

## Conductivité et supraconductivité\*

X. OUDET

Laboratoire de Magnétisme, CNRS,  
1, place Aristide Briand,  
92195 Meudon Principal Cedex, France

RESUME. Considérant pour les nouveaux supraconducteurs les résultats des études sur la valence du cuivre, les électrons de conduction sont supposés localisés en l'absence de courant électrique traversant le matériau. Localisés, les électrons de conduction, pour quitter leur atome, doivent franchir un gap  $E_g$ . Le nombre de ceux ayant franchi le gap du fait de l'agitation thermique, définit celui des atomes désordonnés. Lorsqu'il y a passage d'un courant, c'est la différence de potentiel qui, par hypothèse, permet aux électrons de conduction de traverser le matériau. Le nombre des atomes désordonnés est supposé rester le même. L'énergie électrique est supposée se dissiper sur les atomes désordonnés. L'expression classique donnant la conductibilité  $\sigma = Ne^2\tau/m$  reste valable. Le calcul de  $\tau$  est fait en fonction de la probabilité  $P$  qu'a un électron de franchir le gap  $E_g$  sachant que l'énergie thermique moyenne dont il dispose est  $U$ . Cette étude conduit à prendre  $\gamma$  proportionnel à  $(1 - P)/P$ . L'étude de la résistivité  $\rho$  en fonction de la température s'obtient en remplaçant dans  $P(E_g, U)$  la variable  $U$  par sa fonction de la température  $U(T)$ . Les résultats expérimentaux sur  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  permettent d'estimer dans ce corps  $E_g = kT_g$  à une valeur de l'ordre de 40K. Cette étude reste valable pour la conductivité des métaux, mais avec un gap extrêmement faible.

Le passage de l'état conducteur métallique à l'état supraconducteur est supposé apparaître pour  $P = 1/2$ . Pour  $U > E_g$ ,  $P/(1 - P)$  varie linéairement avec  $U$ , domaine de résistivité métallique, tandis que pour  $U < E_g$ , il varie exponentiellement avec  $U$ . L'installation de l'état supraconducteur s'accompagne, comme le montre l'expérience, d'un accroissement considérable du gap. Ce fait combiné aux variations exponentielles de  $(1 - P)/P$  explique l'état supraconducteur dans les nouveaux matériaux et également dans les anciens.

---

\* Travail présenté au séminaire de la Fondation Louis de Broglie le 15 février 1988.

*ABSTRACT. In a conducting material the conduction electrons, when there is no current flow, are supposed to have to cross an energy gap to leave their atom. When there is a potential difference, all the electrons participate in the current flow. The collision time  $\tau$  in the expression of the conductivity is found to be proportional to  $(1 - P)/P$ , where  $P$  is the probability for one electron to cross the energy gap. For  $P > 1/2$  the resistivity is found to vary linearly with the temperature. The gap in  $YBa_2Cu_3O_7$  is estimated to be 40 K in the metallic state. From the experimental results in the superconducting state it is very large, between 230 K and 460 K. These large values in comparison to the metallic gap and the exponential variations of  $(1 - P)/P$ , for  $P < 1/2$ , explain the superconducting state in the new superconductors. (An english translation is available on request.)*

## I - INTRODUCTION

En janvier 1986 Bednorz et Müller découvrent dans le système La-Ba-Cu-O au voisinage de 30K une forte chute de résistivité qu'ils reconnaissent comme caractéristique de la supraconductivité [1,2]. Une fois cette découverte confirmée [3 à 6], vers la fin de la même année, la composition  $La_{2-x}Ba_xCuO_4$  où Ba peut être remplacé par Sr et la structure de l'oxyde supraconducteur sont alors précisées [4,5]. Puis une température critique de 93K est découverte dans le système Y-Ba-Cu-O par l'équipe du Professeur Chu le 2 mars 1987 [7]. La composition  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  et la structure du corps supraconducteur sont rapidement précisées [8,9]. Un point important, l'yttrium peut être remplacé par la plupart des éléments de terres rares [10].

Ces deux premiers types d'oxydes font alors l'objet d'un très grand nombre de travaux [2], tandis que d'autres sont orientés vers la recherche de composés à température critique  $T_c$  plus élevée. Ces derniers ont récemment débouché sur la découverte de nouvelles familles d'oxydes supraconducteurs à base d'oxyde de cuivre : plusieurs oxydes de bismuth [11-14] dont l'un d'entre eux présente une chute de résistivité dès 120 K et a pour composition :  $Bi_2Sr_{3-x}Ca_xCu_2O_{8+y}$  [13,14] ; et également plusieurs oxydes de thallium de structure voisine de celles des oxydes au bismuth [15-17]. Celui qui présente la température critique la plus élevée soit 125 K, a pour composition  $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$  [16].

Le formidable effort de recherche qui a rapidement atteint un très grand nombre de laboratoires dans le monde entier est évidemment fondé en partie sur les enjeux économiques immenses ouverts par cette

découverte. Mais les enjeux économiques ne sont pas les seuls aspects qui ont attiré tant de chercheurs dans ce nouveau domaine. Très rapidement, sont apparues des difficultés considérables pour comprendre l'existence de  $T_c$  aussi élevées [18-23] et la possibilité d'appliquer à ces nouveaux matériaux supraconducteurs le modèle conventionnel de Bardeen, Cooper et Schrieffer (B.C.S.) [24] a été mise en question. L'ampleur des difficultés a attiré tout naturellement l'attention d'un grand nombre de chercheurs préoccupés par cette situation. Le test le plus caractéristique de ces difficultés a probablement été l'étude de l'effet isotopique. Le déplacement de la température critique par substitution de l'oxygène  $^{16}\text{O}$  par l'isotope  $^{18}\text{O}$  s'est montré plus faible que prévu [25 à 30]. Avec le cuivre c'est l'absence d'effet isotopique qui a été observé entre les isotopes  $^{63}\text{Cu}$  et  $^{65}\text{Cu}$  [31].

Mais la difficulté la plus importante semble-t-il concerne non seulement la compréhension de la supraconductivité mais également le mécanisme même de la conductivité électrique. En effet, ces oxydes au-dessus de la température critique, présentent une variation linéaire de la résistivité avec la température, variation, qui est caractéristique de la conductivité des métaux. Cette conductivité est à rattacher au troisième électron de valence du cuivre qui est également dans ces oxydes l'électron de conduction, et qui appartient dans le cuivre métallique avant la formation de l'oxyde à la couche 3d. Or un nombre important d'études de la valence du cuivre pour préciser l'état de cet électron dans ces oxydes supraconducteurs tendent à indiquer qu'il est localisé sur son atome et ceci aussi bien au-dessus qu'en-dessous de  $T_c$ .

Les faits d'expérience qui conduisent à cette conclusion sont les suivants : pour les composés  $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ , depuis les travaux de Raveau et de ses collaborateurs [32], nous savons que c'est le remplacement d'une fraction du lanthane, métal essentiellement trivalent, par un métal, tel que  $\text{M}=\text{Ba}$  ou  $\text{Sr}$ , métaux essentiellement bivalents qui rend le composé conducteur de l'électricité. En l'absence de baryum ou de strontium le corps  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , quand il est strictement stœchiométrique, est semiconducteur [33]. Le défaut de valence de Ba ou Sr par rapport à La est compensé par le passage d'une même quantité d'atomes de cuivre de la valence deux à trois. C'est donc le cuivre à la valence trois qui est responsable de la conductivité et de la supraconductivité de ces oxydes. Il en est de même pour les oxydes  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  dont le caractère supraconducteur disparaît au voisinage de  $y = 0,5$ , c'est-à-dire lorsqu'il n'y a plus de cuivre trivalent. Pour  $0 < y < 0,5$  le corps est semiconducteur [34].

Ceci étant, la compréhension la plus courante de la valence conduit à supposer dans ces matériaux la présence d'ions  $\text{Cu}^{3+}$ . Or les études en spectroscopie de la transition  $2p \leftrightarrow 3d$  sur le cuivre, n'ont mis en évidence que la présence d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  [35-44]. De plus, la transition  $1s \leftrightarrow 2p$  sur l'oxygène a été mise en évidence, résultat qui établit la présence d'ions  $\text{O}^{1-}$  [35-37,39,41]. Ces résultats ne signifient pas que l'oxygène est monovalent et le cuivre uniquement bivalent, mais que la valence deux et trois de ces atomes se manifeste par une liaison covalente entre ces deux atomes. Le troisième électron de valence du cuivre qui est un électron  $3d$ , reste sur son atome mais contribue au défaut d'un électron sur la couche  $2p$  de l'oxygène. Il y a donc une différence entre la valence et l'ionité. Nous continuerons à noter l'ionité par un chiffre arabe avec le signe algébrique correspondant, quant à la valence nous la noterons par un chiffre romain, soit pour les ions du cuivre et de l'oxygène qui donnent naissance à cette liaison covalente :  $\text{Cu}_{III}^{2+}$  et  $\text{O}_{II}^{1-}$ .

En fait, la localisation des électrons à partir de la description de la valence peut également être soupçonnée à partir d'autres phénomènes, comme nous l'avons montré il y a déjà quelques temps [45], ce qui nous a permis de rendre compte des résultats en spectroscopie sur l'état électronique du cuivre et de l'oxygène dans les nouveaux supraconducteurs [46].

Finalement cette hypothèse de la localisation des électrons de conduction est également suggérée par notre travail avec Lochak [47] sur le calcul du moment magnétique des métaux et des composés du chrome. Dans ce calcul, chaque électron qui apporte sa contribution au moment magnétique est supposé posséder le même moment magnétique total que s'il appartenait à un atome isolé de type hydrogénoïde, ce qui est bien une propriété d'électron localisé. Le modèle permet de rendre compte du moment magnétique du fer, du cobalt, et du nickel, métaux pour lesquels les électrons concernés appartiennent à la couche  $3d$ . Par ce travail, nous avons donc une autre indication de la localisation des électrons de conduction.

Maintenant la conclusion sur la localisation des électrons de conduction du cuivre dans les oxydes supraconducteurs reste encore un sujet de discussion [40-44,48]. Une difficulté pour y adhérer est probablement le modèle d'électrons libres pour rendre compte de la conductibilité. Proposé au début du siècle par Drude [49], il a résisté à des difficultés notoires, comme la chute de la chaleur spécifique des solides et donc des métaux en particulier, lorsque la température absolue tend vers zéro [50].

Par ailleurs, malgré d'autres difficultés mal résolues, comme l'absence de conductivité électrique de type métallique dans NiO [51,52], le modèle d'électrons libres ne semble pas devoir être modifié sensiblement. Certes une certaine localisation des électrons de conduction a déjà été utilisée en particulier pour les structures désordonnées par Mott [53,54] et Anderson [55] et longuement discutée par Lee et Ramakrishnan [56], cependant une telle possibilité n'a pas conduit jusqu'ici à soupçonner une propriété générale.

Nous sommes donc devant des résultats apparemment contradictoires : d'une part des études en spectroscopie laissent supposer que les électrons de conduction sont localisés, mais d'autre part puisque les matériaux concernés laissent passer le courant électrique, nous sommes conduits à supposer que les électrons de conduction sont libres de se déplacer.

En fait, supposer que les électrons de conduction sont localisés, c'est supposer en même temps que ceux-ci peuvent être excités thermiquement. Or si l'énergie thermique nécessaire pour exciter les électrons de conduction est faible, à des températures relativement basses, ceux-ci seront déjà presque tous excités. C'est ce que nous montrera cette étude, d'où il résulte que le modèle d'électron libre malgré ses difficultés donne pour un nombre important de corps une image relativement bonne des électrons de conduction.

Par ailleurs, si nous constatons que des électrons de conduction sont libres de circuler dans un matériau conducteur ce résultat concerne l'époque pendant laquelle le courant passe. Lorsque nous supprimons la cause qui permet à un courant de traverser le matériau conducteur rien ne nous prouve que les électrons de conduction soient libres de se déplacer. Les résultats sur la valence du cuivre dans les nouveaux supraconducteurs nous indiquent qu'ils ne le sont pas. Nous sommes donc conduits à l'hypothèse que, lorsqu'il y a courant électrique au sein du matériau c'est une cause extérieure qui permet aux électrons de conduction de se déplacer sur de grandes distances par rapport à l'échelle atomique.

C'est donc la nécessité d'expliquer la conductibilité électrique sur la base de l'hypothèse de la localisation des électrons de conduction en l'absence de courant que pose aujourd'hui l'étude des nouveaux supraconducteurs. Nécessité qui apparaît pour la première fois de manière aussi nette grâce aux propriétés de valence du cuivre. Le but de cette

étude est de proposer une solution à ce problème, solution qui se trouve offrir en même temps une interprétation simple de la supraconductivité.

Dans la recherche de cette solution le point probablement le plus important concerne les aspects statistiques. Si l'interprétation de la conductivité repose sur des électrons de conduction localisés, nous ne pouvons plus utiliser la statistique de Fermi-Dirac qui est basée sur l'hypothèse de l'électron libre. Nous utiliserons la distribution statistique de l'énergie thermique d'un système de particules dont nous avons récemment publié l'étude et qui ne fait aucune hypothèse quant aux propriétés quantiques susceptibles de modifier les propriétés statistiques du système étudié [57].

L'intérêt de cette distribution est qu'elle est basée sur la quantité d'énergie thermique que se partagent les particules du système. Pour mettre en lumière l'importance de cet aspect des phénomènes considérons par exemple une certaine masse d'oxyde de cuivre pur  $\text{CuO}$ . A une température donnée, par définition même de la température, les atomes de cuivre et d'oxygène sont à la même température. A cette température la masse considérée de  $\text{CuO}$  a reçu une quantité d'énergie thermique, ou chaleur, bien définie. Elle peut être calculée à partir de la courbe de chaleur spécifique. Par contre, il n'y a aucune raison pour que les atomes de cuivre et d'oxygène se partagent cette quantité de manière égale.

Pour les mêmes raisons dans des composés différents considérés à une même température un même ion du cuivre par exemple  $\text{Cu}^{2+}$  n'a pas de raison d'avoir reçu la même énergie thermique. Par suite, l'énergie que peut utiliser l'électron de conduction pour quitter son ion a peu de chance d'être la même d'un composé à l'autre. La nécessité d'introduire dans les études statistiques ces différences concernant l'énergie thermique utilisable par les particules du système étudié n'a pas encore été semblait-elle remarquée jusqu'ici. C'est cette nécessité qui nous a conduit à introduire dans l'étude de la répartition de l'énergie thermique, entre les particules d'un système, la valeur moyenne  $U$  de cette énergie. Cette valeur moyenne de l'énergie devient ainsi la variable qui remplace la température. La probabilité  $P$  pour un électron de franchir une barrière de potentiel, ou gap, est donc une fonction de cette énergie moyenne  $U$ . Il apparaît ainsi clairement que  $P$  prend des valeurs différentes pour des énergies  $U$  différentes, la température  $T$  restant la même. C'est cette fonction  $P$  qui nous donnera la clef du calcul à la fois de la résistivité et de sa variation importante conduisant à l'état supraconducteur. En

paramagnétisme l'utilisation de la variable  $U$  nous a déjà conduit à des résultats intéressants [58].

Cette étude se poursuivra ainsi : au paragraphe 2 l'étude de la dissipation de l'énergie électrique par chocs mous des électrons de conduction sur les atomes désordonnés nous montrera que l'expression classique de la conductibilité reste valable. Au paragraphe 3 le calcul du temps de collision en fonction de  $P$  nous donnera la résistivité en fonction de  $U$ . La résistivité en fonction de  $T$  est alors obtenue en introduisant les variations de  $U$  avec  $T$ . Au paragraphe 4 la comparaison aux résultats obtenus avec les nouveaux supraconducteurs nous permettra d'apprécier le rôle de  $U$  comme variable statistique par rapport à celui de  $T$ . Cette comparaison nous permettra une évaluation du gap. Au paragraphe 5 la variation exponentielle de  $P$  pour  $U < E_g$  en même temps qu'un accroissement du gap consécutif à l'ordre qui prend naissance au voisinage de  $T_c$  nous donnera une explication simple de la supraconductivité. Au paragraphe 6 nous tirerons les conclusions de cette étude.

## 2 - LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

Considérons un corps supraconducteur à une époque où il n'est pas traversé par un courant électrique, sa température étant supérieure à sa température critique. Il est donc dans un état métallique. Nous supposons que les électrons de conduction sont localisés, nous entendons pas là que lorsqu'ils ne sont pas excités, chaque électron est plus lié à un atome qu'à un autre. Ceci étant, du fait de l'agitation thermique, ils peuvent être excités. Pour les oxydes supraconducteurs considérés, il y a un électron de conduction par atome de cuivre, l'excitation thermique transforme des ions  $\text{Cu}^{2+}$  en  $\text{Cu}^{3+}$ . Chaque électron de conduction qui a quitté son atome traverse alors une partie du matériau jusqu'à ce qu'il soit absorbé par un ion  $\text{Cu}^{3+}$ . Pour une température donnée, le nombre des atomes ou des ions qui ont perdu leur électron de conduction est bien défini. Soit  $P$  la probabilité pour qu'un électron de conduction quitte son atome, pour  $N$  atomes, ce nombre est  $NP$ . Par ailleurs, comme nous l'avons indiqué dans l'introduction l'électron de conduction est en même temps l'électron de valence or cet électron de valence lorsqu'il est sur son atome forme une liaison covalente avec un atome d'oxygène. Par suite, une fois cet électron parti, l'ion  $\text{Cu}^{3+}$  qui reste a une position spatiale moins bien définie que celle des autres ions qui ont gardé leur électron de liaison. Nous avons ainsi deux types d'ions :  $\text{Cu}^{3+}$  désordonnés et  $\text{Cu}^{2+}$  ordonnés.

Considérons maintenant le matériau lorsqu'il est traversé par un courant électrique. Nous supposons que l'ensemble des électrons de conduction se met en mouvement. Pour éclairer cette hypothèse il est intéressant de souligner qu'il suffit qu'un petit nombre d'électrons de conduction entrent en mouvement dans une région du matériau pour que l'ensemble des autres électrons de conduction entrent en mouvement. En effet, dès lors que dans une région du matériau un certain nombre d'électrons de conduction se sont déplacés dans une même direction, il apparaît dans cette région une charge électrique très supérieure à celle qui retient un électron de conduction à son atome. Il y a un déséquilibre de charge. De ce fait, les électrons de conduction, situés à proximité dans la direction opposée au mouvement et jusqu'ici localisés, entrent à leur tour en mouvement dans le sens du courant. Le déséquilibre de charge se propage. Il s'installe alors un régime permanent, dont il nous faut étudier les pertes d'énergie électrique en fonction de la température pour décrire la conductibilité électrique en fonction de la température.

Pour étudier le régime permanent, nous supposons que l'existence d'un courant électrique ne modifie pas sensiblement l'ordre entre les atomes ou les ions. Les nombres de ceux qui sont ordonnés et désordonnés restent les mêmes qu'en l'absence de courant. Nous supposons de plus que les ions désordonnés sont les obstacles sur lesquels les électrons de conduction perdent leur énergie électrique. Remarquons qu'en supposant ainsi les pertes d'énergie électrique liées au désordre atomique nous supposons simultanément qu'en l'absence de désordre le conducteur devient supraconducteur. Notons que cette hypothèse est également celle proposée par Surdin [59] pour expliquer l'état supraconducteur.

Revenons maintenant sur les pertes d'énergie électrique. Lorsqu'un électron perd son énergie électrique sur un ion en position spatiale désordonnée, nous dirons qu'il y a "choc mou". Soit  $\tau$  le temps moyen qui sépare deux chocs mous successifs, pendant la durée  $\tau$  l'électron reçoit à nouveau de l'énergie électrique du fait du champ électrique qui règne au sein du matériau. Nous retrouvons ainsi l'analyse classique qui conduit au calcul de la conductibilité  $\sigma$ , si ce n'est que la notion de choc mou bien que sous-jacente à celle du temps de relaxation dans le modèle d'électrons libres [60] est rarement mise en relief dans les exposés modernes. Nous l'avons trouvé clairement exprimée dans les travaux de Surdin [59,61-62] et Bernamont [63-64]. Soit alors  $N$  le nombre des électrons de conduction par unité de volume,  $e$  la charge de l'électron et

$m$  sa masse, nous avons :

$$\sigma = Ne^2\tau/m \quad (1)$$

Au paragraphe suivant nous étudierons quantitativement l'influence de la température sur  $\sigma$  ou plus précisément sur son inverse la résistivité  $\rho$ . Auparavant, il est intéressant de discuter les expériences d'effet tunnel qui à notre sens corroborent l'hypothèse de la localisation des électrons de conduction en l'absence de courant. Dans ces expériences, deux couches métalliques sont séparées par une mince épaisseur (de 10 à 20 Å) d'oxyde isolant [65]. Si les deux couches sont des conducteurs normaux un courant électrique passe au travers de la couche isolante lorsqu'une tension  $V$  est appliquée. La relation courant-tension est de type ohmique dès les plus bas voltages. Maintenant si l'un des conducteurs devient supraconducteur tant que la tension reste inférieure à une valeur  $V_g$ , il ne passe pratiquement aucun courant. Lorsque la tension traverse la valeur  $V_g$ , il apparaît alors un courant.

C'est ce type d'expérience qui permet la mesure du gap dans les supraconducteurs par la relation  $E_g = eV_g$ , où  $e$  est la charge de l'électron. Ce résultat s'interprète bien avec l'hypothèse d'électrons de conduction pratiquement tous localisés dans l'état supraconducteur. Lorsque le produit  $eV$  est inférieur à  $eV_g$ , les électrons de conduction ne peuvent pas être ionisés, il faut  $V > V_g$  pour que les électrons de conduction puissent entrer en mouvement. Ce résultat nous indique donc bien que c'est la tension électrique qui rend les électrons libres de circuler. Maintenant lorsque aucune des deux couches métalliques ne devient supraconductrice, même aux températures les plus basses, cela vient du gap qui est très faible. Par suite, il y a toujours un nombre suffisant d'électrons de conduction excités et le courant peut prendre place dans le matériau même avec  $V < V_g$ . En fait, nous verrons que lorsqu'un matériau devient supraconducteur il y a un fort accroissement du gap qui entraîne une très forte localisation des électrons de conduction en l'absence de courant. C'est donc à l'existence de gap élevés dans les supraconducteurs et de gap faible dans les conducteurs métalliques qu'il faut attribuer la différence de comportement de ces matériaux dans les expériences d'effet tunnel. Voyons maintenant comment dans ce cadre d'hypothèses, il est possible d'exprimer la variation quantitative de la résistivité avec la température.

### 3 - LA RESISTIVITE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

Dans l'expression de la conductibilité le seul terme qui dépend de la température est le temps de collision  $\tau$  qui sépare deux chocs mous successifs. Le calcul de la variation de la résistivité électrique en fonction de la température est donc ramené à celui de  $\tau(T)$ . Par hypothèse l'absorption de l'énergie électrique est proportionnelle au nombre des ions désordonnés, soit  $NP$ . C'est un terme résistant, donc  $\tau$  est inversement proportionnel à  $NP$ . Par ailleurs, le temps de collision est proportionnel au nombre des ions ordonnés, soit  $N(1 - P)$ . Appelons  $\tau_a$  la valeur de  $\tau$  lorsque  $P = 1/2$ . Il vient :

$$\tau = \tau_a(1 - P)/P \quad (2)$$

ce qui conduit pour la conductibilité à :

$$\sigma = \sigma_a(1 - P)/P \quad \text{avec} \quad \sigma_a = Ne^2\tau_a/m \quad (3)$$

et pour la résistivité à :

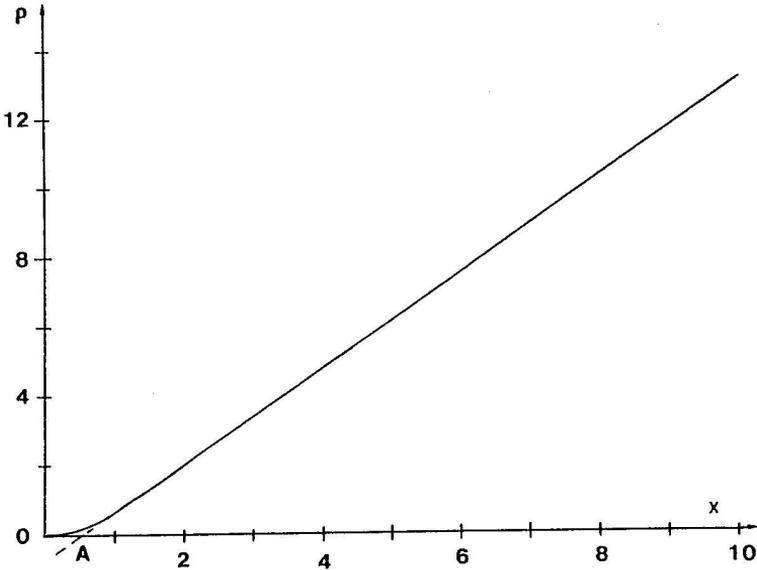
$$\rho = \rho_a P/(1 - P) \quad \text{avec} \quad \rho_a = m/Ne^2\tau_a \quad (4)$$

Considérons pour  $P$  en première analyse une loi exponentielle, avec un gap métallique  $E_g = kT_g$ , nous pouvons écrire  $P = \exp -T_g/T$ . A haute température, avec un développement limité, il vient au premier ordre en  $T_g/T$  :  $\rho = \rho_a T/T_g$ . Cette première approche donne l'explication qualitative de la variation linéaire de  $\rho$  avec  $T$ . Nous souhaitons maintenant proposer une expression plus complète de  $P$  qui nous permettra l'interprétation quantitative.

Comme nous l'avons souligné dans l'introduction, les électrons de conduction étant localisés nous ne pouvons pas utiliser le modèle statistique de Fermi-Dirac. Considérons alors l'énergie thermique moyenne  $U$  qui peut être utilisée par un électron de conduction pour franchir la barrière d'énergie  $E_g$ . La probabilité  $P$  est fonction de  $E_g$  et de  $U$ , nous avons déjà dans un autre travail effectué cette détermination [57], et trouvé l'expression :

$$P = \frac{1}{A} \ln \left[ 1 + \exp -\alpha \left( \frac{E_g}{U} - 1 \right) \right] \quad (5)$$

avec  $A = 1,7054$  et  $\alpha = 1,5049$ .



**Figure 1.** La variation de  $\rho = \rho_a P / (1 - P)$  en fonction de  $x = U / E_g$ , et avec  $\rho_a$  comme unité de résistivité.

La variation de  $\rho$  en fonction de  $U$  est donnée figure 1. Voyons maintenant comment exprimer  $U$  en fonction de  $T$ . D'après la loi de Dulong et Petit, nous savons que pour les atomes d'un solide à une température suffisamment élevée  $U$  est une fonction linéaire de  $T$ . Aussi lorsque  $\rho$  est linéaire avec  $T$  nous supposons qu'avec une bonne approximation, cela signifie que  $U$  est également linéaire avec  $T$ . Ce que nous exprimerons par la relation :

$$U = k[T - T_h + \epsilon(T)] \tag{6}$$

Cette expression n'est utilisable que pour des températures suffisamment élevées. Nous en précisons plus loin les conditions de validité. La température  $T_h$  est un terme correctif. Il prend en compte pour les températures élevées le fait qu'à basse température  $U$  est beaucoup plus faible que  $kT$ . Cette contribution est par suite négative.  $T_h$  peut éventuellement inclure une chaleur latente de transformation qui apporte une contribution positive opposée à la contribution précédente. Le terme  $\epsilon(T)$  tend vers zero avec  $T^{-1}$ , il exprime que la loi de Dulong et Petit est

une loi asymptotique. Nous avons pris  $U$  proportionnel à  $k$  au lieu de  $3k$  comme dans la loi de Dulong et Petit, car l'énergie utilisée ne concerne qu'une direction, celle dans laquelle les électrons quittent leur atome. La figure 1 montre que  $P/(1 - P)$  est linéaire avec  $x = U/E_g$  pour  $x > 1$  donc avec  $U$ . La résistivité varie donc linéairement avec  $T$  dès que  $T$  est suffisamment grand devant  $T_h$ .

Enfin entre l'échelle des  $x$  et celle des  $T$ , lorsque  $x$  varie linéairement avec  $T$ , en posant  $E_g = kT_g$  et en négligeant  $\epsilon(T)$  dans la relation (6), nous pouvons écrire :

$$T = xT_g + T_h \quad (7)$$

Ainsi dans la zone de température élevée  $T_h$  représente le décalage en température de l'échelle des  $x$  exprimé en température par rapport à celle des  $T$ .

#### 4 - COMPARAISON A L'EXPERIENCE

Les oxydes supraconducteurs, tel que  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2,2}\text{Ca}_{0,8}\text{Cu}_2\text{O}_8$  ou  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  cristallisent avec des mailles différentes, mais qui possèdent des caractéristiques communes, qui pour leurs propriétés électriques, leur confèrent une grande ressemblance. Leurs mailles sont orthorombiques ou tétragonales, tableau I. Les paramètres  $a$  et  $b$  du composé au bismuth correspondent aux diagonales du quadrilatère  $a$ ,  $b$  du composé à l'yttrium. Sous cet angle, il n'y a donc pas de différence importante dans les plans  $ab$ . Il n'en est pas de même par contre dans la direction  $c$  où les paramètres sont très différents. On peut décrire le composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  comme une succession de plans de  $\text{BaO}/\text{CuO}_2/\text{Y}/\text{CuO}_2/\text{BaO}/\text{CuO}$ . Pour les composés au bismuth et au thallium les plans sont plus nombreux mais l'on retrouve les plans  $\text{CuO}_2$  qui jouent un rôle important dans la conductibilité électrique. La résistivité dans les plans  $ab$  est du même ordre de grandeur pour ces différents composés. Pour  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  la résistivité dans la direction  $c$ , c'est-à-dire perpendiculairement aux différents plans, est de l'ordre de 50 à 300 fois plus élevée que dans les plans  $ab$  [67-73]. Pour  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2,2}\text{Ca}_{0,8}\text{Cu}_2\text{O}_8$  [74] ce rapport est de l'ordre de  $10^5$ .

Tableau I - Paramètres cristallins en Ångström et température critique en degré Kelvin de trois composés supraconducteurs.

Corps	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>T<sub>c</sub></i>	RÇf.
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub> 5K	3,8128	3,88056	11,6303	90	9
Bi <sub>2</sub> Sr <sub>3-x</sub> Ca <sub>x</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>8+y</sub>	5,399	5,414	30,904	90	13
Tl <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	3,8550	<i>b = a</i>	29,318	110	66

Ces caractéristiques montrent que les électrons de conduction se déplacent principalement dans les plans *ab*. Aussi nous étudierons les propriétés électriques de ces corps uniquement le long de ces plans. Nous utiliserons avant tout les résultats obtenus sur monocristaux. Il faut savoir que ces mesures réalisées sur des échantillons très petits, qui possèdent de plus une très forte anisotropie, restent difficiles [74]. Par ailleurs, les propriétés électriques sont extrêmement sensibles à la composition chimique. Par exemple YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> a une composition en oxygène qui varie fortement avec le traitement thermique, ce qui entraîne des variations importantes de résistivité d'un échantillon à l'autre [70]. Pour ces différentes raisons, nous avons considéré que la valeur  $\rho$  mesurée comprend un terme additionnel  $\rho_{ad}$ .

$$\rho = \rho_a P / (1 - P) + \rho_{ad} \tag{8}$$

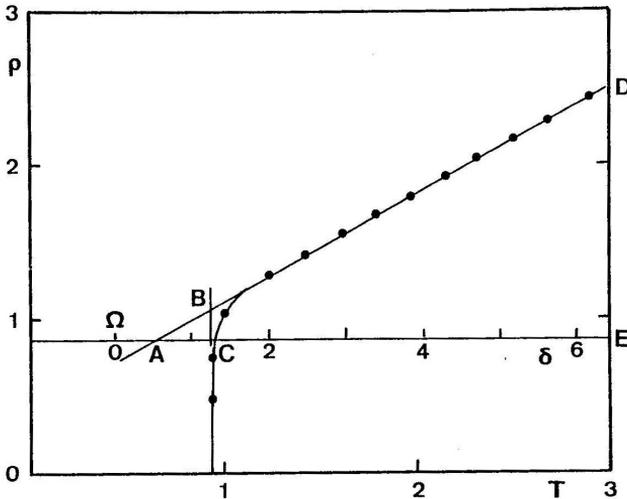
Dans cette expression il importe de montrer d'une part que la variation de  $(\rho - \rho_{ad})$  est bien proportionnelle à  $P/(1 - P)$ , d'autre part le rôle de l'énergie thermique *U* par rapport à la température absolue. Dans ce but nous allons tenter de déterminer les termes  $\rho_{ad}$ ,  $\rho_a$ ,  $E_g$  et  $T_h$ .

4-1- La résistivité additionnelle

Pour déterminer  $\rho_{ad}$  remarquons que pour  $x = U/E_g \geq 1$ , la fonction  $\rho = \rho_a P / (1 - P)$  est voisine d'une droite qui avec une bonne approximation peut s'écrire :

$$\rho = \rho_a (1,384x - 0,783) \tag{9}$$

Pour  $x \geq 2$  l'erreur sur  $\rho$  calculée à l'aide de cette relation est inférieure ou voisine de 1%. Cette droite coupe l'axe des  $x$  au point  $A$  pour  $x = 0,566$  (figure 1). Cette propriété permet de déterminer  $\rho_{ad}$ . Pour soustraire  $\rho_{ad}$  il faut tracer une droite  $\delta$  parallèle à l'axe des températures, telle que la droite  $\rho(T)$  coupe  $\delta$  en un point  $A$  pour lequel  $x = 0,566$ . (Figure 2). Par ailleurs, pour  $T = T_h$  la relation (7) donne  $x = 0$ , soit  $\Omega_0$ , le point correspondant sur  $\delta$ . Ce point  $\Omega_0$  représente, pour les températures élevées pour lesquelles la relation (7) est utilisable, l'origine des  $x$ . Pour déterminer la position de  $\delta$  et par suite la position de  $A$  sur  $\delta$ , il nous faut déterminer  $T_g$  et  $T_h$ .



**Figure 2.** La résistivité pour  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  dans les plans  $ab$  d'après le travail de Ghorayeb et al [73]. Unités :  $\rho$  en  $10^{-4} \Omega \text{ cm}$ ,  $T$  en 100 K. La position de  $\delta$  correspond à  $T_g = 40$  K et  $T_h = 43$  K. Les unités sur  $\delta$  sont celles de  $x = T/T_g$ . Les autres notations sont expliquées dans le texte.

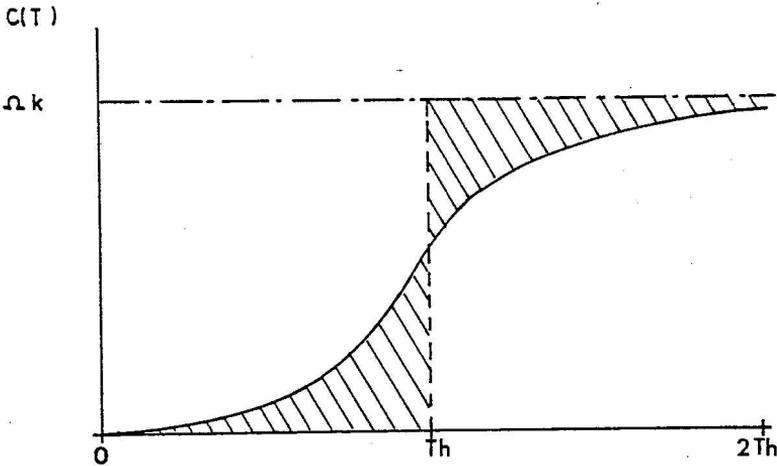
#### 4-2- Le décalage en température $T_h$

Pour déterminer  $T_h$  considérons la courbe de chaleur spécifique  $C$  (figure 3). D'après la loi de Dulong et Petit et en vue d'utiliser la relation

(6) nous pouvons poser :

$$\int_0^{T_h} C dT = \int_{T_h}^{\infty} (3k - C) dT \tag{10}$$

Dans cette expression pour un atome dans un solide,  $C$  tend vers  $3k$ , mais cette valeur correspond aux trois directions de l'espace. En fait comme nous l'avons souligné, l'énergie  $U$  est celle qui peut être utilisée dans une direction de l'espace. La chaleur spécifique moyenne utilisable par les électrons de conduction tend donc vers  $k$  au lieu de  $3k$ , nous devons donc dans l'expression (10) remplacer  $3k$  par  $k$ . Considérons alors la courbe de la figure 3, les intégrales de la relation (10) sont représentées par les aires hachurées, elles sont égales. En fait nous supposons que, dans une bonne approximation, il est raisonnable de considérer  $U$  proportionnel à  $T$  pour  $T \geq 2T_h$ .



**Figure 3.** La courbe de chaleur spécifique d'un atome dans un solide. Dans le cas de la loi de Dulong et Petit  $\Omega = 3$ , pour une direction de l'espace  $\Omega = 1$ . Les aires hachurées correspondent aux deux membres de l'équation (10), qui définit  $T_h$ . Ils sont égaux et le sont pratiquement pour  $T = 2T_h$ .

Revenons maintenant à la variation de  $\rho$ . Pour  $T > T_c$  nous avons  $\rho$  proportionnel à  $T$ . Nous aurons la borne supérieure  $T_s$  de  $T_h$  en supposant que  $U$  commence à être linéaire avec  $T$  pour  $T = T_c$ . Il vient donc  $T_h \leq T_c/2$ .

A l'opposé l'étude de la chaleur spécifique permet de proposer une borne inférieure  $T_i$  pour  $T_h$ . Dans ce but, admettons qu'à basse température ce soient avant tout les atomes de cuivre qui emmagasinent l'énergie thermique. Pour pouvoir supposer que l'énergie utilisable  $U$  par les électrons de conduction est de l'ordre de  $k(T - T_h)$  relation (6), il faut que chaque atome de cuivre ait au moins une chaleur spécifique  $k$ . Pour le composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , cela correspond pour une molécule gramme à un minimum de chaleur spécifique de  $25 \text{ jK}^{-1}$  qui est observé pour  $T = 36k$  [75-77]. En supposant toujours la linéarité de  $U$  avec  $T$  pour  $T \geq 2T_h$  cette valeur de  $T$  correspond à deux fois le minimum  $T_i$  possible de  $T_h$ , soit  $T_i = 18\text{K}$ . Compte tenu de la chaleur spécifique des autres atomes  $T_h$  est certainement supérieur à cette valeur. Finalement, nous avons :

$$T_i \leq T_h \leq T_c/2 = T_s \quad (11)$$

Cet encadrement de  $T_h$  est important pour apprécier la comparaison à l'expérience.

#### 4-3- L'évaluation du gap

Pour évaluer le gap il suffit de déterminer la valeur de  $x$  pour une valeur de  $T$ , puisque  $xT_g = T - T_h$ . En fait nous ne connaissons pas  $T_h$  avec précision et nous ne possédons aucune information sur  $\rho_{ad}$ , il n'est donc pas possible d'évaluer  $T_g$  avec précision. La méthode consiste alors à faire un choix vraisemblable pour la valeur de  $x$  à la température critique.

Dans ce but, considérons le saut de chaleur spécifique dans le voisinage de  $T_c$ . Pour  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , il est de l'ordre de 2 à 3 J [76-77]. Ce fait nous indique que l'établissement de l'état supraconducteur est accompagné d'un phénomène d'ordre. Nous pensons que cet ordre est relatif aux liaisons covalentes  $\text{Cu}_{\text{III}} \rightarrow \text{O}_{\text{II}}$ , ce que nous discuterons plus en détail au paragraphe 5. Pour pouvoir choisir  $x$  pour  $T_c$  nous supposons que cet ordre disparaît dès qu'une liaison sur deux est détruite par perte de l'électron de liaison. Il semble en effet peu vraisemblable qu'un ordre entre les liaisons covalentes puisse subsister pour un nombre de liaisons détruites plus élevées. Dans ces conditions, la probabilité est donc  $P = 1/2$  valeur pour laquelle  $x$  est très voisin de 1,246. La relation (7) donne alors :

$$T_c = 1,246T_g + T_h \quad (12)$$

Avec  $P = 1/2$  pour  $T_c$ , la résistivité à cette température est :

$$\rho(T_c) = \rho_a + \rho_{ad} \quad (13)$$

Soit  $T_A$  la valeur de  $T$  au point  $A$  (figure 2). Le choix de la position de la droite  $\delta$  détermine alors  $\rho_a, \rho_{ad}$  et  $T_g$  par la relation :

$$T_c - T_A = (1,246 - 0,566)T_g \quad (14)$$

En fait, ne connaissant pas  $\rho_{ad}$  nous pouvons seulement choisir une position de  $\delta$  telle que la valeur correspondante de  $T_h$  calculée à partir des relations (12) et (14) soit comprise entre les bornes inférieure et supérieure discutées au paragraphe 4-2. Le moyen le plus simple est de choisir une valeur de  $T_h$  entre ces limites puis de calculer  $T_g$  et  $T_c - T_A$ . Dans le tableau 2, nous rapportons, pour  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  les valeurs de  $T_g$  calculées pour les limites inférieure et supérieure de  $T_h$  et pour une valeur intermédiaire. Nous donnons aussi les valeurs correspondantes de  $\rho_a$  et du rapport :

$$R = \frac{\rho(300K) - \rho_{ad}}{\rho_a} = \frac{P(300K)}{1 - P(300K)} \quad (15)$$

Sur la figure 2 nous avons :

$$R = \frac{BC}{DE} = \frac{AC}{AE} \quad (16)$$

Toutefois en introduisant  $x = 1,246$  pour  $T_c$  dans l'expression (9) l'on trouve  $\rho(T_c) = 0,941\rho_a$  au lieu de  $\rho(T_c) = \rho_a$ . Il faut en effet  $x \geq 2$  pour avoir une précision supérieure à 1% dans l'approximation (9). Si l'on utilise la relation (16) pour calculer  $R$  et si la précision le permet, il faut corriger la valeur obtenue par le facteur 0,941.

Dans le tableau 2, nous rapportons également pour  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2,2}\text{Ca}_{0,8}\text{Cu}_2\text{O}_8$  la valeur de  $T_g$  pour une valeur de  $T_h$ . Pour ce corps, nous ne connaissons pas de travaux sur la chaleur spécifique permettant de proposer un minimum de  $T_h$ .

Finalement, dans cette comparaison à l'expérience il est intéressant de souligner que les échantillons polycristallins conduisent à des vérifications similaires malgré des résistivités plus élevées. En effet, dans de tels échantillons, la contribution des plans  $ab$  des différents cristaux individuels à la conductibilité reste faible en moyenne. Ce qui explique les

résistivités élevées de ces échantillons comparées à celle des monocristaux [10,74].

*Tableau II - Quelques paramètres caractéristiques des oxydes supraconducteurs. Les indices  $i$  et  $s$  dans la colonne  $T_h$  indiquent les limites inférieure et supérieure. Les températures sont exprimées en degrés Kelvin,  $\rho_a$  en  $10^{-5}\Omega cm$ .*

Corps	axe	$T_c$	$T_g$	$T_h$	$\rho_a$	$R$	RÇf.
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	ab	93	58,6	20 i	2	5,83	73
			45,7	36		7,22	
			37,7	46 s		8,53	
Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2,2</sub> Ca <sub>0,8</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	a	81	40	31	2	8,52	74
	b				1		

## 5 - L'ETAT SUPRACONDUCTEUR

Ainsi, nous disposons maintenant pour les nouveaux supraconducteurs et pour  $T > T_c$  d'une interprétation qualitative et quantitative de la variation de la résistivité avec la température construite sur l'hypothèse d'électrons de conduction localisés en l'absence de courant. Il nous reste maintenant à montrer d'abord comment cette étude se prolonge au cas des métaux, puis à aborder celle de l'état supraconducteur.

### 5-1- La conduction métallique

L'hypothèse de la localisation des électrons de conduction et l'expression de la résistivité à laquelle elle nous a conduit peuvent être transposées au cas des métaux. C'est en particulier ce que montre l'expression (9) :

$$\rho/\rho_a = 1,384 - 0,783$$

qui, compte tenu de (7), peut s'écrire :

$$\frac{\rho}{\rho_a} = 1,384 \frac{T}{T_g} - (1,384 \frac{T_h}{T_g} + 0,783) \quad (16)$$

Cette expression de la résistivité est sous une forme un peu différente, l'expression de Grüneisen-Borelius [78] qui décrit la résistivité des métaux soit :

$$\frac{\rho(T)}{\rho(\theta)} = 1, 17 \frac{T}{\theta} - 0, 17 \tag{17}$$

dans laquelle  $\theta$  est la température de Debye et  $\rho(\theta)$  la résistivité à cette température. En posant  $\rho(\theta) = \Gamma \rho_a$ ,  $\Gamma$  étant un nombre sans dimension, on retrouve facilement l'expression (16) partir de (17).

Ainsi, qu'il s'agisse d'un oxyde, ou bien d'un métal, la variation linéaire de la résistivité peut être décrite avec des électrons de conduction localisés en l'absence de courant. De par son caractère fondamental, il était important de souligner le caractère général de cette interprétation, il nous permettra de mieux saisir ce qui distingue les supraconducteurs à température critique élevée des autres.

5-2- *L'ordre des liaisons et la supraconductivité*

Il nous reste maintenant à comprendre pourquoi, pour un certain nombre de matériaux et en particulier les oxydes supraconducteurs, à la température appelée critique, la résistivité passe d'une valeur mesurable à une valeur si faible qu'elle n'est plus mesurable.

Nous savons que ce phénomène s'accompagne d'un saut de chaleur spécifique [76,77,79]. Ce fait permet de supposer que l'établissement de l'état supraconducteur s'accompagne d'un phénomène d'ordre [65]. Dans les nouveaux supraconducteurs, la possibilité d'un phénomène d'ordre est relativement simple à comprendre. Nous savons que l'électron de conduction est également un électron de valence et qu'il forme une liaison covalente avec un oxygène  $O_{II}^{1-}$  qui a reçu un seul électron au lieu de deux. Par suite, l'excitation thermique de l'électron de conduction provoque nécessairement un désordre entre les liaisons covalentes. L'agitation thermique peut par ailleurs entraîner un désordre sur les oxygène  $O_{II}^{1-}$  par échanges électroniques entre des ions  $O_{II}^{2-}$  et  $O_{II}^{1-}$ .

Considérons alors les liaisons covalentes entre les ions  $Cu_{III}^{2+}$  et  $O_{II}^{1-}$  responsables de cette transformation ordre-désordre. Il est raisonnable de supposer que cette transformation prend place pour un rapport entre les liaisons détruites et non détruites de l'ordre de un. C'est ce que nous avons supposé au paragraphe précédent pour déterminer le gap métallique  $T_g$ . Dans ces conditions au voisinage de  $T_c$ , nous avons  $P = 1/2$ . Or justement au voisinage de cette valeur la fonction  $P$  décroît exponentiellement avec  $U$ . Donc tout accroissement important du gap

entraîne une décroissance très rapide de la résistivité. Cette décroissance sera encore renforcée si  $U$  décroît plus vite que  $T$ , ce que laisse prévoir la courbe de chaleur spécifique.

Les mesures du gap par effet tunnel donnent des valeurs comprises entre 20mV et 40mV [80-87]. En appelant  $T_{gs}$  le gap supraconducteur, ces mesures conduisent à des valeurs de  $T_{gs}$  comprises entre 230K et 460K. C'est-à-dire par rapport au gap métallique de l'ordre de 40K un accroissement considérable qui explique à lui seul le passage de l'état conducteur à l'état supraconducteur. En effet, juste au-dessus de  $T_c$  nous avons  $P = 1/2$  et la résistivité égale à  $\rho_a$  est de l'ordre de  $10^{-5}\Omega\text{cm}$  (tableau II). Le gap, en passant d'une valeur de l'ordre de 40K à une valeur comprise entre 230K et 460K, fait passer la résistivité d'une valeur voisine de  $10^{-5}\Omega\text{cm}$  à des valeurs comprises entre  $10^{-8}$  et  $10^{-10}\Omega\text{cm}$ , sans tenir compte de la variation de l'énergie thermique utilisable  $U$  par les électrons de conduction. Nous retrouvons ainsi quantitativement ce que nous avons introduit qualitativement par hypothèse : c'est le désordre des atomes porteurs des électrons de conduction qui est responsable de la résistance au passage du courant, en l'absence de ce désordre, le corps est supraconducteur.

Ainsi au voisinage de la valeur de  $P = 1/2$  pour laquelle en l'absence de courant un ion cuivre sur deux est ionisé de  $\text{Cu}^{2+}$  en  $\text{Cu}^{3+}$  la localisation des électrons de conduction entraîne un ordre entre les liaisons covalentes. Cette mise en ordre entraîne un accroissement du gap qui accentue à son tour l'ordre. Le phénomène se poursuit ainsi jusqu'à ce que le gap atteigne sa valeur limite, c'est-à-dire un état où pratiquement tous les électrons de conduction sont localisés et les liaisons auxquelles ils donnent naissance ordonnées.

Considérons maintenant les métaux ou les alliages supraconducteurs. Nous savons que pour ces corps comme pour les oxydes supraconducteurs la transition entre l'état supraconducteur et l'état conducteur métallique s'accompagne d'un saut de chaleur spécifique. Ainsi pour ces corps l'installation de l'état supraconducteur correspond également à un phénomène d'ordre. Nous savons par ailleurs qu'ils possèdent un gap dans l'état supraconducteur [65,88]. Ces différents aspects ajoutés à l'étude statistique, et au fait de pouvoir interpréter la conductibilité métallique avec un modèle d'électrons de conduction localisés, permettent donc de penser que le même type d'interprétation de l'état supraconducteur subsiste pour ces matériaux. Les températures plus ou moins basses auxquelles apparaît cet état sont à comprendre à travers les liaisons qui peuvent exister. Les mesures du gap  $T_{gs}$  donnent des valeurs

de quelques degrés Kelvin ou quelques dizaines de degrés Kelvin, soit pour le gap métallique un ordre de grandeur de quelques dixièmes à quelques degrés Kelvin. Il apparaît ainsi que si dans l'état métallique les électrons de conduction des métaux sont localisés, l'énergie d'activation qui les retient à leur atome est extrêmement faible. Par suite en l'absence de courant, pour les métaux, les électrons de conduction, jusqu'à des températures très basses, forment pratiquement tous un gaz d'électrons.

Ceci étant, lorsqu'un électron de conduction est localisé, il est susceptible de développer une liaison avec un ou plusieurs atomes et, par suite un phénomène d'ordre peut très bien prendre place, conduisant à l'état supraconducteur. Ainsi la valeur de la température critique apparaît comme révélatrice de la force des liaisons qui donnent naissance à l'état supraconducteur.

## 6 - CONCLUSION

Ainsi Il est possible de rendre compte de la variation linéaire de la résistivité avec la température avec un modèle où en l'absence de courant les électrons de conduction sont liés à leur atome par un gap d'énergie  $E_g$  plus ou moins élevé. Dans cette recherche, l'étude de la répartition de l'énergie thermique d'un ensemble de particules en fonction de la valeur moyenne  $U$  de cette énergie joue un rôle essentiel. Elle permet de définir complètement la probabilité pour une particule d'avoir une énergie  $E$  supérieure à  $E_g$  [57]. Les très faibles valeurs de  $E_g$  pour les métaux, font que le modèle d'électrons libres correspond, pour les températures usuelles, à une description relativement bonne des électrons de conduction. Par exemple, pour un gap d'un dixième de degré Kelvin à 300K, seuls un à deux électrons sur  $10^4$  sont localisés. Par contre, c'est justement ce nombre, caractérisé par le terme  $(1 - P)$  dans l'expression de la résistivité (4), qui permet de décrire la variation linéaire de  $\rho$  avec  $T$ . Les électrons non localisés sont caractérisés par le terme  $P$  dans l'expression de  $\rho$  ; or ce terme, pour des gap faibles et des températures élevées devant  $T_g$ , est pratiquement égal à un.

Il est intéressant de souligner la place remarquable des nouveaux supraconducteurs, avec un gap dans l'état métallique de l'ordre de 40K, ils rendent l'hypothèse de la localisation des électrons de conduction aisément accessible. La grande différence de ces oxydes par rapport à un métal ou un alliage supraconducteur concerne les électrons de conduction qui sont les électrons les plus externes, soit : n(s,p) pour les métaux et (n-1)d ou (n-2)f pour les oxydes. Du fait de leurs gaps respectifs, il

est compréhensible que des électrons sur la couche  $n$  donnent des liaisons beaucoup plus faibles que ceux de la couche  $(n-1)$ . C'est probablement un des points qui permet aux nouveaux oxydes d'avoir un gap élevé dans l'état métallique et par suite également des températures critiques élevées. Maintenant, le cuivre à l'état d'oxyde joue-t-il un rôle particulier ? C'est une question importante mais nous n'avons pas actuellement la possibilité d'y répondre.

Pour mieux comprendre la localisation des électrons de conduction, il nous semble important de chercher à proposer une description de la liaison métallique, et avec cette liaison également, la liaison covalente du type de celle rencontrée entre Cu et O dans ces nouveaux supraconducteurs. Nous avons déjà abordé cette question [89], et espérons avoir bientôt la possibilité d'y revenir. Cette description, devrait permettre d'aborder à coté des états quantiques stationnaires, la question des états transitoires, question de grande importance comme l'a récemment souligné Lochak [90], et qui permettrait de mieux décrire l'absorption et l'émission des électrons de conduction qui conditionne l'ordre qui détermine l'état supraconducteur.

## 7 - REMERCIEMENTS

En terminant cette étude je tiens à remercier Georges Lochak, Maurice Surdin et Christian Cormier-Delanoue qui ont eu un rôle déterminant dans ce travail.

Vers la fin 1987, j'ai reçu la visite de Georges Lochak, il venait me demander de donner un séminaire sur la supraconductivité dans le cadre du séminaire de la Fondation . Je fus à la fois heureux et inquiet, heureux car pris dans ce formidable effort de recherche sur ce nouveau sujet, j'étais content de faire part de mon expérience. Inquiet car la supraconductivité était une partie de la physique des solides que je n'avais guère étudiée. Par contre, j'étais convaincu, avec l'étude statistique de la répartition de l'énergie d'origine thermique, que la solution passait par l'hypothèse de la localisation. J'ai donc accepté de donner ce séminaire, qui eut lieu le 15 février 1988. Quelques jours après, j'ai reçu la Note à la rédaction de Maurice Surdin [59], cela m'a été un très grand encouragement ainsi que les échanges que nous avons eus. Ils m'ont aidé entre autre à bien rattacher l'absorption de l'énergie électrique au désordre atomique. Enfin, un peu plus tard, j'ai vu arriver dans mon bureau Georges Lochak et Christian Cormier-Delanoue. Ils venaient me

demander de rédiger un travail à partir du séminaire, j'avais déjà commencé à y réfléchir, j'acceptais avec joie.

## Références

- [1] Bednorz J.G. and MÅller K.A., Z. Phys. B **64** , 189-193, 1986
- [2] MÅller K.A. et Bednorz J.G. "La découverte de la supraconductivité à haute température", La Recherche **19** , no. 195, 52-60 janvier 1988 The discovery of a Class of High-Temperature Superconductors , Science **237** , 1133-1139- 4 septembre 1987
- [3] Tarnowski D., La Recherche, **18** , No. 187, 512-5, avril 1987
- [4] Bednorz J.G., Tagashige M. and MÅller K.A., Europhys. Lett. **3** , 379-386, 1987, en particulier "Note added after acceptance - 385-386
- [5] Cava R.J., Santoro A., Jonhson Jr. D.W., Rhodes W.W., Phys. Rev. B, **35** 6716-20, 1987
- [6] François M., Yvon K., Fisher P., Decroux M. Solid Stat. Comm. **63** , 35-40, 1987
- [7] Wu M.K. et al., Phys. Rev. Lett. **58** , 908-910, 1987
- [8] David W.I.F. et al., Nature **327** , 310-2, 1987
- [9] Capponi J.J. et al., Europhys. Lett. **3** , 1301-7, 1987
- [10] Tarascon J.M. et al., Phys. Rev. **36** , 226-234 , 1987
- [11] Maeda, H. et al., Jap. J. Appl. Phys. Lett. **27**, L209-L210, 1988, réau le 22 janvier.
- [12] Suryanarayanan R., Pankowska H., Rateau M. et Gorochov O., J. Mat. Sci. Letters **7**, 1096-7, 1988, réau le 9 février.
- [13] Subramanian J. et al. Science **239** , 1015-1017, 1988, réau le 9 février
- [14] Mazen R.M. et al., Phys. Rev. Lett. **60**, 1174-7, 1988, réau le 2 février.
- [15] Sheng Z.Z. et Hermann A.M., Nature **332** , 55-58, 1988, réau le 20 janvier
- [16] Sheng Z.Z. et al., Phys. Rev. Lett. **60** , 937-940, 1988, réau le 22 janvier.
- [17] Torardi C.C. et al., Science, **240** , 631-634; 1988, réau le 30 mars.
- [18] Maddox J., Nature **325** , 756, 1987
- [19] Anil Khurana, Physics Today, p 17-23, avril 1987
- [20] Nevill Mott "Is there an explanation ?", Nature **327** , 185-6, 21 mai 1987
- [21] Rice T.M., "A theorist's view of high- $T_c$  superconductivity", Z. Phys. B **67** , 141-145 (1987), réau le 4 mai.
- [22] Anderson P.W. et Abrahams Elihu "Superconductivity theories narrow down", Nature **327** , 363, 4 juin 1987.
- [23] Robinson A.L., "More Superconductivity questions than answers", Science **237** , 248-250, 17 juillet 1987.
- [24] Badeen J., Cooper L.N. et Schrieffer J.R., Phys. Rev. **106** , 162-4, 1957
- [25] Battlog B. et al., Phys. Rev. Lett., **58** , 2333-36, 1 juin 1987, réau le 24 avril.
- [26] Bourne L.C. et al., Phys. Rev. Lett., **58** , 2337-39, 1 juin 1987, réau le 28 avril.
- [27] Battog B. et al., Phys. Rev. Lett., **59** , 912-914, 24 Août 1987, réau le 2 juillet.

- [28] Taya A. et al., Phys. Rev. Lett., **59** ; 915-918, 24 Août 1987, réau le 8 juillet.
- [29] Kevin J. Leary et al., Phys. Rev. Lett., **59** , 1236-39, 14 september 1987, réau le 29 juillet.
- [30] Hans-Conrad Zur Loye et al., Science **238** , 1558-1560, 11 decembre 1987, réau le 19 août.
- [31] Lin Quand (C. Lin) et al., Sol. State Com., **65** , 869-871, 1988, réau le 20 Août 1987.
- [32] Nguyen N., Studer F. et Raveau B., J. Phys. Chem. Solids **44** , 389-400, 1983 en Franáais see also Michel C. and Raveau B., Revue de Chimie MinÇrale, **21** , 407-425, 1984, in English.
- [33] Uchida S. et al., Japaneese, J. Appl. Phys., **26** , L445-L446, 1987.  
Yoshizaki R. et al., Physica C **153-155**, 1495-6, 1988.  
Unoki H. et al., Physica C **153-155**, 1481-2, 1988.
- [34] Freitas P.P. and Plaskett T.S., Phys. Rev. B, **37** , 3657-9, 1988.
- [35] Steiner P. et al., Z. Phys. B, **67** , 19-23, 1987
- [36] Sarma D.D., Sreedhar K., Ganguly P. and Rao C.N.R. , Phys. Rev. B, **36** , 2371-3, 1987.
- [37] Yarmoff J.A. et al., Phys. Rev. B, **36** , 3967-70, 1987
- [38] Bianconi A. et al. Sol. State Comm. **63** , 1135-9, 1988
- [39] Dauth B., Kachel T., Sen P. Fischer K. and Campagna M., Z. Phys. B **68** , 407-410, 1987.
- [40] Alp E.E. et al., Phys. Rev. B, **35** , 7199-7202, 1987. Tranquada J.M., Heald S.M., Moodenbaugh A.R., Suenaga M., Phys. Rev. B, **35** , 7187-90, 1987. Tranquada J.M., Heald S.M. and Moodenbaugh A.R., Phys. Rev. B, **36** , 5263-74, 1987.
- [41] NÁcker N. et al., Z. Phys. B, **67** , 9-14, 1987.
- [42] Horn S., Cai J., Shaheen S.A., Jeon Y., Croft M., Chang C.L. and Den Boer M.L., Phys. Rev. B **36** , 3895-8, 1987.
- [43] Fujimori A., Takayama- Muromachi E., Uchida Y. and Okai B., Phys. Rev. B, **35** , 8814-7, 1987.
- [44] Baudelet F. et al., Z. Phys. B **69** , 141-149, 1987.
- [45] Oudet X., Ann. Chim. Fr **8** , 483-507, 1983, in French, English version available from the author.
- [46] Oudet X., Physica C, **153-155** , 1189-1190, 1988
- [47] Oudet X. et Lochak G., J. Mag. Mag. Mat. **65** , 99-122, 1987.
- [48] De Groot R.A., Gutfreund H. and Weger M., Solid State Com., **63** , 451-456, 1987.
- [49] Drude P., Ann. Phys. **1** , 566-613, 1900.
- [50] Allen P.B. and Butler W.H., Physics Today 44-49, December 1978.
- [51] De Boer S.H. et Verwey E.J.W., Proc. Phys. Soc. London, Sect A **49** , 59, 1937.
- [52] Van der Laan G., Zaanen J., Sawatzky G.A., Karnatak R. and Esteva J.M., Phys. Rev. B, **33** , 4253-4263, 1986.
- [53] Mott N., Reviews of Modern Phys. **50** , 203-208, 1978.
- [54] Mott N., Adv. Phys. **16** , 49, 1967.
- [55] Anderson P.W., Reviews of Modern Phys. **50** , 191-201, 1978. Voir

- Çgalement Phys. Rev. **109** , 1492-1505, 1958. Phys. Rev. **124** , 41-53, 1961.
- [56] Lee P.A. and Ramakrishnan T.V., Rev. of Mod. Phys., **57**, 287-337, 1985.
- [57] Oudet X., Annales de la Fondation Louis de Broglie, **12**, 11-27, 1987. English version available from the author.
- [58] Oudet X., J. Phys. C, **13** , L 205-8, 1980. Voir aussi Bull. Am. Phys. Soc. **24** , 236-AH2, 1979.
- [59] Surdin M., Ann. fondation Louis de Broglie 1989, ce numÇro.
- [60] Kittel C. "Introduction to Solid State Physics", Wiley and Sons Second edition 1956. Traduction franáaise chez Dunond 1958.
- [61] Surdin M., Compte Rendus Acad. Sciences **255** , 1499-1501, 1962.
- [62] Surdin M., J. Phys. Rad. **10** , 188-9, 1939 et J. Phys. Rad. **12** , 777-783, 1951.
- [63] Bernamont J., Compte Rendu Acad. Sciences **198** , 1755-1758, 1934.
- [64] Bernamont J., Proc. Phys. Soc. **49** , 138-9, 1937.
- [65] Kittel C., "Introduction to solid state Physics", fourth edition, Willey and Sons 1971, traduction franáaise chez Dunod 1979.
- [66] Subramanian M.A. et al., Nature **332** , 420-2, 1988.
- [67] Tozer S.W., Kleinsasser A.W., Penney T., Kaiser D. and Hotzberg F., Phys. Rev. Lett., **59** , 1768-71, 1987.
- [68] Hagen S.J., Jing T.W., Wang Z.Z., Horvath J., and Ong N.P., Phys. Rev. B **37** , 7928-31 1988.
- [69] Forro L. et al., Physica C, **153-155** , 1357-8, 1988.
- [70] Yu Mei, Jiang C., Green S.M., Luo H.L. and Politis C., Z. Phys. B **69** , 11-16, 1987.
- [71] Iye Y. et al., Physica C, **153-155** , 26-31, 1988
- [72] Ossipyan Yu.A., Timofeev V.B. and Schegolev I.F., Physica C, 153-155, 1133-7, 1988.
- [73] Ghorayeb A.M., Rateau M., Pankowska H., Suryanarayanan R. and Gorochov O., J. Less-Common, Met. 1989, preprint.
- [74] Martin S., Fiory A.T., Fleming R.M., Schneemeyer L.F. and Waszczak J.V., Phys. Rev. Lett. **60** , 2194-7, 1988.
- [75] Ahrens R. et al., Physica C, **153-155**, 1008-9, 1988.
- [76] Kitazawa K. et al., Japan. J. Appl. Phys. **26** , L748-L750, 1987.
- [77] Laegreid T., Fossheim K., Sandvold E. and Julsrud S., Nature **330** , 637-8, 1987.
- [78] Gerritsen A.N., "Metallic conductivity, experimental part", in Handbuch der Physik, Herausgegeben Von S. Flagge, Vol. 29, Electrical Conductivity 1, Spinger-Verlag, 1956.
- [79] Phillips N.E., Phys. Rev. 134, A 385-A391, 1964.
- [80] Kirtley J.R. et al., Phys. Rev. B **35** , 8846-9, 1987.
- [81] Kirk M.D. et al., Phys. Rev. B **35** , 8850-2, 1987.
- [82] Crommie M.F., Bourne L.C., Zettl A., Cohen Marvin L., Stacy A., Phys. Rev. B, **35** , 8853-5, 1987.
- [83] Moreland J. et al., Phys. Rev. B, **35** , 8856-7, 1987.
- [84] Koch H., Cantor R., March J.F., Eickenbusch H., Schöllhorn R., Phys.

- Rev. B **36** , 722-5, 1987.
- [85] Van Bentum P.J. et al., Phys. Rev. B **36** , 843-5, 1987 , voir aussi : Physica C, **153-155** , 1718-1723, 1988, Physica C **152** , 105-110, 1988.
- [86] Hohn N. et al., Z. Phys. B, **69** , 173-178, 1987. Voir aussi Physica C **153-155** , 1381-2, 1988.
- [87] Wan J.C., Goldman A.M. and Maps J., Physica C **153-155** , 1377-8, 1988.
- [88] Ivar Giaever, Phys. Rev. Lett. **5** , 147-148, 1960.
- [89] Oudet X., Annales de la Fondation Louis de Broglie, **6** , 127-164, 1981.
- [90] Lochak G., Foundations of Physics **11** , 593-621, 1981. Voir également Ann. Fond. L. de Broglie **13**, 409-447, 1988.

*(Manuscrit reçu le 8 août 1988, révisé le 28 novembre 1988)*