lier au second. Cela requiert la notion d'énergie de liaison. Plus précisément, ce qui est requis est une énergie de liaison isotherme puisque le réseau qui héberge l'électron mobile est thermalisé à une température bien définie. Cela impliquera le potentiel chimique électronique. Dans ce journal, Job et Herrmann ont argué que cette grandeur thermodynamique fondamentale ne mérite pas sa réputation d'être évasive [11]. On arguera de même avec des arguments spécifiques au gaz —ou fluide— des électrons mobiles. Une autre grandeur qui effraie de nombreux étudiants est l'entropie, et la meilleure façon de la rendre plus familière est d'en faire usage au grand jour.

L'article est organisé comme suit. La section 2 introduit le potentiel chimique du gaz des électrons, d'abord en thermodynamique classique (macroscopique) puis statistique (microscopique). Cette dernière repose sur une image d'électrons sans interaction mutuelle et fournit l'occupation des états à un électron. Cela éclaire le sens physique du potentiel chimique et en permet le calcul explicite. Selon sa valeur ou son niveau, le solide est semi-conducteur ou métallique. La section 2.2 s'appuie sur la thermodynamique statistique enseignée en fin de cursus prédoctoral ; mais elle n'est pas requise en section 3. La section 3.1 explique comment utiliser les grandeurs thermodynamiques lorsque l'équilibre est légèrement perturbé par le passage d'un faible courant. On considère la perturbation due à une variation spatiale du potentiel électrochimique ; une perturbation due à une variation de température est reléguée en appendice A. La section 3.2 distingue les transports par dérive et par diffusion. Dans la section 3.3, le calcul de Drude de la mobilité de dérive est reconsidéré en tenant compte des exigences de la physique quantique. La section 3.4 fait remarquer que le modèle de Drude est en conflit avec la thermodynamique et ne rend pas compte de l'effet Joule-Lenz de dégagement de chaleur qui accompagne le transport près de l'équilibre. Une description thermodynamique de cet effet est donnée en section 3.5 ; la dissipation  $y$  est définie comme le taux de création d'entropie et est reliée aux densités des courants. La section 4 conclut l'article.

L'appendice A montre comment les effets thermoélectriques s'insèrent dans le cadre et offre une image hydraulique de l'écoulement de l'électricité en milieu solide. Cela peut aider un étudiant ayant une connaissance préalable de la dynamique des fluides. L'appendice B montre comment le calcul de Drude est modifié lorsque certaines hypothèses simplificatrices sont abandonnées.

## 2. Le gaz électronique en équilibre thermodynamique

### 2.1. Thermodynamique classique

Les électrons du solide sont vus comme un gaz. Un tel gaz n'existe pas indépendamment du réseau des coeurs ioniques assurant la neutralité électrique. Car sans neutralité l'énergie interne du gaz croîtrait comme le carré du nombre  $N$  des électrons, dans la limite  $N \gg 1$ , au lieu d'être une fonction extensive comme le requiert la thermodynamique. Notant  $U$  et  $S$  l'énergie interne et l'entropie du gaz, la relation thermodynamique fondamentale est

$$dU = TdS + g dN, \quad (1)$$

où  $T$  et  $g$  sont respectivement la température et le potentiel chimique du gaz. Il n'y a pas de contribution d'une variation du volume  $\Omega$  pris constant dans un solide. Le potentiel chimique est noté  $g$  parce que dans une phase unaire il coïncide avec l'énergie de Gibbs par particule. D'après la relation (1),  $g = (\partial U / \partial N)_S$  mais les transformations sont plus souvent isothermes qu'isentropiques [11]. Puisque  $g dN = dU - T dS$ , le potentiel chimique est d'habitude défini par

$$g = \left( \frac{\partial A}{\partial N} \right)_T, \quad (2)$$

où  $A = U - TS$  est l'énergie de Helmholtz du gaz. Le potentiel chimique dans un solide est apparenté au potentiel d'ionisation dans un atome. Ces deux grandeurs mesurent la force énergétique de la liaison d'un électron et appellent deux remarques. En premier lieu, d'après (2)  $g$  est une énergie d'ionisation isotherme puisqu'une chaleur  $T dS$  entre dans le gaz afin de maintenir sa température constante pendant qu'un électron  $y$  est ajouté. En second lieu,  $g$  est défini à une constante intensive arbitraire près, tout comme  $U$  est définie à une constante extensive arbitraire près. Pour éliminer l'arbitraire et éclairer la notion de potentiel chimique, considérons la quantité d'énergie requise pour arracher, et non ajouter, un électron depuis le volume du solide jusqu'à un état de repos dans le vide devant la surface, ceci de façon isotherme ; un tel état se trouve au *niveau du vide*. La différence entre le potentiel chimique  $g$  et le niveau du vide est le travail d'extraction  $\phi_0$  du solide, bien connu dans la physique de l'émission dite thermionique d'une diode à vide [12]. Poser le niveau du vide égal à zéro entraîne  $g = -\phi_0$  sans arbitraire, auquel cas  $g$  apparaît, au signe près, comme l'énergie de liaison d'un électron à une température donnée.

En utilisant les grandeurs intensives  $a = A/N$  (énergie de Helmholtz par électron) et  $n = N/\Omega$  (densité volumique d'électrons), on peut écrire  $g$  sous la forme

$$g = \left( \frac{\partial(na)}{\partial n} \right)_T. \quad (3)$$

On voit que  $g = a + n(\partial a/\partial n)_T$  n'est pas égal à l'énergie de Helmholtz  $a$  par électron. Si  $g$  est écrit  $a + p/n$ , et comme  $1/n$  est le volume par électron, alors  $p = n^2(\partial a/\partial n)_T$  a la dimension d'une pression. Sa signification est discutée en appendice A.

Comme un électron porte la charge électrique  $\bar{e} = -e$ , son déplacement altère localement la densité de charge et, via l'équation de Maxwell-Gauss, le champ électrique macroscopique  $\nabla(-V)$ ;  $V(\mathbf{r})$  est le potentiel électrique au point  $\mathbf{r}$  et  $\nabla$  désigne le gradient  $\partial/\partial\mathbf{r}$ . En thermodynamique, un champ de force extérieur n'est pas considéré partie prenante du système (ici, le gaz d'électrons). La contribution du champ à l'énergie par particule est prise en compte séparément comme  $\bar{e}V$ . La grandeur  $\tilde{g} = g + \bar{e}V$  est appelée le potentiel électrochimique. C'est comme inclure l'énergie gravitationnelle  $-m\mathbf{g}_0\cdot\mathbf{r}$  au potentiel gravitochimique d'une molécule, de masse  $m$ , de l'atmosphère de la Terre soumise au champ de gravité  $\mathbf{g}_0$  [11, 13]. De même que l'équilibre thermodynamique d'une atmosphère unaire est associé à des valeurs uniformes de la température et du potentiel gravitochimique, de même l'équilibre du gaz électronique est associé à des valeurs uniformes de  $T$  et de  $\tilde{g}$ .

Le transport d'un électron dans le solide d'une position  $\mathbf{r}$  à une autre  $\mathbf{r}'$  consiste à détacher l'électron de  $\mathbf{r}$  pour l'attacher en  $\mathbf{r}'$ . Ce processus impliquera  $\tilde{g}(\mathbf{r}') - \tilde{g}(\mathbf{r})$  ou, au niveau local, le gradient  $\nabla\tilde{g}$ . Deux conditions sont requises : l'équilibre thermodynamique, au moins approximatif, du gaz ; et une même température en  $\mathbf{r}$  et  $\mathbf{r}'$ . Avant de développer cette idée en section 3, la sous-section 2.2 dégage la signification microscopique de la notion de potentiel chimique de la thermodynamique classique. Elle fournit aussi la distinction entre un métal et un semi-conducteur.

## 2.2. Thermodynamique statistique

La description d'une assemblée d'électrons en mécanique statistique repose sur un modèle d'électrons sans interaction en orbite dans une énergie potentielle périodique. Cette dernière est déterminée par la méthode du champ autocohérent de Hartree :

- (i) les fonctions d'onde stationnaires issues de l'équation de Schrödinger monoélectronique fournissent une densité de charge électrique moyenne s'ajoutant à celle des coeurs ioniques;
- (ii) la densité de charge totale résultante crée un potentiel électrostatique qui doit être en accord avec celui utilisé dans l'équation de Schrödinger.

Ainsi, dans ce modèle à un électron, l'interaction entre électrons est prise en compte de façon moyennée. Dans cette image de  $N$  électrons indépendants se mouvant dans une énergie potentielle périodique, un état propre du Hamiltonien monoélectronique n'est pas une onde plane d'impulsion définie, comme c'est le cas dans le vide, mais une onde de Bloch [4, 5, 8, 9]. Chaque état propre a trois nombres quantiques orbitaux qui constituent la pseudo-impulsion  $\mathbf{p}$ . Il existe  $N$  valeurs pertinentes de  $\mathbf{p}$  qui se trouvent dans une zone de Brillouin de l'espace de toutes les pseudo-impulsions. Les énergies propres  $E(\mathbf{p})$  se regroupent dans des 'bandes

d'énergie' séparées par des fossés (*gaps*) d'énergies interdites aux électrons. Dans une bande permise, la différence entre deux niveaux d'énergie consécutifs est très petite (de l'ordre de l'énergie de Rydberg rapportée au nombre d'Avogadro), de sorte qu'un électron peut très facilement sauter d'un niveau au niveau le plus proche.

Laissons de côté le nombre quantique de spin par souci de simplicité. Le nombre  $N$  d'électrons dans le volume  $\Omega$  est la somme des contributions de tous les états orbitaux,

$$N = \sum_{\mathbf{p}} f(\mathbf{p}), \quad (4)$$

où  $f(\mathbf{p})$  désigne l'occupation<sup>1</sup> de l'état de Bloch  $\mathbf{p}$ , et la somme est prise sur une zone de Brillouin. L'énergie interne  $U$  du gaz d'électrons est la somme des énergies de tous les états de Bloch pondérés par leurs occupations respectives,

$$U = \sum_{\mathbf{p}} f(\mathbf{p}) E(\mathbf{p}). \quad (5)$$

L'entropie  $S$  d'un macroétat évalue, d'une manière logarithmique, le nombre de microétats donnant ce macroétat. Dans le cas d'une assemblée d'électrons indépendants,  $S$  est la somme des entropies de tous les états de Bloch [14–16],

$$S = \sum_{\mathbf{p}} \sigma(f(\mathbf{p})), \quad (6)$$

où, compte-tenu que des fermions ne peuvent pas occuper un même état,

$$\sigma(f) = -k[f \ln f + (1 - f) \ln(1 - f)], \quad (7)$$

et  $k$  est la constante de Boltzmann. Un calcul soigné partant de l'approximation de Stirling est dû à Shockley [14]. Un état vide ( $f = 0$ ) ou complètement occupé ( $f = 1$ ) ne contribue pas à  $S$ . Les états qui contribuent le plus sont ceux dont l'occupation est la plus incertaine, à savoir  $f = 1/2$ . Ainsi la somme (6) mesure à quel point le macroétat du gaz est incomplètement connu.

Nous devons calculer la variation  $g dN$  de l'énergie de Helmholtz  $U - TS$  consécutive à un changement infinitésimal  $N \rightarrow N + dN$  à température et volume fixés. Si seule est changée la population de l'état  $\mathbf{p}$ , alors  $dN = df(\mathbf{p})$ ,  $dU = E(\mathbf{p}) df(\mathbf{p})$  et  $dS = \sigma'(f(\mathbf{p})) df(\mathbf{p})$ , où

$$\sigma'(f) \equiv k \ln\left(\frac{1-f}{f}\right) \quad (8)$$

est la dérivée de la fonction  $\sigma(f)$ . De  $g dN = dU - T dS$ , il suit que

$$g = E(\mathbf{p}) - T \sigma'(f(\mathbf{p})). \quad (9)$$

Pour une distribution  $f(\mathbf{p})$  arbitraire, le second membre dépend de l'état  $\mathbf{p}$  choisi. Mais, dans l'équilibre thermodynamique,  $dA = dU - T dS$  doit s'annuler à  $\Omega$ ,  $T$  et  $N$  fixés si  $df(\mathbf{p})$  électrons vont de l'état  $\mathbf{p}$  à l'état  $\mathbf{p}'$  de sorte que  $df(\mathbf{p}') = -df(\mathbf{p})$ . Alors,  $dU = [E(\mathbf{p}) - E(\mathbf{p}')] df(\mathbf{p})$  et  $dS = [\sigma'(f(\mathbf{p})) - \sigma'(f(\mathbf{p}'))] df(\mathbf{p})$ . La condition d'équilibre thermodynamique exige que

$$E(\mathbf{p}) - E(\mathbf{p}') - T[\sigma'(f(\mathbf{p})) - \sigma'(f(\mathbf{p}'))] = 0. \quad (10)$$

Par suite, lorsque un gaz d'électrons est dans le macroétat qui réalise l'équilibre, c'est-à-dire minimise  $A$ , alors le second membre de (9) est indépendant of  $\mathbf{p}$ . C'est le potentiel chimique.

---

<sup>1</sup>Ce point gêne certains étudiants qui objectent qu'une occupation ne peut valoir que 0 ou 1. Mais la thermodynamique statistique envisage un ensemble de Gibbs qui est un très grand nombre de copies mentales ou réalisations d'un système physique. Tandis que la population d'un état  $\mathbf{p}$  donné est une variable discrète (booléenne) dans un élément de l'ensemble, sa moyenne d'ensemble  $f(\mathbf{p})$  est une variable continue.

Les égalités (8) et (9) fournissent l'expression de l'occupation d'équilibre,

$$f(\mathbf{p}) = f_{\text{FD}}\left(\frac{E(\mathbf{p}) - g}{kT}\right), \quad (11)$$

où  $f_{\text{FD}}(y) \equiv [e^y + 1]^{-1}$  désigne la fonction de Fermi et Dirac. Elle varie entre 1 aux valeurs très négatives de  $y$ , et 0 aux valeurs très positives, avec  $f_{\text{FD}}(y = 0) = 0,5$ . A  $T \rightarrow 0$  K, l'occupation fonction de l'énergie tend vers une fonction-échelon : les états d'énergie plus basse que  $g$  sont pleins alors qu'au-dessus de  $g$  les états sont vides. A une température finie, la transition entre états pleins et vides a lieu dans une gamme d'énergie  $kT$  autour de  $g$ . Ce que montre la [figure 1](#) où deux cas se présentent :

- (i)  $g$  se trouve dans une bande permise qui est alors pleine jusqu'au niveau  $g$  et est appelée la bande de conduction ;
- (ii)  $g$  se trouve dans un fossé d'énergies interdites de sorte que la bande permise située juste au-dessus de  $g$  (appelée bande de conduction et commençant à l'énergie  $E_c$ ) est vide à  $T \rightarrow 0$  K, tandis que la bande permise située juste au-dessous de  $g$  est pleine à  $T \rightarrow 0$  K (elle est appelée la bande de valence).

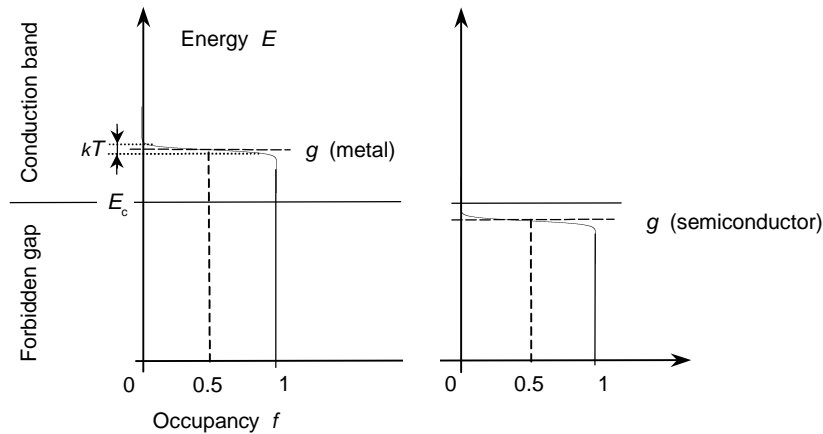


Figure 1. Occupation de Fermi-Dirac d'états à un électron à une température finie  $T$ . L'énergie  $E$  de l'électron est portée en ordonnée avec l'occupation  $f(E)$  en abscisse. Les états de conduction sont au-dessus de l'énergie  $E_c$ . (A gauche) Dans un métal, le potentiel chimique  $g$  est au-dessus de  $E_c + kT$ . (A droite) Dans un semi-conducteur de type  $n$ ,  $g$  est sous  $E_c - kT$  mais très au-dessus de la bande de valence (non représentée).

Dans le cas (i) le solide est un métal et dans le cas (ii) un semi-conducteur. Dans la bande de conduction d'un semi-conducteur,  $f(\mathbf{p}) \ll 1$  à température finie de sorte que les électrons de conduction y obéissent à la statistique classique de Maxwell et Boltzmann. Dans la bande de valence il y a des états inoccupés, appelés 'trous'. Dans cet article, par souci de simplicité on ne considérera que des semi-conducteurs où les électrons de conduction sont bien plus nombreux que les trous. Il en est ainsi si  $g$  est plus proche de la bande de conduction que de valence. Un tel semi-conducteur est dit de type  $n$ . Dans la bande de conduction d'un

métal, le gaz électronique est dégénéré : pour  $g - E_c \gg kT$ , l'exclusion de Pauli pousse l'énergie des états occupés bien plus haut que dans un gaz classique où les énergies typiques se situent vers  $E_c + 3kT/2$ . Enfin, à une température finie il existe un troisième cas si  $|E_c - g|$  est inférieur à, ou de l'ordre de,  $kT$  ; on parle de semi-conducteur dégénéré de type  $n$ .

Dans un métal, on peut attacher un électron au niveau énergétique  $g$  puisque  $g$  est situé dans une bande permise. L'énergie de liaison peut alors être vue comme une énergie interne puisque  $dS \propto \sigma'(f)$  s'annule au niveau énergétique  $g$ . Dans un semi-conducteur où  $g$  est situé dans le fossé interdit, le fait d'introduire un électron dans la bande peu occupée de conduction à un niveau permis  $E > E_c > g$  met en jeu une chaleur par électron  $TdS/dN = kT \ln[(1-f)/f] > 0$ . Dans ce cas, l'énergie de liaison ne peut pas être vue comme une énergie interne.

Originellement la définition des solides semi-conducteurs et métalliques était fondée sur la valeur de la conductivité électrique (section 3.1). On observe que cette conductivité couvre 23 ordres de grandeur, dont 18 sont le fait de la densité de porteurs [17]. Puisque cette densité domine la conductivité et est une fonction croissante de  $g$ , à présent la différence entre semi-conducteurs et métaux est fondée sur la position de  $g$  sur l'axe des énergies, à  $T \rightarrow 0$  K. La section 3.3 fait remarquer qu'une bande complètement occupée ne donne aucun courant. Par suite, on ne considérera plus que les électrons de la bande de conduction qui peut donner un courant. Dorénavant,  $N$  désignera leur nombre et  $n = N/\Omega$  la densité de porteurs.

Le potentiel chimique peut se calculer à partir de (4) où  $N$  est la population de la bande de conduction et la somme discrète  $\Sigma_{\mathbf{p}}$  est remplacée par une intégrale sur les énergies  $E(\mathbf{p}) > E_c$ . Cela suppose de connaître la structure de la bande de conduction qui, dans le cas le plus simple, est parabolique de masse effective  $m^*$  comme l'explique la section 3.3. La sommation fournit  $N$  sous la forme  $\Omega n(g, T)$  [17]. L'inversion de cette relation dans le cas non-dégénéré fournit  $g = E_c + kT \ln[n \lambda_{\text{dB}}^3(T)]$  où  $\lambda_{\text{dB}}(T) = h/(2\pi m^* kT)^{1/2}$  est la longueur d'onde thermique de L. de Broglie et  $h$  la constante de Planck. Le fait qu'un état orbital peut recevoir deux électrons de projections opposées de spin est pris en compte en remplaçant  $n$  par  $n/2$  dans le logarithme. La condition de non-dégénérescence  $g < E_c - kT$  signifie une densité de porteurs  $n \ll 1/\lambda_{\text{dB}}^3 = 10^{25} \text{ m}^{-3}$  à 300 K si  $m^*$  est égale à la masse électronique dans le vide. Dans un métal où la statistique est dégénérée, on obtient  $g \approx E_c + E_{\text{F0}}(n)$  où  $E_{\text{F0}}(n) = (h/2\pi)^2 (3\pi^2 n)^{2/3} / 2m^*$ , en négligeant un terme d'ordre relatif  $(kT/E_{\text{F0}})^2$  qui donne une faible dépendance en température [17]. La condition de dégénérescence  $g > E_c + kT$  signifie une densité de porteurs  $n \gg 1/\lambda_{\text{dB}}^3$ . Il en est ainsi dans Cu où  $n \approx 10^{29} \text{ m}^{-3}$  et  $g - E_c \approx 8 \text{ eV}$  [5].

Une différence entre solides semi-conducteurs et métalliques qui a longtemps défié les physiciens est la capacité thermique, qui est une grandeur d'équilibre directement liée à l'entropie. La capacité thermique d'un solide est en partie due aux électrons. Un état vide ( $f = 0$ ) ou complètement occupé ( $f = 1$ ) n'a pas d'entropie ; ce sont les états mi-occupés ( $f = 0,5$ ) qui contribuent le plus à l'entropie. Dans un semi-conducteur les états de conduction, partiellement occupés, ont tous une entropie significative ; et il en est de même de l'entropie

par électron  $s = S/N$ . Il en résulte la capacité thermique par électron  $c = T(\partial s/\partial T)_n = 3k/2$  de la physique statistique classique. Au contraire, dans un métal l'entropie de la plupart des états est nulle, à l'exception de ceux situés près de  $g$  dans une mince couche  $kT$ . La faible entropie par électron,  $s \propto T$ , entraîne une faible capacité thermique par électron,  $c \propto T$ .

La section suivante explique comment utiliser les grandeurs thermodynamiques quand l'équilibre est peu perturbé par le courant électronique et le courant énergétique associé.

### 3. Le gaz électronique hors de l'équilibre

#### 3.1. Introduction à la thermodynamique hors d'équilibre du transport électronique

En thermodynamique, deux sous-systèmes qui diffèrent par une variable intensive tendent à échanger la variable extensive conjuguée. Ainsi, si c'est  $\tilde{g}$  (resp.  $T$ ) qui diffère, des particules (resp. de l'entropie) peut être transportée du sous-système de  $\tilde{g}$  (resp.  $T$ ) élevé à celui de  $\tilde{g}$  (resp.  $T$ ) plus bas. Là où  $\tilde{g}$  (resp.  $T$ ) varie doucement avec la position, il tend à apparaître une densité de courant de particules (d'entropie)  $\mathbf{j}_N$  (resp.  $\mathbf{j}_S$ ) comptée en  $s^{-1}m^{-2}$  ( $WK^{-1}m^{-2}$ ) et dirigée selon le gradient  $\nabla(-\tilde{g})$  (resp.  $\nabla(-T)$ ). On attend que la densité de courant de la grandeur extensive soit proportionnelle et colinéaire au gradient de la grandeur intensive conjuguée si ce gradient est suffisamment faible. Les sections 3.1–3.3 sont consacrées au flux d'électrons exclusivement dû à un gradient de potentiel électrochimique, sans considérer le flux concomitant de chaleur et d'entropie, lequel sera examiné dans les sections 3.4 et 3.5.

La manière habituelle de faire passer un courant électronique stationnaire à travers un élément de conducteur solide fait appel à une batterie, dont les bornes sont  $a$  et  $b$ . Lorsque  $dN$  électrons quittent la borne  $a$  pour atteindre  $b$  via le conducteur solide à température imposée, l'énergie de Helmholtz varie de  $dA_a = -\tilde{g}_a dN$  dans la borne  $a$ , et de  $dA_b = +\tilde{g}_b dN$  dans la borne  $b$ . L'énergie de Helmholtz de la batterie varie de  $(\tilde{g}_b - \tilde{g}_a)dN$ . Or l'énergie cédée par la batterie est écrite  $V_{ab}dq$  où  $dq = \bar{e}dN$  est la charge transférée de  $a$  à  $b$  et  $V_{ab}$  est la tension électrique (chute de potentiel) entre les bornes  $a$  et  $b$ . La batterie est un générateur de tension

$$V_{ab} = \frac{\tilde{g}_a - \tilde{g}_b}{\bar{e}} \quad (12)$$

appliquée au conducteur ; et  $V_{ab}$  comptée en volt est numériquement égale à  $\tilde{g}_b - \tilde{g}_a$  compté en électronvolt. Cela vaut indépendamment de la nature chimique du conducteur, qui en général diffère de celle(s) des bornes. La tension électrique  $V_{ab}$  généralise la différence de potentiel électrique  $V(\mathbf{r}_a) - V(\mathbf{r}_b)$  qui est pertinente quand les positions  $\mathbf{r}_a$  et  $\mathbf{r}_b$  sont situées dans un même milieu chimiquement homogène. Le courant de charge peut couler spontanément si l'énergie de Helmholtz de la batterie décroît, c'est-à-dire si  $V_{ab}dq > 0$ . La force électromotrice de la batterie est définie dans la limite d'un courant qui tend vers zéro [18].

Comment décrire ce qui se passe dans un conducteur solide si l'on peut supposer l'équilibre thermodynamique peu perturbé ? Près de chaque extrémité du conducteur, le potentiel électrochimique du gaz d'électrons est imposé par la borne de la batterie qui agit

comme un réservoir d'électrons. En tout point du conducteur,  $\tilde{g}$  et  $T$  sont bien définis dans la mesure où l'équilibre est peu perturbé par le flux de porteurs de charge<sup>2</sup>. A une température  $T$  uniforme, la perturbation de l'équilibre est faible si  $\tilde{g}_a - \tilde{g}_b$  est faible, et de même le gradient  $\nabla\tilde{g}$  dans le conducteur est faible. La réponse du gaz d'électrons à la perturbation, incarnée localement par  $\nabla\tilde{g}$ , est une densité de courant électronique  $\mathbf{j}_N$ . En la prenant linéaire dans le déséquilibre local  $\nabla\tilde{g}$ , on rend fidèlement compte de nombreux systèmes expérimentaux. Comme on attend une densité de courant de porteurs proportionnelle à leur densité, on écrit

$$\mathbf{j}_N = \mu n \nabla(-\tilde{g}), \quad (13)$$

où  $\mu > 0$  de façon que l'écoulement se fasse vers les potentiels électrochimiques décroissants. Le coefficient  $\mu$ , compté en  $\text{kg}^{-1}\text{s}$ , est appelé la mobilité. Son sens est examiné dans la sous-section suivante. La densité de courant électrique, comptée en ampère par  $\text{m}^2$ , est  $\bar{e}\mathbf{j}_N$ .

Si  $n$  est une grandeur caractéristique du matériau de sorte que  $\nabla n$  soit nul ainsi que  $\nabla T$ , alors  $e^2 n \mu \equiv \gamma$  est appelée conductivité électrique du matériau. Elle relie la densité de courant électrique au champ électrique au même point ; cette relation est la loi d'Ohm locale. L'inverse de  $\gamma$  est la résistivité, comptée en ohm-mètre en unité SI, et l'élément conducteur se comporte en résistor. Si les électrons de conduction du matériau sont rares, leur densité peut être considérablement accrue près de l'interface avec un meilleur conducteur, ce qui créera un gradient de  $n$  à cet endroit. La loi d'Ohm locale ne vaut alors que dans le volume du matériau puisque  $\nabla n$  apporte une autre contribution au courant comme le montre la section 3.2 qui suit.

### 3.2. Dérive et diffusion

Afin de dégager la signification de la mobilité  $\mu$ , considérons un gaz d'électrons homogène ( $T$  et  $n$  sont uniformes). Alors  $\nabla g = 0$  et  $\nabla(-\tilde{g})$  se réduit à la force électrique  $\nabla(-\bar{e}V)$  sur un porteur. Si  $\mathbf{j}_N$  est écrite  $n\mathbf{v}_d$ , alors  $\mathbf{v}_d$  est la moyenne d'ensemble  $\langle \mathbf{v}_g \rangle$  de la vitesse individuelle  $\mathbf{v}_g(\mathbf{p})$  définie plus bas. D'après (13) cette moyenne est donnée par  $\mu \nabla(-\bar{e}V)$ . On considère ici un état stationnaire ou permanent tel que la densité de courant ne dépende pas du temps, de telle sorte qu'en valeur moyenne d'ensemble l'accélération de l'électron est nulle. Toutefois, l'accélération d'un élément de l'ensemble n'est pas nulle ; voir la section 3.3. Récrivons (13) sous la forme

$$\nabla(-\bar{e}V) - \frac{1}{\mu} \mathbf{v}_d = 0. \quad (14)$$

On constate que la force électrique est équilibrée par une force de frottement fluide de coefficient  $1/\mu$ . En réexprimant l'équilibre sur un volume unité au lieu d'une particule, à savoir  $n\bar{e}\nabla(-V) - \mathbf{j}_N/\mu = 0$ , on obtient une vision hydraulique du transport d'électricité (appendice A).

---

<sup>2</sup> En thermodynamique statistique, cela signifie que la distribution des pseudo-impulsions est très proche de (11) en tout point. Pourtant, elle ne peut être rigoureusement identique à (11), puisque des occupations égales de  $-\mathbf{p}$  et de  $+\mathbf{p}$  entraîneraient la nullité du courant des porteurs comme le montre la section 3.3. Une légère contribution anisotrope, rendant  $f(-\mathbf{p})$  et  $f(+\mathbf{p})$  légèrement inégales, doit s'ajouter à la distribution d'équilibre isotrope (11).

Le fait que les porteurs répondent à la force  $\nabla(-\tilde{g})$ , parfois appelée force thermodynamique, plutôt qu'à la force électrique  $\nabla(-\bar{e}V)$ , a une conséquence importante. Puisque la réponse à  $\nabla(-\tilde{g})$  est donnée selon (13) par

$$\mathbf{j}_N = n\mu\nabla(-\bar{e}V) - n\mu\left(\frac{\partial g}{\partial n}\right)_T \nabla n, \quad (15)$$

une densité de courant donnée par la loi de diffusion de Fick,  $-D\nabla n$ , s'ajoute à la densité de courant de dérive due à la force électrique. Le courant de diffusion, de sens contraire au gradient de densité, tend à annuler  $\nabla n$  présent au même endroit. La diffusivité  $D$  est reliée à la mobilité  $\mu$  par un coefficient issu de la thermodynamique d'équilibre, à savoir

$$\frac{D}{\mu} = n\left(\frac{\partial g}{\partial n}\right)_T. \quad (16)$$

Ce coefficient est une énergie caractéristique du gaz d'électrons. Dans un solide semi-conducteur où les électrons de conduction constituent un gaz non dégénéré, la section 2.2 donne  $D/\mu = kT$ . Dans un solide métallique où ce gaz est dégénéré,  $D/\mu = 2E_{F0}(n)/3$  où le facteur  $2/3$  est spécifique au modèle de masse effective tel que défini en section 3.3 ; ainsi  $D/\mu \gg kT$ . La diffusion est rarement mentionnée en physique des métaux parce qu'un gradient de la forte densité de porteurs entraîne un fort écart à l'électroneutralité. Ce qui en retour entraîne, en raison de l'équation de Maxwell-Gauss, un fort champ électrique qui va drainer la charge mobile de manière à restaurer la neutralité, réduisant ainsi fortement le gradient  $\nabla n$ .

Dans la section 1, l'équilibre isotherme d'un gaz électronique dans un champ électrique était comparé à l'équilibre d'une atmosphère unaire dans le champ de gravité terrestre. Dans chaque système  $\nabla\tilde{g}$  s'annule. L'image de l'équilibre donnée par l'équation (15) est qu'un courant de diffusion compense le courant de dérive dirigé selon la force extérieure appliquée. D'une autre manière, l'appendice A propose une vision hydraulique du courant de diffusion comme étant dû à un gradient de pression dans le gaz électronique, semblable au gradient de pression atmosphérique qui s'oppose à la force de gravité.

Dans la section suivante, le calcul de Drude de la mobilité est repris dans le cadre de la dynamique quantique. On identifiera une incorrection dynamique du modèle de Drude avant de reprendre l'analyse thermodynamique du transport électronique en section 3.4.

### 3.3. Calcul de la mobilité de dérive

La plupart des calculs élémentaires de la mobilité partent du modèle de Drude [19] avant d'en élaborer la statistique [4, 5, 10, 14]. Le modèle de Drude est ici réexprimé dans une vision et une terminologie modernes. La dynamique hamiltonienne de l'électron dans le réseau parfait est traitée selon la mécanique ondulatoire, tandis que la dynamique non hamiltonienne des chocs dus aux imperfections du réseau est traitée classiquement en termes de probabilités de collision par unité de temps, dénuées de phase. Les imperfections sont statiques (défauts structurels et impuretés) ou dynamiques (vibrations de réseau dues à l'agitation thermique). Pour résumer une telle description semi-classique or semi-quantique, la propagation d'une

onde de Bloch est douée de cohérence de phase alors que la nature aléatoire des collisions brouille l'interférence des ondelettes issues des collisions.

Pour évaluer l'écoulement de charge associé à un électron dans un état quantique donné, nous devons nous poser la question de sa vitesse relativement au réseau atomique. A la différence d'une onde plane, une onde de Bloch n'est pas un état propre de l'opérateur de vitesse  $-i\hbar\nabla/2\pi m_0$  où  $m_0$  est la masse de l'électron libre. Le mouvement d'un électron de Bloch doit être pensé en termes probabilistes via une densité de courant de probabilité qui, comme la fonction d'onde, est une fonction périodique de la position  $\mathbf{r}$ . En moyennant spatialement cette densité de courant sur une cellule du réseau périodique, on calcule que la probabilité de présence s'écoule à une vitesse moyenne  $\partial E/\partial \mathbf{p}$ , gradient de la fonction  $E$  de  $\mathbf{p}$  [9, 20, 21]. On l'appelle vitesse de groupe de l'onde électronique et on la note  $\mathbf{v}_g(\mathbf{p})$ .

Près du minimum  $E_c$  de la bande de conduction<sup>3</sup> situé en  $\mathbf{p}_0$ , la relation de dispersion des ondes de Bloch est approximable par

$$E(\mathbf{p}) \approx E_c + \frac{1}{2m^*}(\mathbf{p} - \mathbf{p}_0)^2, \quad (17)$$

où  $E_c = E(\mathbf{p}_0)$  et par souci de simplicité l'anisotropie cristalline est volontairement ignorée ; voir la [figure 2](#). Dans (17),  $m^* > 0$  est appelée *masse effective* parce que la vitesse de groupe  $\mathbf{v}_g(\mathbf{p}) = (\mathbf{p} - \mathbf{p}_0)/m^*$  de l'onde électronique dérivée de la relation de dispersion est telle que

$$E(\mathbf{p}) \approx E_c + \frac{1}{2}m^*v_g(\mathbf{p})^2. \quad (18)$$

Plus grande est  $m^*$ , plus grande est l'énergie requise pour imprimer une vitesse donnée, de sorte que  $m^*$  agit comme une inertie. Le dernier terme de (18), désigné par  $E_k$  dans la suite, n'est pas une authentique énergie cinétique puisque  $E(\mathbf{p})$  est une valeur propre d'une équation de Schrödinger dans laquelle le hamiltonien est la somme d'énergies cinétique et potentielle périodique. On peut montrer que  $E(-\mathbf{p}) = E(\mathbf{p})$  d'où suit que  $\mathbf{v}_g(\mathbf{p})$  est impaire en  $\mathbf{p}$  [9, 21]. La conséquence en est que, dans une bande pleine, la moyenne de  $\mathbf{v}_g(\mathbf{p})$  est nulle. Ainsi seule la bande de conduction contribue au transport de charge électrique (sachant qu'on a exclu une bande de valence incomplètement remplie à une température finie).

---

<sup>3</sup> La bande de conduction de Cu a un seul minimum situé en  $\mathbf{p}_0 = 0$  [5]. La bande de conduction de Si a six minima situés à la même énergie  $E_c$  ; les minima  $\mathbf{p}_0$  sont situés symétriquement autour de  $\mathbf{p} = 0$  parce que  $E(-\mathbf{p}) = E(\mathbf{p})$ . Par souci de simplicité, on considère ici un minimum (une « vallée ») unique.

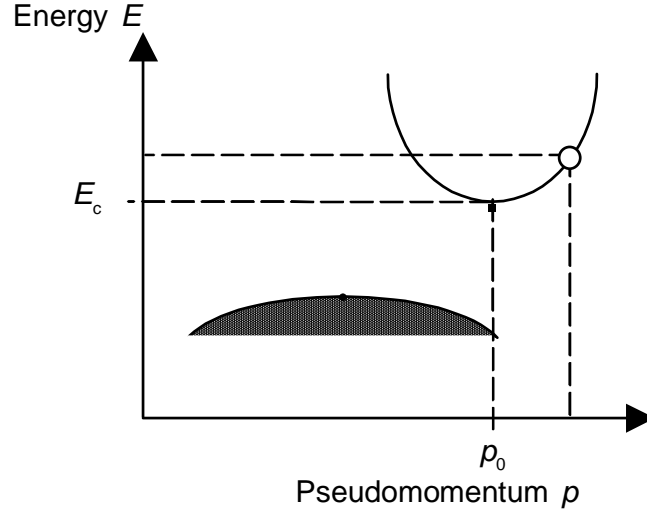


Figure 2. Relation de dispersion  $E(\mathbf{p})$  d'un électron de Bloch près du minimum  $E_c$  de la bande de conduction, situé à la pseudo-impulsion  $\mathbf{p}_0$ , supposée éloignée des bords de la zone de Brillouin (non représentés sur la figure). On a aussi représenté la bande de valence complètement remplie.

Le temps de vie d'une onde de Bloch serait infini sans les imperfections de réseau. Ces dernières sont responsables de chocs qui par souci de simplicité sont pris infiniment brefs : ils modifient  $\mathbf{p}$  et partant  $\mathbf{v}_g$  de manière brusque et aléatoire. Une des hypothèses simplificatrices de Drude est que le taux de collision  $1/\tau$  est indépendant de l'état de mouvement instantané  $\mathbf{p}$  ou  $\mathbf{v}_g$ . Cela implique que la probabilité de ne pas subir de nouvelle collision pendant un temps  $t$  après un choc donné est  $\exp(-t/\tau)$ . Autrement dit, la probabilité de choc dans l'intervalle  $[t, t + dt]$  est  $\exp(-t/\tau) - \exp(-(t + dt)/\tau) \approx \exp(-t/\tau) dt/\tau$ . On en déduit aisément que la durée moyenne qui sépare deux chocs consécutifs est  $\tau$ , de quelque manière que  $\mathbf{v}_g$  varie au cours du temps. Soit  $\mathbf{F} = \nabla(-eV)$  la force électrique. L'équation du mouvement démontrée plus bas,

$$m^* \left( \frac{d\mathbf{v}_g}{dt} \right) = \mathbf{F}, \quad (19)$$

entraîne que dans un vol libre entre deux chocs  $\mathbf{v}_g$  gagne en moyenne  $\mathbf{F}\tau/m^*$ . Une autre hypothèse simplificatrice de Drude est que les chocs sont isotropes ; de sorte que le gain moyen  $\langle \mathbf{v}_g \rangle$  est perdu après un choc. Quand l'effet accélérant de la force électrique est compensé par celui des chocs,  $\mathbf{F}\tau/m^* - \langle \mathbf{v}_g \rangle = 0$ , de sorte que<sup>4</sup>

$$\mu = \frac{\tau}{m^*}. \quad (20)$$

Si les deux hypothèses simplificatrices sont abandonnées, l'expression (20) de  $\mu$  est modifiée d'un facteur numérique de l'ordre de l'unité ; voir l'appendice B.

L'équation (19) se justifie par le fait qu'en présence de la force électrique extérieure  $\mathbf{F}$ , un état de Bloch cesse d'être stationnaire. L'électron effectue une transition vers un autre état

<sup>4</sup> En réalité Drude calculait  $\langle \mathbf{v}_g \rangle$  en tant que moyenne temporelle et non d'ensemble [19]. Son égalité (12) contient un facteur 1/2 dû au remplacement de  $\langle t^2 \rangle$  par  $\langle t \rangle^2$  qui néglige la variance de la durée  $t$  du vol libre.

de Bloch. En un temps  $dt$ , le déplacement  $\mathbf{v}_g dt$  entraîne un travail  $\mathbf{v}_g \cdot \mathbf{F} dt$  de la force, ce qui change de  $dE$  l'énergie de l'état de Bloch. Cela requiert une variation  $d\mathbf{p}$  telle que  $(\partial E / \partial \mathbf{p}) \cdot d\mathbf{p} = dE$ . Les deux expressions de  $dE$  s'accordent si  $\mathbf{p}$  varie au taux  $d\mathbf{p}/dt = \mathbf{F}$ . Près d'un minimum de bande,  $\mathbf{v}_g(\mathbf{p}) = (\mathbf{p} - \mathbf{p}_0)/m^*$  et l'équation du mouvement (19) en résulte [22].

Les valeurs calculées de  $\mu$  et de  $\gamma$  sont trop basses comparées à l'expérience si, comme Drude, on considère les chocs des électrons sur des boules de billard, chocs caractérisés par un libre parcours moyen  $v_g \tau$  de quelques distances inter-atomiques. Outre ce défaut quantitatif, le modèle de Drude peut être qualitativement erroné dans sa description de l'effet Hall causé par un champ magnétique statique orthogonal à l'écoulement du courant. Le modèle prédit le mauvais signe du coefficient de Hall dans les métaux Be, Mg et Al [4, 10]. L'échec a sa source dans la dynamique quantique, parce que dans Be, Mg et Al la relation de dispersion (17) est incorrecte. Néanmoins, ce problème de dynamique quantique n'affecte pas le calcul de la conductivité qui toujours reste positive.

Alors que le calcul de Drude de la conductivité n'est pas qualitativement faussé par la *dynamique* quantique, la question qui vient ensuite est : comment la *statistique* quantique affecte-t-elle les termes de gain et de perte du modèle de Drude ? La force électrique  $\mathbf{F}$  meut un électron de façon que  $d\mathbf{p}/dt = \mathbf{F}$ . L'exclusion de Pauli n'entrave pas ce mouvement parce que la valeur de pseudo-impulsion que vient occuper un électron est simultanément libérée par un autre. Par suite, un électron qui se trouve dans une bande partiellement occupée peut être 'accélééré' par la force électrique malgré le principe de Pauli [17]. Quant au processus de collision, il n'est pas affecté par le fait qu'une fraction appréciable des états sont occupés dans la mesure où les états initial et final sont situés approximativement à la même énergie. (Dans le modèle original de Drude [19], la distribution des vitesses est monocinétique de sorte que les collisions conservent exactement l'énergie.) Si une transition de l'état  $\mathbf{p}$  vers  $\mathbf{p}'$  est interdite parce que  $\mathbf{p}'$  est occupé, alors de même la transition de  $\mathbf{p}'$  vers  $\mathbf{p}$  est aussi interdite. Supposons que nous oublions les restrictions imposées par le principe d'exclusion et permettons les deux transitions en sens opposés ; alors les collisions exclues se compensent deux à deux et la variation de  $\langle \mathbf{v}_g \rangle$  due aux collisions se fera au même taux que si le principe d'exclusion s'était appliqué [14]. (Cette propriété se retrouve dans l'analyse du transport par l'équation cinétique de Boltzmann dans laquelle l'effet d'exclusion de Pauli donne lieu à un opérateur de collision non-linéaire qui devient linéaire à la limite quasi-élastique [10].) En conséquence, de manière surprenante ni le terme de gain ni celui de perte n'est affecté par le fait qu'une fraction appréciable des états sont occupés. C'est pourquoi le modèle de Drude continue d'être enseigné pour rendre compte de la conduction métallique longtemps après l'avènement de la physique quantique, malgré le fait que

- (i) la capacité thermique du gaz électronique est surestimée parce que le modèle est fondé sur la mécanique statistique classique, comme il est expliqué en section 2.2 ;

(ii) le modèle prédit incorrectement l'effet Hall quand la dynamique quantique des électrons de conduction ne peut être simulée par une masse effective positive (Be, Mg, Al).

Nous étudierons désormais un défaut de nature thermodynamique quoique ne relevant pas de la thermodynamique d'équilibre. Drude n'envisageait que le comportement de  $\mathbf{v}_g$  et non celui de l'énergie. En fait, Drude ignorait délibérément la distribution des vitesses introduite par Maxwell et Boltzmann en ce qu'il considérait un module unique  $v_g$  de toutes les vitesses. Ce faisant, il devait supposer les collisions avec le réseau *élastiques* en ce qu'elles ne modifient que l'orientation de  $\mathbf{v}_g$  en conservant  $E_k$ . Cette hypothèse est parfois justifiée en arguant que le taux de relaxation de  $\mathbf{v}_g$  est très supérieur à celui de  $E_k$  ; mais elle est fondamentalement incompatible avec la thermodynamique. C'est le sujet de la section qui suit.

### 3.4. Echange d'énergie des électrons avec le réseau, thermalisation et effet Joule

En se déplaçant vers un lieu de plus basse énergie électrostatique, un électron devrait gagner de l'énergie cinétique comme une particule qui tombe dans le champ de gravité terrestre. Mais si la particule est une molécule et non une pierre, on sait qu'une molécule de l'atmosphère terrestre ne tombe pas au sol à une vitesse terminale déterminée par la viscosité de l'air. En examinant l'expression (15) de la densité particulaire de courant, où la force électrique serait remplacée par une force de gravité, on peut dire que cette dernière est contrariée par une 'force chimique' responsable d'une diffusion désordonnée. Thermodynamiquement parlant, tandis qu'une pierre qui tombe au sol minimise une énergie de type mécanique, une molécule minimise une énergie de Helmholtz qui outre l'énergie met en jeu de l'entropie [13]. Une telle minimisation n'est pertinente que si les molécules possèdent une température bien définie  $T$ . Alors l'énergie cinétique translationnelle d'une molécule fluctue de part et d'autre de  $3kT/2$  conformément à la distribution des énergies de Maxwell et Boltzmann. Mais pour qu'une molécule soit thermalisée à la température du milieu ambiant, il est nécessaire que les chocs permettent d'échanger de l'énergie.

Par contraste, comme un choc électron-atome est élastique dans le modèle original de Drude du transport dans un solide<sup>5</sup>, d'une part la thermalisation est impossible et d'autre part l'énergie cinétique d'un électron devrait continuellement croître sous l'effet de la force électrique. Mais dans les solides réels les vibrations du réseau dues à l'agitation thermique détruisent la parfaite périodicité du cristal, de sorte que les électrons de Bloch subissent des chocs. En mécanique quantique, les modes de vibration sont quantifiés en phonons et un choc consiste en l'émission ou l'absorption d'un phonon par quoi de l'énergie est échangée. Sauf si la température est très basse, les chocs avec les vibrations acoustiques, présentes dans tous les solides, sont presque élastiques [14, 22, 25]. Ces chocs assurent la thermalisation en l'absence

---

<sup>5</sup> Le modèle de Drude fut amélioré par Lorentz qui remplaça la distribution monocinétique de Drude par celle de Maxwell [23]. Mais dans le modèle de Lorentz dit *parfait*, une particule subit de la part du milieu des chocs strictement élastiques tandis que le milieu n'est pas affecté. Ce modèle ne peut pas rendre compte de la dérive d'un électron dans un champ électrique fini [24].

de force appliquée. Quand une force tend à élever  $\langle E_k \rangle$  au-dessus de sa valeur d'équilibre au taux moyen  $\mathbf{F} \cdot \mathbf{v}_d \propto F^2 \tau$ , un électron qui dérive le long de la force reste proche de l'équilibre thermodynamique à moins que la force soit très grande et/ou que le temps entre deux chocs soit très long [26]. La distribution en énergie de l'électron est peu affectée<sup>6</sup> et la puissance  $\mathbf{F} \cdot \mathbf{v}_d$  acquise de la force est continuellement cédée au réseau via les collisions. Cela se produit de manière désordonnée parce que les chocs surviennent aléatoirement dans le temps et que le vecteur d'onde de la vibration du réseau participant à chaque choc est distribué au hasard. Ce dégagement désordonné d'énergie est la chaleur de Joule et Lenz. La chaleur doit être traitée conformément au Premier Principe de la thermodynamique et intervient aussi dans le bilan d'entropie (le Second Principe). C'est le sujet de la section suivante.

### 3.5. Bilan énergétique et dissipation

D'après la section 3.1, la diminution de l'énergie de Helmholtz de la batterie due au transfert de  $dN$  électrons de la borne  $a$  à  $b$  via le résistor, ou la chaleur dégagée dans le résistor alimenté par la batterie, est  $(\tilde{g}_a - \tilde{g}_b)dN$ . Une mince tranche  $[x, x+dx]$  de résistor voit entrer une énergie  $\tilde{g}(x)dN$  et sortir  $\tilde{g}(x+dx)dN$ . En régime stationnaire, l'énergie de Helmholtz  $(-d\tilde{g})dN$  perdue par les systèmes situés avant  $x$  et après  $x+dx$  est la chaleur créée dans la tranche. Cela se produit en un temps  $dt$  durant lequel  $j_N dt$  électrons traversent une surface unitaire faisant face à l'écoulement. Par suite, la chaleur produite par unité de temps et de volume est  $(-d\tilde{g}/dx)j_N$ . Si nous avons considéré une situation où les propriétés varient dans les trois dimensions, nous aurions obtenu  $\nabla(-\tilde{g}) \cdot \mathbf{j}_N$ ; c'est aussi  $\text{div}(-\tilde{g} \mathbf{j}_N)$  en raison de la conservation locale du nombre de particules,  $\text{div} \mathbf{j}_N = 0$ . Ce raisonnement thermodynamique vaut indépendamment de la nature du courant, qu'il soit de dérive ou diffusion. La chaleur de Joule dans un conducteur est due au courant total et s'exprime sous la forme  $j_N^2/n\mu$  par unité de volume et de temps.

D'après la relation thermodynamique fondamentale (1) appliquée à un volume infinitésimal, l'écoulement d'énergie interne en un point donné est lié aux écoulements d'entropie et de particules au même point par  $\mathbf{j}_U = T \mathbf{j}_S + g \mathbf{j}_N$ . La contribution  $T \mathbf{j}_S$  est l'écoulement de chaleur  $\mathbf{j}_Q$  puisque un gain  $\delta Q$  de chaleur par un système fermé accroît son entropie de  $dS = \delta Q/T$ . La contribution  $g \mathbf{j}_N$  apparaît comme «énergie d'ionisation» transportée par les particules par seconde et par  $m^2$  selon l'interprétation donnée en section 2.1. Comme les particules se déplacent dans un champ d'énergie potentielle extérieur, l'énergie interne est augmentée de l'énergie externe, à savoir  $eV$  par particule. C'est pourquoi l'énergie  $U$  est remplacée par  $\tilde{U}$  telle que  $d\tilde{U} = T dS + \tilde{g} dN$ ; et la densité de courant  $\mathbf{j}_U$  par

$$\mathbf{j}_{\tilde{U}} = \mathbf{j}_Q + \tilde{g} \mathbf{j}_N. \quad (21)$$

---

<sup>6</sup> Dans le transport de particules, il est important de distinguer deux vitesses. L'accroissement d'énergie cinétique se répercute sur le module  $v_g$ , mais non sur la moyenne d'ensemble  $\langle v_g \rangle$ , appelée vitesse de dérive, colinéaire à la force appliquée et de module très inférieur à la valeur typique de  $v_g$ . La force tend à accroître  $m^* v_g^2/2$  et par suite  $v_g$  cependant que  $\langle v_g \rangle$  a atteint à une valeur finale stable  $\mu F$  en raison de la variation de pseudo-impulsion dans chaque choc. C'est la variation concomitante d'énergie dans chaque choc qui empêche  $v_g$  de croître encore.

Or la batterie fournit une énergie  $\text{div}(-\tilde{g}\mathbf{j}_N)$  par seconde et par unité de volume dans un état stationnaire. Cela coïnciderait avec  $\text{div}\mathbf{j}_Q$  si le gaz électronique était isolé, puisque l'expression différentielle locale de la conservation de l'énergie totale (interne + externe) est  $\text{div}\mathbf{j}_{\tilde{Q}} = 0$ . Mais en réalité le gaz électronique n'est pas isolé car il échange de l'énergie avec le réseau atomique via des chocs inélastiques mettant en jeu des vibrations du réseau. Citons Mott et Jones [21] : 'In the derivation of the above formulae, the transfer of energy from the electrons to the lattice vibrations has not been mentioned. The production of Joule heat is, of course, due to this energy transfer. [...] If it did not take place, the Joule heat produced by the current would be transferred to the electrons alone, whose temperature would therefore rise rapidly, since their heat capacity is small'. Soient  $\Gamma = nc$  et  $\Gamma'$  les capacités thermiques volumiques du gaz électronique et du réseau-hôte respectivement. Un régime variable du gaz et du réseau est régi par les équations locales de gain et perte suivantes,

$$\Gamma\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right) + \text{div}\mathbf{j}_Q = \nabla(-\tilde{g})\cdot\mathbf{j}_N - \text{puissance cédée au réseau par unité de volume}, \quad (22)$$

$$\Gamma'\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right) + \text{div}\mathbf{j}'_Q = \text{puissance cédée au réseau par unité de volume}, \quad (23)$$

où  $\mathbf{j}'_Q$  est la densité de courant de chaleur transportée par les seules vibrations du réseau. L'addition de (22) et (23) donne, en régime stationnaire,

$$\text{div}(\mathbf{j}_Q + \mathbf{j}'_Q) = \text{div}(-\tilde{g}\mathbf{j}_N). \quad (24)$$

L'écoulement  $\tilde{g}\mathbf{j}_N$  d'énergie électrochimique accompagnant l'écoulement d'électrons  $\mathbf{j}_N$  donne lieu à un écoulement de chaleur  $\mathbf{j}_Q + \mathbf{j}'_Q$  dans le gaz électronique et le réseau-hôte. De cette manière la puissance cédée par la batterie est continuellement évacuée et la température reste constante. D'après (24) le taux de perte volumique d'énergie totale, à savoir  $\text{div}(-\mathbf{j}_{\tilde{Q}})$ , se manifeste par  $\text{div}\mathbf{j}'_Q$ . La [figure 3](#) illustre le bilan d'énergie dans un volume fini.

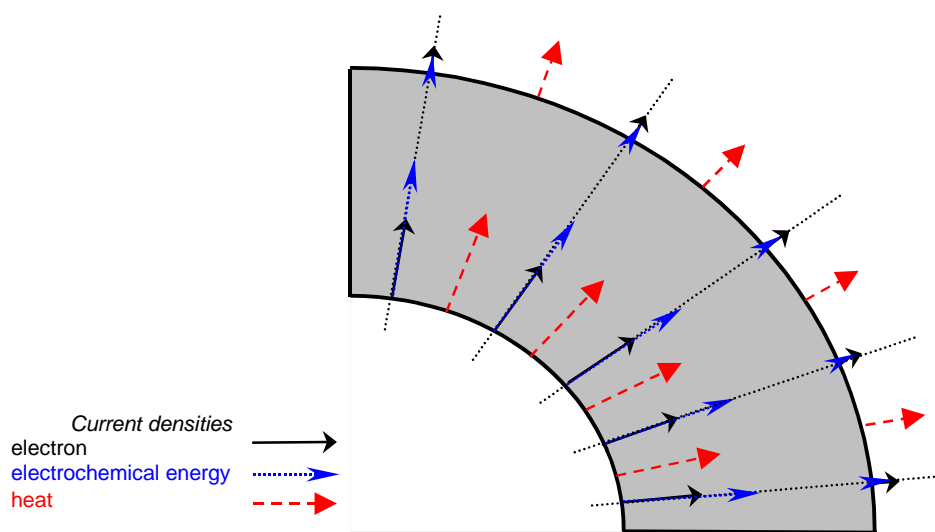


Figure 3. Vue en coupe de la conduction stationnaire dans un volume traversé par un courant d'électrons de densité  $\mathbf{j}_N$  (flèches noires/continues). En raison de la

conservation du nombre d'électrons le champ vectoriel  $\mathbf{j}_N$  n'est ni convergent ni divergent. La densité de courant d'énergie électrochimique (flèches bleues/pointillées)  $\tilde{g}\mathbf{j}_N$  colinéaire à  $\mathbf{j}_N$  est un champ convergent (entrée nette d'énergie). La densité de courant de chaleur  $\mathbf{J}_Q$  (flèches rouges/tirées) est un champ divergent (sortie nette d'énergie);  $\mathbf{J}_Q$  regroupe la densité de courant de chaleur qui s'écoule dans le gaz électronique et celle qui s'écoule dans le réseau hébergeant le gaz.

L'explication électrodynamique de l'effet Joule-Lenz le considère comme une conversion d'énergie électrostatique en chaleur [1–3]. D'après (24), le taux volumique de perte d'énergie électrostatique est

$$\text{div}(-\bar{e}V\mathbf{j}_N) = \text{div}(\mathbf{j}_Q + \mathbf{j}'_Q + g\mathbf{j}_N). \quad (25)$$

Dans le second membre, à la production de chaleur s'ajoute celle de l'«énergie d'ionisation». L'explication électrodynamique de l'effet Joule est donc restreinte à un conducteur homogène où  $\nabla g$  est nul. Mais comme il y a toujours une inhomogénéité près d'un bord, l'explication thermodynamique est plus pertinente. Considérons par exemple le conducteur composite réalisé en déposant le métal Au sur le semi-conducteur GaAs de type  $n$ , même si une telle jonction ne fait pas partie du cursus prédoctoral. Sous une tension électrique  $|\tilde{g}_a - \tilde{g}_b|/e$  inférieure à  $kT/e$ , on observe que le courant croît linéairement avec la tension; mais la résistance et l'effet Joule sont dus au matériau de *faible* résistivité, à savoir le métal Au [27]. Quand on leur pose la question, la plupart des étudiants ayant appris et compris la conduction électrique dans les ouvrages d'électrodynamique donnent la réponse opposée car la résistivité de GaAs est très supérieure à celle de Au, et de plus comme le GaAs est déserté près de la jonction sa résistivité y est plus grande que d'habitude. Un étudiant entraîné à penser en termes thermodynamiques peut éviter de tomber dans ce piège.

Considérons maintenant le bilan de l'entropie. En recevant une chaleur  $\delta Q$ , le système électrons + réseau accroît son entropie de  $\delta Q/T$ . Ainsi se crée de l'entropie au taux

$$\dot{\Sigma} = \frac{\text{div}(\mathbf{j}_Q + \mathbf{j}'_Q)}{T} = \frac{\mathbf{j}_N \cdot \nabla(-\tilde{g})}{T} \quad (26)$$

par unité de volume du conducteur.  $\dot{\Sigma}$  mesure, en quelque sorte, l'irréversibilité du processus ayant lieu dans le conducteur. Pour l'illustrer, comparons la transformation irréversible de l'énergie de Helmholtz de la batterie alimentant le résistor avec une transformation réversible. Si le dispositif alimenté par la batterie était un moteur au lieu d'un résistor, l'énergie de Helmholtz  $V_{ab}dq = (\tilde{g}_a - \tilde{g}_b)dN$  cédée par la batterie qui transfère la charge  $dq = \bar{e}dN$  de la borne  $a$  à la borne  $b$  serait convertie en énergie mécanique de façon réversible. Par exemple, le moteur pourrait (par une poulie) élever une masse  $M$  d'une hauteur  $dz$  dans le champ de gravité  $\mathbf{g}_0$ , auquel cas l'énergie de Helmholtz  $V_{ab}dq$  serait stockée comme l'incrément  $Mg_0dz$  de l'énergie potentielle de la masse  $M$ . Cette énergie peut être restituée à la batterie avec un rendement d'autant plus proche de l'unité que le moteur serait idéal (frottement mécanique et effet Joule dans les fils négligeables). On se rapproche de la réversibilité quand la création d'entropie s'annule.

Pourquoi appelle-t-on *dissipation* la création d'entropie [28] ? Dans le Oxford English Dictionary, la dissipation est définie ‘ the passing away or wasting of a substance, or form of energy, through continuous dispersion or diffusion ’. Quand la batterie alimente un moteur au lieu d'un résistor, l'énergie  $V_{ab}dq$  est entreposée sous la forme  $Mg_0dz$  sur un seul degré de liberté, à savoir la coordonnée  $z$ . Par contraste, le dégagement de chaleur de Joule-Lenz est la dispersion aléatoire de l'énergie sur tous les degrés de liberté du réseau, qui sont ses modes de vibration. Leur nombre, typiquement de l'ordre du nombre d'Avogadro, est énorme, et c'est pourquoi la conversion de  $V_{ab}dq$  en chaleur est irréversible en ce sens que le processus inversé dans le temps est infiniment improbable. Puisque l'irréversibilité du processus qui se déroule est mesurée par le taux de création d'entropie, à savoir  $\dot{\Sigma}$  par unité de volume, ce taux est pris pour définition physique quantitative de la dissipation.

L'entropie créée dans un volume de conducteur accroît son entropie jusqu'à l'établissement d'un régime stationnaire. Après quoi l'entropie créée doit être évacuée sous forme d'un courant d'entropie [28–31]. Sa densité  $\mathbf{J}_S$  est  $(\mathbf{j}_Q + \mathbf{j}'_Q)/T$  puisque la chaleur peut s'écouler dans le gaz d'électrons comme dans le réseau. En prenant la divergence de  $T\mathbf{J}_S$  et en tenant compte de la conservation de l'énergie (24), la dissipation  $\dot{\Sigma} = \text{div } \mathbf{J}_S$  est calculée être

$$\dot{\Sigma} = \frac{1}{T} [\mathbf{j}_N \cdot \nabla(-\tilde{g}) + \mathbf{J}_S \cdot \nabla(-T)]. \quad (27)$$

Cette formule généralise (26) au cas d'un champ de température inhomogène. Le Second Principe exige  $\dot{\Sigma} \geq 0$ . Comme on le voit plus en détail en appendice A,  $\dot{\Sigma}$  a une contribution due à l'effet Joule, qui est la production irréversible de chaleur due à l'écoulement d'électrons freinés par le réseau. La deuxième source d'irréversibilité est l'écoulement de chaleur des zones chaudes vers les froides ; c'est une autre sorte de dispersion ou de diffusion de l'énergie. Comme dans le cours de Balian [28], la dissipation est comprise ici dans le sens général de création d'entropie, et non dans le sens restreint plus fréquent de dégradation de l'énergie, par exemple la transformation de travail en chaleur. La dissipation due à un écoulement de chaleur vers les températures plus basses peut amortir un système mécanique de la même façon qu'un frottement freinant un mouvement macroscopique [32, 33]. En résumé, comme l'électricité l'entropie peut être pensée comme un fluide ; mais contrairement à l'électricité l'entropie peut être créée par frottement ou en descendant un gradient de température [31].

#### 4. Remarques pour conclure

Cet article a réexaminé les bases thermodynamiques de la conduction électronique dans les solides, métalliques ou semi-conducteurs. Ce réexamen est motivé par le fait que, dans la plupart des cas pratiques, un conducteur solide est un corps macroscopique doué d'une température définie. En équilibre, le gaz des électrons de conduction hébergés dans le solide a la même température que le réseau parce qu'il y a un échange d'énergie entre les électrons de conduction et les vibrations du réseau. Le réseau agit comme un thermostat pour les électrons.

L'échange d'énergie n'apparaît pas dans le calcul habituel de la mobilité qui repose sur un bilan de pseudo-impulsion. Ce calcul nous permet d'estimer le temps de collision  $\tau$  à partir de la conductivité mesurée  $\gamma$ . Dans Cu à  $T = 300$  K,  $\gamma \approx 6 \times 10^7 \text{ ohm}^{-1} \text{m}^{-1}$  et  $n \approx 10^{29} \text{ m}^{-3}$  donnent  $\mu \approx 3 \times 10^{16} \text{ kg}^{-1} \text{s}$ , d'où suit que  $\tau \approx m^* \mu \approx 2 \times 10^{-14} \text{ s}$ . Le temps caractéristique d'échange d'énergie est plus long que  $\tau$  pour deux raisons : la variation relative d'énergie lors d'un choc est faible et les variations absolues d'énergie dues à plusieurs chocs s'ajoutent quadratiquement. Le rapport du temps de thermalisation au temps de collision vaut typiquement  $10^4$  [28, 34, 35]. La thermalisation est donc malgré tout rapide. Mais dans des conducteurs conçus pour que  $\tau$  et le libre parcours moyen  $v_g \tau$  soient très longs [36], ou dans le vide où  $\tau$  est infini [37], un transport balistique d'électrons est possible : la thermalisation est alors entravée et on observe que la loi d'Ohm locale n'est pas valide.

En reprenant le calcul original de Drude de la mobilité, on a fait remarquer que, de même qu'il ne laisse pas place à la thermalisation des électrons de conduction, il ne rend pas non plus compte de l'effet Joule-Lenz. Décrire cet effet au moyen d'un bilan d'énergie met en jeu trois systèmes physiques, à savoir le générateur de tension, le gaz d'électrons et le réseau qui héberge ce gaz. Un raisonnement macroscopique donne l'expression du taux local de création d'entropie dû à l'écoulement des électrons. Ce taux fournit une définition quantitative de la dissipation. Dissipation et irréversibilité viennent du fait que l'énergie acquise par un électron se déplaçant dans le sens de la force est évacuée vers les degrés de liberté —en nombre virtuellement infini— avec lesquels l'électron interagit. Or c'est à cause de ce nombre quasi infini de degrés de liberté que le réseau peut faire office de thermostat, de température stable, pour l'électron ; un système physique ayant peu de degrés de liberté n'est pas capable d'imposer une température. L'écoulement d'entropie associé à la dissipation est cohérent avec l'écoulement de chaleur de Joule. L'écoulement d'entropie contribue à son tour à la dissipation si un gradient de température est présent au même endroit.

L'avantage du cadre thermodynamique a aussi été illustré en section 3.5 quand a été examinée la jonction d'un métal avec un semi-conducteur de type  $n$  où la résistance et l'effet Joule sont situés dans le meilleur des deux conducteurs. Le cadre thermodynamique de cet article fournit une introduction simple aux effets thermoélectriques générés par la présence conjointe de gradients du potentiel électrochimique et de la température. Ces effets sont brièvement abordés en appendice A qui développe aussi une image hydraulique de la conduction électronique dans un milieu solide.

**Remerciements.** L'auteur est redevable à Bernard Clerjaud (Université Pierre-et-Marie-Curie–Paris-6) et à Martin Devaud (CNRS et Université Denis-Diderot) de leurs lectures soignées du manuscrit.

## Appendice A. Le transport non homotherme

En section 3.1 on a vu qu'un gradient électrochimique peut causer un écoulement d'électrons, et un gradient de température un écoulement de chaleur. Ce dernier est exprimé par la loi de Fourier  $T\mathbf{j}_S = \kappa\nabla(-T)$  où  $\kappa$  est la conductivité thermique. Cette loi s'applique en l'absence d'un courant d'électrons. Sinon on observe un écoulement supplémentaire de chaleur qui est pris en compte en ajoutant au terme de Fourier une contribution proportionnelle à  $\mathbf{j}_N$ ,

$$\mathbf{J}_S = \frac{\kappa}{T} \nabla(-T) + s^{**} \mathbf{j}_N. \quad (\text{A.1})$$

Dans (A.1) on écrit  $\mathbf{J}_S$  au lieu de  $\mathbf{j}_S$  parce que la chaleur est transportée à la fois par le gaz électronique et par le réseau atomique, comme il est expliqué en section 3.5. De fait, dans un mauvais conducteur électrique la conductivité thermique  $\kappa$  est surtout due au réseau [4, 5]. Le sens de  $s^{**}$  est que chaque électron porte une entropie  $s^{**}$  (une chaleur  $Ts^{**}$ ) et cela s'ajoute au transport d'entropie (de chaleur) en l'absence de transport d'électrons. William Thomson (Lord Kelvin) voyait en  $Ts^{**}$  une 'chaleur spécifique de l'électricité' [38] et c'est cette vue qui guidait le calcul de Drude de  $s^{**}$  [19, 39]. Intuitivement, on attend que  $s^{**}$  soit l'entropie par électron  $s = S/N$  donnée par  $-(\partial a/\partial T)_n$ . Cette idée intuitive ne tient pas compte d'une possible corrélation entre transport d'entropie et transport de particules. Puisque l'entropie est une grandeur moins familière que l'énergie, rappelons la corrélation existant entre les transports d'énergie et de particules dans un cas très simple. Dans l'émission dite thermionique d'une diode à vide, un écoulement  $\mathbf{j}_N$  d'électrons émis par la cathode à la température  $T$  devrait intuitivement entraîner un écoulement  $\mathbf{j}_U = u\mathbf{j}_N$  d'énergie interne, où  $u = 3kT/2$  est l'énergie par particule du gaz électronique, pris idéal, dans le vide. L'écoulement réellement calculé est  $u^{**}\mathbf{j}_N$  où  $u^{**}$  vaut  $2kT$  [40]. Le fait que  $u^{**} \neq u$  vient de ce que l'écoulement d'énergie est proportionnel à  $\langle E_k v(E_k) \rangle$ , où  $v(E_k)$  vaut  $(2E_k/m_0)^{1/2}$  et  $\langle \rangle$  désigne la moyenne sur la distribution des vitesses de Maxwell et Boltzmann, tandis que l'écoulement particulaire est proportionnel à  $\langle v(E_k) \rangle$ . La différence  $u^* \equiv u^{**} - u$ ,

$$u^* = \frac{\langle E_k v(E_k) \rangle}{\langle v(E_k) \rangle} - \langle E_k \rangle = \frac{\langle (E_k - \langle E_k \rangle)(v(E_k) - \langle v(E_k) \rangle) \rangle}{\langle v(E_k) \rangle}, \quad (\text{A.2})$$

implique la covariance entre énergie et vitesse, qui est le numérateur du dernier terme. Dans (A.2),  $E_k - \langle E_k \rangle$  et  $v(E_k) - \langle v(E_k) \rangle$  sont les écarts à la moyenne et on moyenne leur produit. Si le résultat est nul, le produit n'a pas de signe préférentiel : les deux écarts sont non corrélés, ou statistiquement indépendants en ce sens qu'il n'y a pas de relation affine entre eux. Dans le cas présent,  $u^* = kT/2 > 0$  indique une corrélation positive entre les écarts d'énergie et de vitesse : des électrons de plus grande énergie sont transportés à plus grande vitesse. De manière analogue  $s^{**} \equiv s + s^*$  diffère de l'entropie par électron  $s$ . En spécialisant la relation  $T\mathbf{j}_S = \mathbf{j}_U - g\mathbf{j}_N$  (section 3.5) à un écoulement homotherme, on obtient  $Ts^{**} = u^{**} - g$  d'où il suit que  $Ts^* = u^* - n(\partial a/\partial n)_T$  d'après la relation (3). Tandis que  $s = -(\partial a/\partial T)_n$  est une grandeur d'équilibre thermodynamique du gaz,  $s^*$ , tout comme  $u^*$ , est une grandeur de transport et non d'équilibre.

Cela est confirmé par le calcul explicite de  $s^*$  dans un modèle microscopique [28, 29, 41] qui montre que  $s^*$  dépend de taux de relaxation, qui sont étrangers à la thermodynamique d'équilibre. Dans le gaz des électrons issus de l'émission thermionique,  $n(\partial a/\partial n)_T = kT$  de sorte que l'entropie de transport  $s^* = -k/2$  n'est pas nulle.

Le transport des électrons est principalement dû au gradient électrochimique mais il peut aussi être dû à un gradient de la température et on parle alors d'un courant de Seebeck. La réponse aux deux gradients est écrite comme une superposition d'effets,

$$\mathbf{j}_N = n\mu[\nabla(-\tilde{g}) + s'\nabla(-T)], \quad (\text{A.3})$$

où  $s'$  a la dimension d'une entropie. La réponse mixte à deux gradients n'étant pas le thème principal de cet article, on ne fera qu'esquisser son traitement thermodynamique hors d'équilibre d'après [28–30, 42, 43]. La production locale d'entropie  $\dot{\Sigma}$ , par unité de temps et de volume, a été obtenue en section 3.5. Il faut que  $\dot{\Sigma}$  soit positive pour qu'un processus de transport ait lieu spontanément. Etant donné les réponses (A.1) et (A.3), la positivité de

$$\dot{\Sigma} = \mu \frac{n}{T} [\nabla(-\tilde{g}) + s'\nabla(-T)] \cdot [\nabla(-\tilde{g}) + s^{**}\nabla(-T)] + \kappa \left( \frac{\nabla T}{T} \right)^2 \quad (\text{A.4})$$

est assurée si  $\mu > 0$ ,  $\kappa > 0$  et  $s' = s^{**}$ . La positivité de  $\mu$  et de  $\kappa$  se comprend facilement à partir des réponses simples, non couplées, que sont  $\mathbf{j}_N = \mu n \nabla(-\tilde{g})$  et  $\mathbf{j}_Q = \kappa \nabla(-T)$ . L'identité de  $s'$  et  $s^{**}$  est plus subtile et est connue comme une relation de réciprocité entre deux phénomènes de transport, à savoir le transport de chaleur sans  $\nabla T$  et le transport de particules sans  $\nabla \tilde{g}$  [28, 44]. Cette identité ne peut être justifiée de manière satisfaisante en thermodynamique d'équilibre comme le croyait originellement Thomson :  $Ts^{**}$  n'a pas le statut d'une chaleur spécifique de l'électricité parce qu'il est impossible d'exprimer  $Ts^{**}$  à partir des fonctions thermodynamiques de l'état du gaz d'électrons.

Ecrivons  $s'$  comme  $s + s^*$  et transformons l'expression (A.3) au moyen de la relation de Gibbs et Duhem<sup>7</sup>  $\nabla g + s\nabla T = n^{-1}\nabla p$ , où  $p = n^2(\partial a/\partial n)_T$  est la pression du gaz. Alors,

$$\mathbf{j}_N = \mu[\nabla(-p) + n\bar{e}\nabla(-V) + ns^*\nabla(-T)]. \quad (\text{A.5})$$

Ceci peut être récrit comme un équilibre entre forces volumiques dans le gaz d'électrons,

$$\nabla(-p) + n\bar{e}\nabla(-V) + ns^*\nabla(-T) - \frac{1}{\mu}\mathbf{j}_N = 0. \quad (\text{A.6})$$

Un tel équilibre a un sens simple en mécanique des fluides. D'une part, le gradient de pression (changé de signe) pousse le fluide des électrons de conduction vers les lieux de basse pression. D'autre part, il y a une force électrique volumique proportionnelle au champ électrique  $\nabla(-V)$ , une force dite thermophorétique proportionnelle à  $\nabla T$ , et enfin une force volumique de frottement du réseau qui freine les électrons, avec l'inverse de la mobilité dans le rôle du coefficient de frottement visqueux.

---

<sup>7</sup> La relation de Gibbs et Duhem d'un fluide unaire est  $dg + s dT = n^{-1} dp$ . Il s'ensuit que  $\nabla g + s\nabla T = n^{-1}\nabla p$  si l'on suppose qu'une relation thermodynamique entre variables intensives uniformes conserve sa validité si  $g \rightarrow g(\mathbf{r})$  etc, pour des variations en position  $\mathbf{r}$  assez douces. Une condition suffisante de validité est la petitesse d'une longueur caractéristique telle que le libre parcours moyen [45].

L'équilibre (A.6), qui généralise (16) en incluant l'effet d'un gradient de température, met en jeu une pression. Quel sens physique peut avoir une pression du gaz électronique ? Considérons d'abord le gaz non dégénéré présent dans un semi-conducteur. Alors  $p = kTn$  ressemble à ce qu'on appelle la pression osmotique d'une solution aqueuse diluée de NaCl en comprenant  $n$  comme la densité particulière des espèces mobiles,  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ , hébergées dans le solvant (l'eau). Comme on sait [46], cette pression osmotique n'a pas de lien avec la pression habituelle, souvent appelée hydrostatique, qui agit sur un corps plongé dans la solution : un nageur ne ressent pas une force de poussée sensiblement plus grande dans l'eau de mer, où la pression osmotique vaut 25–30 bar, que dans l'eau pure, où c'est  $10^{-6}$  bar en raison des ions  $\text{HO}^-$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$  à la concentration de  $10^{-7}$  mol  $\text{L}^{-1}$  dans les conditions standard<sup>8</sup>. Dans cette comparaison, les électrons de conduction et le réseau semi-conducteur jouent respectivement les rôles des ions hébergés et du solvant hôte. Considéons à présent un métal où le gaz électronique est dégénéré et  $g$  est le potentiel chimique de Sommerfeld. Alors  $p \approx (2E_{\text{F0}}/5)n$  aux températures  $T \ll E_{\text{F0}}/k$ . Comme  $n$  est bien plus grande que dans un semi-conducteur, la pression du gaz électronique est bien plus grande dans un métal. Dans Cu où  $n \approx 10^{29}$   $\text{m}^{-3}$  et  $E_{\text{F0}} \approx 8$  eV,  $p \approx 4 \times 10^5$  bar. Ici encore  $p$  est sans lien avec la pression 'hydrostatique' qu'exerce l'atmosphère sur le réseau qui héberge les électrons de conduction.

Pour finir, le terme de diffusion de Fick peut être obtenu à partir du terme de pression en notant que  $dp = (\partial p/\partial n)_T dn + (\partial p/\partial T)_n dT$ , d'où il suit que  $\nabla p = (D/\mu)\nabla n + (\partial p/\partial T)_n \nabla T$  d'après l'expression (18) de  $D/\mu$ . Ainsi, dans des conditions homothermes la diffusion peut être vue comme étant due au gradient de la 'pression osmotique' des électrons.

## Appendice B. Comment améliorer le calcul de Drude de la mobilité de dérive

L'hypothèse de Drude d'une distribution isotrope des vitesses électroniques après un choc est aisément relaxée en introduisant le *facteur de persistance de la vitesse*, noté  $c$ , égal à la moyenne du cosinus-directeur des vecteurs-vitesse pré- et post-collisionnel, dont les modules sont pris (quasi) identiques. Dans la formule de Drude,  $\tau$  est alors remplacé par le temps de relaxation de la vitesse instantanée  $\mathbf{v}_g$ , à savoir  $\tau_v = \tau/(1-c)$  [14, 48] :

$$\mu = \frac{\tau_v}{m^*}. \quad (\text{B.1})$$

Si le choc a lieu préférentiellement vers l'avant,  $c > 0$  entraîne  $\tau_v > \tau$  et la mobilité est accrue.

On ne connaît aucun milieu, naturel ou artificiel, qui satisfasse l'autre hypothèse de Drude : un taux de relaxation réel dépend toujours de l'état de mouvement instantané du porteur incarné par  $\mathbf{v}_g$  ou, dans le cas isotrope envisagé ici par simplicité, par  $E_k$ . Puisque  $\tau_v$  varie pendant que le porteur est accéléré, le gain moyen de  $m^*\mathbf{v}_g$  dû à la force électrique qui agit entre deux chocs consécutifs n'est pas donné par  $\mathbf{F}\tau_v(E_k)$ . A l'énergie  $E_k$  Shockley [14] a

<sup>8</sup> Afin de mieux distinguer les deux sortes de pression, osmotique et hydrostatique, dans son cours récemment paru [47] Nozières emploie le terme *surpression osmotique*.

calculé que le gain de  $m^*v_g$  est  $F\tau_v(E_k)\{1 - (2/3)[d\ln(1/\tau_v)/d\ln E_k]\}$  de sorte qu'on peut définir une *mobilité à l'énergie*  $E_k$  par

$$\mu(E_k) = \frac{\tau_v(E_k)}{m^*} \left(1 - \frac{2}{3} \left[ \frac{d\ln(1/\tau_v)}{d\ln E_k} \right] \right). \quad (\text{B.2})$$

Dans le cas d'un libre parcours moyen  $\lambda = v_g(E_k)\tau_v(E_k)$  indépendant de l'énergie,  $1/\tau_v(E_k) \propto E_k^{1/2}$ . Alors  $\mu(E_k) = 2\tau_v(E_k)/3m^*$  diffère de l'expression de Drude d'un facteur 2/3, comme cela avait déjà été remarqué en électronique des gaz [49–51].

La mobilité au sens habituel est la moyenne  $\mu = \langle \mu(E_k) \rangle$  sur la distribution des énergies [14, 41, 51, 52]. En statistique non-dégénérée, le calcul de  $\langle \mu(E_k) \rangle$  donne  $(4/3\pi^{1/2})\tau_v(kT)/m^*$  où  $\tau_v(kT) = \lambda/v_g(kT)$ . Dans un gaz dégénéré d'électrons de masse effective  $m^*$ , le calcul de  $\langle \mu(E_k) \rangle$  donne  $\tau_v(E_{F0})/m^*$  où  $\tau_v(E_{F0}) = \lambda/v_g(E_{F0})$ . Ainsi l'expression de Drude (B.1) est valable à un facteur numérique près de l'ordre de l'unité, pourvu que l'on prenne  $\tau_v$  à l'énergie caractéristique du gaz électronique, à savoir  $kT$  ou  $E_{F0}$ .

La mobilité peut être obtenue autrement par sa relation (18) avec la diffusivité  $D$  si on sait que  $D$  est donnée par  $v_g\lambda/3$ . Dans un semi-conducteur,  $D$  est la moyenne  $\langle v_g(E)\lambda(E)/3 \rangle$  qui vaut  $(8kT/\pi m^*)^{1/2}\lambda/3$  si  $\lambda$  est indépendant de l'énergie instantanée  $E$ . Dans un métal, la valeur de  $D$  est prise à l'énergie  $E_{F0}$  puisqu'il n'y a que près de cette énergie qu'un électron peut subir un choc quasi-élastique vers un état final inoccupé.

## Références

- [1] Purcell E M 1963, *Berkeley Physics Course* vol 2: *Electricity and Magnetism* (New York: McGraw-Hill) section 4.3
- [2] Griffiths D J 2013, *Introduction to Electrodynamics* 4th edn (Boston: Pearson) pp 296–301
- [3] Nayfeh M H and Brussel M K 2015, *Electricity and Magnetism* (Mineola, NY: Dover) p 213 and p 232
- [4] Hofmann P 2015, *Solid State Physics: An Introduction* 2nd edn (Weinheim: Wiley-VCH)
- [5] Ibach H and Lüth H 2009, *Solid State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science* 4th edn (Berlin: Springer)
- [6] Toptygin I N 2015, *Electromagnetic Phenomena in Matter: Statistical and Quantum Approaches* (Weinheim: Wiley-VCH) p 59
- [7] Busch G 1989, Early history of the physics and chemistry of semiconductors — from doubts to fact in a hundred years, *Eur. J. Phys.* **10** 254–269
- [8] Hoddeson L, Braun E, Teichmann J and Weart S (editors) 1992, *Out of the Crystal Maze: Chapters from the history of solid state physics* (New York: Oxford University Press)
- [9] Smith R A 1969, *Wave Mechanics of Crystalline Solids* 2nd edn (London: Chapman and Hall)
- [10] Bardeen J 1967, Conduction: metals and semiconductors, in: *Handbook of Physics* 2nd edn, ed E U Condon and H Odishaw (New York: McGraw-Hill) pp 4-72–4-101
- [11] Job G and Herrmann F 2006, Chemical potential — a quantity in search of recognition, *Eur. J. Phys.* **27** 353–371
- [12] Herring C and Nichols M H 1949, Thermionic emission, *Rev. Mod. Phys.* **21** 185–270  
Nottingham W B 1956, Thermionic emission, in: *Handbuch der Physik XXI* (Berlin: Springer) pp 1–178
- [13] Honig J M 2007, *Thermodynamics: Principles Characterizing Physical and Chemical Processes* (Amsterdam: Elsevier) chapter 5
- [14] Shockley W 1950, *Electrons and Holes in Semiconductors* (New York: Van Nostrand)
- [15] Sommerfeld A 1956, *Thermodynamics and Statistical Mechanics* (New York: Academic Press) p 269
- [16] Landau L D and Lifshitz E M 1980, *Statistical Physics* (Oxford: Pergamon) section 54
- [17] Wannier G H 1987, *Statistical Physics* (New York: Dover) pp 182, 284 and 298
- [18] Garzón I, De Cock M, Zuza K, van Kampen P and Guisasola J 2014, Probing university students' understanding of electromotive force in electricity, *Am. J. Phys.* **82** 72–79

- [19] Drude P 1900, Zur Elektronentheorie der Metalle. I Teil, *Annalen der Physik* (Leipzig) **306** 566–613
- [20] Jones H and Zener C 1933, A general proof of certain fundamental equations in the theory of metallic conduction, *Proc. Roy. Soc. London A* **144** 101–117
- [21] Mott N F and Jones H 1936, *The Theory of the Properties of Metals and Alloys* (Oxford: Clarendon) pp 92–93 and p 263
- [22] Dugdale J S 2016 *The Electrical Properties of Metals and Alloys* (Mineola, NY: Dover)
- [23] Lorentz H A 1952 *The Theory of Electrons* 2nd edn (New York: Dover) pp 267–274
- [24] Krapivsky P L, Redner S and Ben-Naim E 2010, *A Kinetic View of Statistical Physics* (Cambridge: Cambridge University Press) pp 63–72
- [25] Ridley B K 1999, *Quantum Processes in Semiconductors* 4th edn (Oxford: Clarendon Press) chapter 3
- [26] Bringuier E 2002, On high-field departures from Ohm's local law, *Eur. J. Phys.* **23** 367–370
- [27] Rhoderick E H 1972, Comments on the conduction mechanism in Schottky diodes, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **5** 1920–1929
- Rhoderick E H and Williams R H 1988, *Metal-Semiconductor Contacts* 2nd edn (Oxford: Clarendon Press) pp 90–109
- [28] Balian R 2007 *From Microphysics to Macrophysics* (Berlin: Springer) vol II sections 14.2 and 15.2
- [29] Domenicali C A 1954, Irreversible thermodynamics of thermoelectricity, *Rev. Mod. Phys.* **26** 237–275
- [30] Desloge E A 1968, *Thermal Physics* (New York: Holt, Rinehart and Winston), chapters 32 and 33
- [31] Falk G 1985 Entropy, a resurrection of caloric — a look at the history of thermodynamics *Eur. J. Phys.* **6** 108–115
- [32] Zener C 1937, Internal friction in solids I: Theory of internal friction in reeds, *Phys. Rev.* **52** 230–235
- Zener C 1938, Internal friction in solids II: General theory of thermoelastic internal friction, *Phys. Rev.* **53** 90–100
- [33] Bringuier E 2015, The frictionless damping of a piston in thermodynamics, *Eur. J. Phys.* **36** 055024
- [34] Bringuier E 1998, Use of the Fokker-Planck equation in high-field transport problems, *Am. J. Phys.* **66** 995–1002
- [35] Bringuier E 2013, The Maxwell-Stefan description of binary diffusion, *Eur. J. Phys.* **34** 1103–1126
- [36] van Houten H, Beenakker C W J and van Wees B J 1992, Quantum point contacts, in: *Nanostructured Systems, Semiconductors and Semimetals* **35** (Boston: Academic Press)
- Picciotto R, Stormer H L, Pfeiffer L N, Baldwin K W and West K W 2001, Four-terminal resistance of a ballistic quantum wire, *Nature* **411** 51–54
- Bringuier E 2016, The dissipation in Landauer's ballistic resistor <hal-01423188>
- [37] Bringuier E 2013, The electrical resistance of vacuum, *Eur. J. Phys.* **34** 931–952
- [38] Thomson W 1854, Account of researches in thermo-electricity, *Proc. Roy. Soc. London* **7** 49–58
- [39] Drude P 1902, Zur Elektronentheorie der Metalle. Berichtigung, *Annalen der Physik* (Leipzig) **312** 687–692
- [40] Compton K T and Langmuir I 1930, Electrical discharges in gases, Part I: Survey of fundamental processes, *Rev. Mod. Phys.* **2** 123–242
- [41] Bringuier E 2000, Nonequilibrium statistical mechanics of drifting particles, *Phys. Rev. E* **61** 6351–6358
- [42] Callen H B 1985, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics* 2nd edn (New York: Wiley) section 14.5
- [43] Nakashima K and Takeyama N 1992, Steady-state thermodynamics for crossed transport phenomena of heat and matter, *J. Phys. Soc. Japan* **61** 2754–2762
- [44] Mazur P 1996, Onsager's reciprocal relations and thermodynamics of irreversible processes, in Onsager L 1996 *The Collected Works of Lars Onsager* ed P C Hemmer, H Holden and S K Ratkje (Singapore: World Scientific) pp 61–70
- [45] Kjelstrup S, Bedeaux D, Inzoli I and Simon J-M 2008, Criteria for validity of thermodynamic equations from non-equilibrium molecular dynamics simulations, *Energy* **33** 1185–1196
- [46] Bringuier E 2009, Anatomy of particle diffusion, *Eur. J. Phys.* **30** 1447–1470
- [47] Nozières P 2015, *Thermodynamique statistique et Mouvement brownien* (Paris: Hermann) p 210
- [48] Jakoby B 2009, The relation between relaxation time, mean free path, collision time and drift velocity — pitfalls and a proposal for an approach illustrating the essentials, *Eur. J. Phys.* **30** 1–12
- [49] Townsend J S E 1936, Distributions of energies of electrons, *Phil. Mag.* **22** 145–171
- Townsend J S 1947, *Electrons in Gases* (London: Hutchinson) pp 10–15
- [50] Huxley L G H 1937, Motions of electrons in gases in electric and magnetic fields, *Phil. Mag.* **23** 210–230
- [51] Kennard E H 1938, *Kinetic Theory of Gases* (New York: McGraw-Hill) pp 470–473
- [52] Bringuier E 2005, *Electrocinétique : Transport de l'électricité dans les milieux matériels* ISBN 2-271-06216-0 (Paris: CNRS Editions)