

## La conductivité métallique à basse température

XAVIER OUDET

Laboratoire de Magnétisme et d'Optique de l'Université de Versailles,  
C.N.R.S.,  
45 Avenue des Etats-Unis, 78035 Versailles France.

**RÉSUMÉ** Le sodium en dessous de 20K manifeste une résistivité en fonction de la température qui en dehors d'un terme constant d'impureté tend vers zéro avec  $T$ . L'interprétation de cette propriété montre qu'à chaque instant, seule une faible fraction parmi les électrons de conduction possibles participent effectivement à la conduction. Ce résultat ouvre des perspectives nouvelles pour l'étude des supraconducteurs à température critique élevée. Dans cette approche le calcul de la conductibilité électrique est établi à partir de l'action mécanique à laquelle est soumis l'électron le long de son libre parcours moyen.

*ABSTRACT.* Sodium below 20K exhibits a resistivity as a function of the temperature which apart a constant term of impurity tends to zero with  $T$ . The interpretation of this property shows that at every time, only a small fraction among the possible electrons of conduction takes part in the current flow. This result opens new perspectives for the study for the high  $T_c$  superconductors. In this approach the conductivity is calculated using the mechanical action to which is submitted the electron along its mean free path.

### 1 Introduction

Le passage du courant dans les corps métalliques tel le sodium par exemple a d'abord été expliqué dans le cadre du modèle de l'électron libre. Dans ce modèle l'ensemble des électrons de conduction c'est à dire pour le sodium l'électron de valence est supposé participer au passage du courant. Avec l'apparition des basses températures nous avons appris que la chaleur spécifique des solides tend vers zéro en même temps que la température. Ce fut une grave difficulté puisque le modèle de l'électron libre inspiré de celui des gaz parfaits conduit à attribuer aux électrons

de conduction un terme constant de chaleur spécifique. Les propriétés thermiques des électrons de conduction ont alors été expliquées en leur attribuant des propriétés quantiques spécifiques du solide. Mais cette approche aboutit à une difficulté par rapport aux interactions entre les électrons de conduction. D'une part, en s'inspirant des atomes du gaz parfait ou le temps d'interaction est très court par rapport au temps moyen séparants deux échanges, on suppose les électrons libres c'est à dire sans interaction réciproque ou presque et d'autre part on leur applique le principe d'exclusion de Pauli. Or s'il y a principe d'exclusion de Pauli entre les électrons de conduction, il y a nécessairement interactions. En effet sans interaction entre eux un électron ne peut pas connaître l'état quantique d'un ou plusieurs voisins et satisfaire au principe d'exclusion de Pauli. Par ailleurs l'équilibre des charges entre ions et électrons impose en moyenne dans le cas du sodium un électron de conduction par atome ce qui implique de fortes interactions entre les électrons et les ions.

Il y a lieu à ce sujet de rappeler que l'état quantique est une propriété intra-atomique, c'est à dire de l'électron dans un potentiel central, qui repose du point de vue expérimental sur la spectroscopie. Le principe d'exclusion de Pauli quant à lui apparaît comme une explication élégante du remplissage des différentes couches atomiques. Par contre l'attribution de propriétés quantiques interatomiques comme il est couramment admis en physique du solide reste une hypothèse rendue possible par l'absence d'interprétation de l'existence de l'état quantique atomique. Toutefois le caractère intra-atomique de l'état quantique dans ses fondements expérimentaux permet de rester réservé quant à l'existence de propriétés quantiques interatomiques. L'étude récente "L'état quantique et les doublets" corrobore cette critique. En effet l'état quantique apparaît comme la quantification de l'action mécanique dans un potentiel central [1].

Nous montrerons qu'à basse température en fait seul un très petit nombre d'électrons de conduction participent réellement au passage du courant. Toutefois ces électrons en dehors du passage du courant sont localisés chacun sur un atome. Leur petit nombre permet de comprendre leurs très grands libres parcours moyens à basse température. Les autres électrons homologues quantiques sont fortement localisés sur leur atome. Pour décrire la localisation des électrons nous supposons qu'ils possèdent un mouvement périodique au tour de leur atome [2], hypothèse que nous avons récemment utilisée pour montrer la compatibilité des modèle

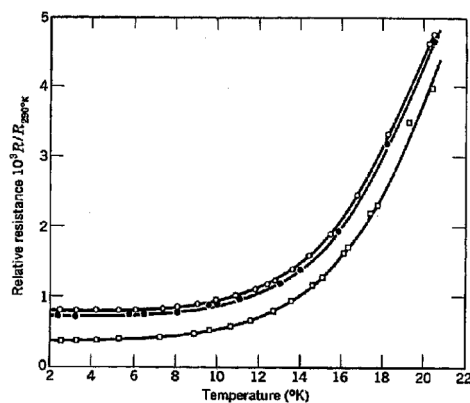


Figure 1: La résistivité du sodium entre 0K et 20K d'après MacDonal et Mendelssohn [4 et 5].

de Sommerfeld et de Dirac [1]. De plus nous supposons qu'entre électrons homologues quantiques il y a synchronisation des mouvements de manière à donner le maximum de cohésion au solide. Le problème de corrélations entre électrons se trouve par suite résolu. Celui de la chaleur spécifique électronique qui tend vers zéro vient de ce que le solide forme un tout. Il sera abordé dans une étude séparée. L'hypothèse que seul un petit nombre d'électrons de conduction participent au passage du courant est suggérée par l'étude des supraconducteurs à température critique élevée dans lesquels l'existence de défauts est nécessaire pour qu'ils soient conducteurs et supraconducteurs [3].

La résistivité des métaux à basse température permet de mettre en évidence cette conception des électrons de conduction. En effet la résistivité  $\rho$  peut s'exprimer par la relation :

$$\rho = \rho_i + \rho_L \quad (1.1)$$

Le terme  $\rho_L$  tend vers zéro avec la température absolue T. Le terme  $\rho_i$  dépend de l'échantillon. Il est par suite attribué à des impuretés. L'exemple du sodium sur la figure 1, met bien en évidence cette propriété. La résistivité du sodium et celle d'autres métaux était étudiée pour établir une loi de variation à basse température en  $T^5$ . MacDonal et Mendelssohn les auteurs de l'étude sur le sodium [4] signalent qu'en

dessous de  $8^\circ\text{K}$  il est impossible de vérifier la loi en  $T^5$  tandis que Kittel [5] signale qu'un écart à cette loi est habituellement observé. En fait l'analyse des données expérimentales montre une croissance exponentielle de la résistivité sur l'ensemble des points de mesure. L'étude de la pente du logarithme de la résistivité permet d'accéder au nombre des électrons qui participent effectivement au passage du courant. C'est le but de ce travail que nous aborderons après avoir discuté le calcul de la conductivité électrique.

## 2 Les électrons de conduction.

Considérons la résistivité du sodium au-dessous de  $20^\circ\text{K}$ . Après avoir retranché de  $\rho$  la contribution  $\rho_i$  la variation du logarithme de  $\rho_L$  est pratiquement linéaire entre  $2^\circ\text{K}$  et  $20^\circ\text{K}$  figure 2. La pente de la courbe est très voisine de 0,27. Pour comprendre ce résultat partons de l'hypothèse de la localisation des électrons de conduction à  $0^\circ\text{K}$  [3].

Les différentes courbes de résistivité suivant l'échantillon ont des pentes de la variation de  $\ln\rho$  très voisines. Cette propriété montre que la résistivité  $\rho_L$  dépend peu de l'échantillon. Il en résulte que la proportion des électrons qui participent à la conduction est pratiquement indépendante de l'échantillon. Nous appellerons électrons de conduction la totalité de ceux qui, dans un matériau, sont susceptibles de participer à la conduction. En effet, même si seulement une fraction d'entre eux participent au transport de l'énergie électrique pendant un court intervalle de temps, tous sur une durée suffisante, sont susceptibles d'y participer. Pour le sodium et pour les métaux en général, il faut en conclure que la proportion des électrons qui participent à la conduction est pratiquement toujours la même. Nous nous trouvons là dans une situation apparemment différente des supraconducteurs à température critique élevée où nous avons supposé que les électrons qui participent à la conduction sont par hypothèse originaires d'impuretés structurales qui sont en nombre variable. Toutefois cette hypothèse permet de penser que, pour les métaux également, sur un court intervalle de temps seule une faible fraction des électrons de conduction du métal participent à la conduction [3]. En fait pour les composés supraconducteurs nous verrons que les défauts structuraux permettent, comme pour les métaux, à une faible fraction d'électrons de conduction de participer au passage du courant.

Voyons maintenant comment avec des électrons de conduction localisés, une faible fraction d'entre eux peuvent participer au passage du

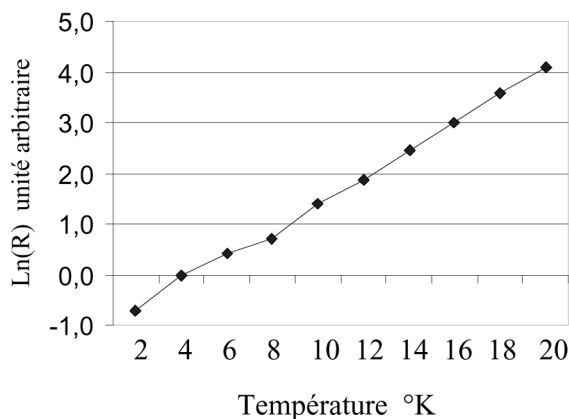


Figure 2: La variation du logarithme de la résistance du sodium engendrée par le terme de résistivité  $\rho_L$  endessousde20K d'après les données de MacDonal et Mendelssohn [4].

courant. En fait la barrière de potentiel ou gap qui retient chaque électron de conduction à son atome fluctue dans le temps et a une certaine probabilité de devenir presque nulle. Ce sont ces fluctuations qui permettent à une proportion sensiblement constante d'électron de conduction d'avoir un gap pratiquement nul pendant un court intervalle de temps pour participer au passage du courant.

### 2.1 L'attraction.

Pour décrire le gap et sa fluctuation il est nécessaire de décrire le mécanisme de la cohésion entre les atomes. La cohésion vient de ce que l'atome de métal est formé d'un ion autour duquel gravite le ou les électrons  $ns$  les plus externes, ces deux parties contribuant toutes deux à la cohésion du solide. Le terme de cohésion du solide le plus important vient de ce que l'ion n'est pas une charge constante dans les différentes directions de l'espace et dans le temps. Il y a des directions où le facteur d'écran est plus faible que les autres, ce sont des directions d'attraction positive. Ces directions interagissent principalement avec les électrons  $ns$ ,  $(n-1)s$  et  $(n-1)p$  des atomes voisins lorsqu'ils passent dans leur voisinage. Cette interaction donne naissance à la notion d'attraction qu'il importe d'appréhender pour comprendre le comportement des électrons de conduction.

Ainsi les directions positives attirent les électrons des atomes voisins. Cet aspect des phénomènes a pour résultat que chaque électron est soumis aux interactions des atomes voisins qui correspondent à un potentiel variable qui s'additionne au potentiel central de son atome. De ce fait chaque électron décrit une bande d'énergie tout en restant dans un état quantique bien défini. Il y a là une différence importante avec le modèle de l'électron libre où les bande d'énergie sont attribuées à la multiplication des états quantiques dans les solides.

### 2.2 *La cohésion et l'attraction.*

Avec l'étude des doublets, nous avons introduit l'hypothèse que le potentiel électrique est de la matière et qu'il y a un échange continu entre l'électron et le potentiel électrique [1]. La densité de cette matière caractéristique du potentiel électrique est par hypothèse supposée inversement proportionnelle à la distance qui sépare la zone de l'espace considérée du centre des charges positives. Un état quantique donné correspond à un nombre  $n$  de quanta d'action  $h$  (où  $h$  est la constante de Planck) sur la période du mouvement. Si  $E$  est l'énergie de l'état et  $p$  la quantité de mouvement, les  $nh$  quanta d'action sont la somme des actions élémentaires  $E dt$  ou  $p dl$ . Si la densité de matière croît du fait d'une cause extérieure à l'atome, l'énergie et la quantité de mouvement échangée sur l'intervalle  $\{dt, dl\}$  augmente. Par suite la période et la longueur de la trajectoire diminue de manière à maintenir constante l'action  $nh$  sur une période du mouvement. Si la majorité des électrons d'un atome du fait de la présence des atomes voisins ont leurs trajectoires qui diminuent de longueur le volume de l'atome diminue. C'est ce phénomène qui est à l'origine de l'attraction entre les atomes d'un solide. Ainsi l'attraction loin de délocaliser les électrons de conduction les rapproche de leur atome.

### 2.3 *La synchronisation.*

A côté de l'attraction il y a la répulsion entre électrons qui elle engendre la fluctuation du gap. Pour décrire son influence sur le gap considérons les mouvements des électrons qui se correspondent sur des atomes voisins qui donne naissance à la notion de synchronisation. Pour caractériser la synchronisation considérons dans un cristal une chaîne d'atomes d'une même espèce chimique et d'un même site cristallographique et sur chacun d'eux un électron dans un même état quantique. Pour simplifier nous supposons son mouvement fermé et périodique. Pour chacun de ces

électron la période du mouvement associé est donc la même. Soit dans cette chaîne A et B deux atomes voisins et sur chacun d'eux  $e_A$  et  $e_B$  l'électron considéré (figure 3).



Figure 3: Le mouvement synchrone.

Ainsi en l'absence de désordre à zéro degré Kelvin il y a corrélation entre les mouvements des électrons de liaison de manière à ce que l'énergie de cohésion soit maximum. Par exemple l'électron  $e_A$  passe entre A et B lorsque  $e_B$  est le plus éloigné possible de  $e_A$ . L'interaction de  $e_A$  avec le coeur de l'atome B est ainsi maximum. De même pour  $e_B$  par rapport à son autre voisin dans cette chaîne et ainsi de suite. Il en est de même pour l'ensemble des directions où il y a des chaînes d'atomes identiques. Il y a synchronisation du mouvement des électrons qui se trouvent dans le même état quantique sur un atome d'une même espèce chimique situé dans même site cristallographique.

#### 2.4 La fluctuation du gap.

Revenons à la cohésion du solide. Il y a également un terme de cohésion qui vient du mouvement synchrone des électrons d'atomes voisins qui sont homologues quantiques et structuraux. Il y a donc pour les termes de cohésion les plus importants un terme pour les électrons  $ns$ , un autre pour les électrons  $(n-1)s$  et un autre pour les électrons  $(n-1)p$ . Mais ces électrons ayant des périodes différentes engendrent un terme de répulsion oscillant qui contribue à la fluctuation du gap. Ce terme de répulsion oscillant entraîne également une variation locale de la distance inter-atomique qui est un autre reflet des fluctuations du gap. Nous admettons que ce sont les oscillations de ce terme qui permettent à une proportion sensiblement constante  $\zeta$  dzêta d'atomes d'être temporairement dans une situation permettant à leurs électrons de conduction de participer au passage du courant.

S'il n'y a pas de différence de potentielle, la présence des atomes voisins avec leur électron de conduction interdit aux électrons de con-

duction des atomes dzêta de quitter leur atome. La possibilité pour une fraction d'électron de pouvoir quitter leur atome vient de ce que leur énergie de liaison à leur atome est temporairement presque nulle, ces électrons sont temporairement pratiquement libres.

### 2.5 Les électrons dzêta.

Soit alors  $N$  le nombre d'atomes par unité de volume susceptibles de donner un électron de conduction. La fraction  $N_i$  des électrons qui participent à la conduction pendant le temps  $\tau$  de relaxation est en moyenne égale à celle des atomes dzêta. Nous avons :

$$N_i = \zeta N \quad (2.1)$$

Il est intéressant de rappeler que les électrons de conduction sont connus pour avoir un libre parcours moyen  $\lambda$  très supérieur aux dimensions atomiques. A basse température  $\lambda$  peut atteindre des valeurs de  $10^8$  à  $10^9$  distances inter atomiques [6,7]. Dans l'expression classique de la conductivité  $N_i$  est supposé égale à  $N$ . L'expression (4.6) donnant la conductivité montre, pour une valeur expérimentale donnée, que plus le facteur  $\zeta$  est petit, plus le temps  $\tau$  moyen entre deux chocs est grand et par suite également le libre parcours moyen.

### 3 Le transport de l'énergie électrique

Par hypothèse les électrons de conduction sont libérés lors de l'application d'une différence de potentiel. Pour la simplicité nous la supposons appliquée aux bornes du conducteur. C'est donc, dans un premier temps, lors de l'établissement du courant que l'énergie électrique est absorbée par les électrons pour quitter leur atome. Puis dans un deuxième temps, lorsque le courant est établi et qu'il est stable, à chaque fois qu'un électron quitte son atome il le fait en absorbant de l'énergie électrique. L'expression (1.1) montre que le métal sodium aurait lorsque la température  $T$  tend vers zéro, une résistance tendant vers zéro s'il n'y avait pas d'impuretés. Ce fait permet de supposer que pour la résistivité  $\rho_L$  l'énergie électrique absorbée est ensuite restituée du fait de l'agitation thermique lorsque l'électron est lui-même absorbé sur un autre atome. Par suite si l'énergie électrique est absorbée de manière ordonnée dans la direction du courant, elle est par contre restituée de manière désordonnée dans toutes les directions de l'espace, et se transforme par suite en chaleur. C'est ce transport de l'énergie électrique restituée sous forme



de chaleur qui détermine la chute de potentiel associée au transport du courant. Dans cette approche c'est donc une absorption discontinue de l'énergie électrique qui prend place dans le solide. Dans la théorie de l'électron libre l'on suppose dans un premier temps, qu'entre deux chocs l'électron est continûment accéléré sous l'effet du champ électrique. Par la suite pour le calcul de la conductivité électrique l'électron est supposé se déplacer à vitesse constante car l'accélération est supposée nulle [6]. Il y a là une difficulté par rapport à la notion de champs électrique que l'on peut éviter en considérant uniquement l'énergie de l'électron placé dans un potentiel.

En quittant son atome un électron de conduction  $\zeta$  devient un électron libre. Son énergie est  $E$  fournie par la différence de potentielle au borne du conducteur qui lui communique une vitesse de déplacement  $v_D$ . Il échange continûment cette énergie avec le potentiel dans le quel il se déplace de manière à respecter l'égalité des actions spatiale et temporelle. Soit alors  $m$  la masse de l'électron. Sur un court intervalle d'espace et de temps  $\{dl, dt\}$  l'action mécanique exprimée sous sa forme temporelle et spatiale donne :

$$mv_D \delta l = E \delta t \quad (3.1)$$

Considérons alors  $\tau$  le temps de relaxation entre l'émission et l'absorption d'un électron de conduction et le libre parcours moyen  $\lambda$  associé à  $\tau$ . L'énergie transportée  $E$  étant constante sur l'intervalle  $\{\lambda, \tau\}$  il vient :

$$mv_D \lambda = E \tau \quad (3.2)$$

Ainsi lorsque un électron de conduction est émis, il acquière une énergie et une quantité de mouvement qui lui sont fournis par le potentiel électrique. Il les transporte dans la direction du courant électrique, sur une distance  $\lambda$  pendant le temps  $\tau$  en moyenne, puis il est stabilisé sur un autre atome où il libère le supplément d'énergie et de quantité de mouvement de manière désordonnée.

#### 4 La conductivité électrique

Nous venons de voir comment l'électron de conduction transporte l'énergie électrique dans la direction du courant électrique. Mais les électrons de conduction reçoivent également de l'énergie thermique. Ce

point est fondamental car chaque électron transportant de l'énergie thermique laisse un ion susceptible d'être un obstacle au passage du courant. Par suite le nombre de ces ions détermine à basse température celui des obstacles au passage du courant. C'est ce nombre qui détermine le libre parcours moyen  $\lambda$  et le temps moyen  $\tau$  entre l'émission et l'absorption des électrons de conduction.

Soit  $V$  la chute moyenne de potentiel sur le libre parcours  $\lambda$  et  $e$  la charge de l'électron, l'énergie transportée est :

$$E = eV \quad (4.1)$$

Compte tenu de (3.2) il vient :

$$mv_D \lambda = eV \tau \quad (4.2)$$

Soit  $j$  la densité de courant et  $\sigma$  la conductivité électrique. Comme  $V$  représente la différence de potentiel entre deux points distants de  $\lambda$ , nous avons :

$$j \lambda = \sigma V \quad (4.3)$$

Soit  $N_i$  le nombre d'atomes par unité de volume fournissant un électron de conduction pendant le temps de relaxation  $\tau$ . Nous avons :

$$j = N_i e v_D \quad (4.4)$$

En utilisant la relation (4.2), il vient :

$$j = N_i e^2 V \tau (m \lambda)^{-1} \quad (4.5)$$

d'où l'on déduit en comparant à (4.3), l'expression de la conductivité :

$$\sigma = N_i e^2 \tau (m)^{-1} \quad (4.6)$$

Nous retrouvons ainsi l'expression classique de la conductivité électrique en introduisant uniquement le transport de l'énergie électrique qui est ensuite dissipée sous forme de chaleur lors des chocs qui sont le résultat de l'agitation thermique.

## 5 La résistivité en fonction de la température

Pour étudier la résistivité il y a lieu maintenant de calculer le temps de collision qui est le seul terme dans la conductivité électrique susceptible de dépendre de la température. Dans ce but il importe de déterminer comment un atome peut devenir un obstacle pour un électron de conduction.

### 5.1 Le mécanisme de la conductivité.

Par hypothèse à basse température seule une fraction des électrons de conduction appelée  $\delta$ , participe effectivement au passage du courant. Les autres électrons homologues quantiques ont un gap trop élevé pour quitter leur atome. Lors du passage du courant les électrons  $\delta$  sont par suite le plus souvent en surnombre sur un atome qui a gardé son électron de conduction. Considérons alors un électron  $\delta$ . Tant qu'il est en surnombre il ne peut pas être stabilisé sur cet atome. Supposons maintenant qu'il vienne à graviter dans l'espace d'un atome qui a perdu son électron de conduction, c'est à dire un ion. S'il n'y a pas de désordre thermique il poursuivra son chemin tout comme l'électron qui l'a précédé et qui a lui-même quitté cet atome. Par contre si cette zone de l'espace est soumise à l'agitation thermique il existe alors une certaine probabilité pour que l'électron de conduction soit stabilisé sur l'ion qui redevient un atome neutre. L'énergie électrique qu'il transportait se dissipe alors sous forme de chaleur c'est l'effet Joule. Ainsi les seuls obstacles possible au passage du courant sont les atomes qui ont perdus leur électrons de conduction. A basse température, le domaine que nous considérons pour la résistivité du sodium, leur nombre est égal à celui des électrons  $\delta$ .

### 5.2 Le calcul de la résistivité

Soit alors  $P$  la probabilité pour un atome de posséder l'énergie thermique supérieure à celle nécessaire pour devenir un obstacle. Parmi les  $N_i$  atomes il y a constamment création et annihilation d'obstacles. Soit  $p_c$  et  $p_a$  les probabilités correspondantes. Le nombre maximum d'obstacles possibles est  $N_i P$ . Le nombre des obstacles annihilés par unité de temps est  $N_i P p_a$ . Le nombre des obstacles créés par unité de temps est  $N_i (1 - P) p_c$ . En régime stable, à l'échelle macroscopique, il y a nécessairement l'équilibre entre les créations et annihilations d'obstacles. Par suite il vient :

$$N_i P p_a = N_i (1 - P) p_c \quad (5.1)$$

D'où :

$$\frac{p_a}{p_c} = \frac{1-P}{P} \quad (5.2)$$

L'annihilation d'obstacle engendre un terme conducteur par suite le temps de collision  $\tau$  est proportionnel à  $p_a$ . Par ailleurs la création d'obstacle engendre un terme résistant,  $\tau$  est par suite inversement proportionnel à  $p_c$ . Il vient :

$$\tau = \tau_a \frac{p_a}{p_c} = \tau_a \frac{1-P}{P} \quad (5.3)$$

Le terme  $\tau_a$  est un temps à déterminer. Faisons  $P = \frac{1}{2}$  il vient  $\tau = \tau_a$ . Ainsi  $\tau_a$  est la valeur de  $\tau$  lorsque  $P = \frac{1}{2}$ .

Il vient pour la conductivité :

$$\sigma = \sigma_a \frac{P-1}{P} \quad \text{avec} \quad \sigma_a = \frac{N_i e^2 \tau_a}{m} \quad (5.4)$$

et pour la résistivité :

$$\rho = \rho_a \frac{P}{1-P} \quad \text{avec} \quad \rho_a = \frac{m}{N_i e^2 \tau_a} \quad (5.5)$$

Pour déterminer les variations de  $\rho$  il faut étudier celles de  $P$ . La fonction  $P$  est la probabilité pour un atome de posséder l'énergie thermique supérieure à celle nécessaire pour devenir un obstacle.

### 5.3 Energie moyenne et dispersion

La fonction  $P$  vient de l'intégration des densités de probabilité pour un électron d'avoir une énergie supérieures à la barrière de potentielle  $E_g$  qui le retient à son atome à zéro degré Kelvin. Soit  $D(E, U)$  la fonction représentative des densités de probabilité. Dans cette expression  $E$  est l'énergie thermique de la particule et  $U$  est l'énergie thermique moyenne par particule, elle caractérise de ce fait la dispersion de l'énergie. En effet plus  $U$  est élevée plus la densité de probabilité prend des valeurs importantes pour des énergies élevées.

A haute température les atomes d'un solide tendent de manière asymptotique à absorber l'énergie thermique proportionnellement à la température absolue. C'est la loi de Dulong et Petit. Cette propriété autorise à décrire la distribution de leur énergie comme pour les atomes

d'un gaz en prenant pour valeur moyenne de leur énergie  $U = 3kT$  avec éventuellement des termes correctifs.

A basse température la situation est différente, les atomes du solide tendent à se comporter comme un tout. C'est en particulier ce que montre la chaleur spécifique des solides qui tend vers zéro avec  $T$ . En fait les électrons dzêta peuvent être considérés comme des récepteurs privilégiés de l'énergie thermique reçue à la surface du solide. Par hypothèse nous supposons les atomes porteurs des électrons dzêta désordonnés. Par ailleurs du fait du très petit nombre des électrons dzêta nous supposons qu'ils n'échangent pratiquement pas directement entre eux leur énergie. Sous cet angle les électrons dzêta peuvent être considérés comme quasi indépendants les uns des autres comme les atomes du gaz parfait. Nous pouvons donc prendre comme fonction représentative de la distribution de l'énergie thermique des électrons dzêta celle des atomes du gaz. Le calcul proprement dit de l'énergie des électrons dzêta sort du cadre de ce travail et nous le proposons ultérieurement.

#### 5.4 Le calcul du nombre des électrons dzêta.

Considérons les  $N_i$  électrons qui participent à la conduction. L'énergie de la barrière de potentielle qui les retient à leur atome à zéro degré Kelvin est  $E_g$ . Leur participation au courant électrique est liée à une probabilité pendant laquelle  $E_g$  est pratiquement nulle. Avant cette participation lorsque la température croît les électrons reçoivent une énergie thermique moyenne, soit  $E_m$  cette énergie. La barrière de potentielle diminue d'autant. Soit  $E_g(T)$  cette barrière on a :

$$E_g(T) = E_g - E_m \quad (5.6)$$

Ce sont les ions laissés par les électrons ayant une énergie thermique  $E_m$  qui sont susceptibles de contribuer à la formation des obstacles au passage du courant.

Dans l'expression (5.5) donnant la résistivité  $\rho = \rho_a P / (1-P)$  la température  $T$  étant faible la probabilité  $P$  est faible, on peut donc considérer que :

$$\rho = \rho_a P \quad (5.7)$$

Nous avons défini  $P$  comme la probabilité pour un atome d'avoir une énergie thermique supérieure à celle nécessaire pour devenir un obstacle.

C'est donc la probabilité pour un électron de conduction d'avoir une énergie thermique supérieure à l'énergie  $E_g(T)$ . La détermination de  $P$  [8,9] donne :

$$P = A^{-1} \ln \left[ 1 + \exp -\alpha \left( \frac{E_g(T)}{U} - 1 \right) \right] \quad (5.8)$$

$$\text{avec } A = 1,7054 \text{ et } \alpha = 1,5049$$

Dans cette expression  $U$  est l'énergie moyenne des atomes du gaz. Cette énergie est  $\frac{1}{2}kT$  pour chacun des trois degrés de liberté. Par ailleurs comme nous sommes à basse température, dans l'expression du logarithme l'exponentielle est petite et nous avons avec une bonne approximation :

$$P = A^{-1} \exp -\alpha \left( \frac{E_g(T)}{U} - 1 \right) \quad (5.9)$$

Compte tenu de (5.4), (5.5) et (5.7) il vient :

$$\ln \rho = \ln \rho_a - \ln A - \alpha \frac{E_g}{U} + \alpha \frac{E_m}{U} + \alpha \quad (5.10)$$

Les termes  $\ln \rho_a$ ,  $-\ln A$  et  $\alpha$  sont constants. Lorsque  $T$  tend vers zéro le terme  $-\alpha E_g/U$  tend vers moins l'infini la probabilité  $P$  tend vers zéro. Le corps tend vers l'état supraconducteur. Ce sont des impuretés qui pour le sodium et les conducteurs qui se rangent dans ce type de corps, sont responsables du terme  $\rho_i$  de la relation (1.1). A basse température nous savons que la chaleur spécifique  $C_e$  des électrons de conduction varie linéairement avec  $T$  nous avons  $C_e = \gamma T$  où  $\gamma$  est le coefficient linéaire. On a donc  $E_m = \frac{1}{2}\gamma T^2$ . Le terme  $\gamma$  est généralement exprimé par mol, comme le désordre résulte de chocs dans les toutes les directions de l'espace, il faut, pour une mole, remplacer  $U$  par  $3RT/2$ . Mais pour un atome gramme porteur des électrons de conduction seule la fraction  $dzêta$  reçoit l'énergie  $E_m$ . Pour en tenir compte il faut remplacer  $R$  par  $\zeta R$ . Il vient :

$$\alpha \frac{E_m}{U} = \alpha \frac{\gamma T}{3\zeta R} = dT \quad (5.11)$$

Dans cette expression  $d$  est la pente du logarithme de la résistivité. Ainsi la résistivité à basse température a bien un terme de variation exponentiel en température. Lorsque ce terme l'emporte sur le terme  $\alpha E_g/U$  dans l'expression (5.10) le logarithme de  $\rho$  présente une variation linéaire à basse température. C'est ce que montre la figure 2. Posons  $E_g = kT_g$ , l'expérience pour le sodium montre que  $T_g$  est inférieure à deux Kelvin [4 et figure 1]. Pour Na nous avons  $\gamma = 1,381$  m J/mol-degr<sup>2</sup>. Il vient :

$$\zeta = \frac{\alpha\gamma}{3Rd} \quad (5.12)$$

L'expérience donne pour le sodium  $d = 0,269$  et  $\zeta = 3.1 \cdot 10^{-4}$ . Il y a donc très peu d'atomes dont l'électron participe au passage du courant et l'on comprend que le libre parcours moyen soit très supérieur aux valeurs calculées en supposant que tous les atomes de sodium apportent un électron de conduction.

Il y a donc un petit nombre d'électrons contribuant au passage du courant associés à l'existence d'un gap. Ce résultat rapproche la conductibilité métallique de celles des semi-conducteurs et des verres métalliques.

### 5.5 *Le libre parcours moyen*

Pour calculer le libre parcours moyen à basse température remarquons que la conductivité est proportionnelle au temps moyen entre l'émission et l'absorption d'un électron. D'après les données expérimentales de MacDonald et Mendelssohn [4] à 2°K le rapport entre la résistance à cette température et celle à 300°K est  $R(2^\circ\text{K})/R(300^\circ\text{K}) \approx 10^{-3}$ . Ce résultat combiné au facteur  $\zeta$  conduit à  $\lambda(2^\circ\text{K}) \approx 10^6 \lambda(\text{électrons-libres } 300^\circ\text{K})$ . Avec  $\lambda(\text{électrons-libres } 300^\circ\text{K}) \approx 100\text{\AA}$  on aboutit à  $\lambda(2^\circ\text{K}) \approx 1$  cm résultat qui jusqu'ici restait surprenant dans le cadre du modèle classique de l'électron libre comme le souligne Kittel [5,7].

Parmi les expériences qui mettent en évidence de libres parcours moyens trop grands dans le cadre du modèle de l'électron libre il y a celles de Bernamont et Surdin sur les fluctuations de courant dans un conducteur [10-12]. Pour expliquer leurs résultats ils admettent l'existence de rares chocs mous, c'est à dire d'obstacles sur lesquels les électrons dissipent l'énergie électrique, d'où un libre parcours moyen beaucoup plus grand. Dans le modèle développé dans cette étude le nombre des atomes susceptibles de conduire à un choc mou est égal à celui des électrons

dzêta. De plus l'absorption d'un électron sur un obstacle est sujet à une certaine probabilité, il est donc naturel d'observer des fluctuations de résistance. Nous retrouvons donc une grande similitude avec l'analyse de Bernamont et Surdin.

### 5.6 Les supraconducteurs à haute température critique

L'hypothèse que seul un faible nombre d'électrons parmi ceux possibles participent à la conduction vient de l'étude des supraconducteurs à température critique élevée  $T_c$  [3]. L'étude de ces corps montre la nécessité d'impuretés structurales pour observer la conduction métallique et la supraconductivité. Il y a là une différence par rapport aux métaux qui n'est qu'apparente. En effet les défauts structuraux introduisent une première diminution du gap. Les fluctuations de ce gap liées aux différentes périodicités électroniques sont alors suffisantes pour le rendre presque nul. Les électrons dzêta correspondants sont alors pratiquement libres comme avec les métaux classiques. Sous cet angle le rôle des impuretés structurales est de permettre au gap, grâce aux fluctuations, d'atteindre des valeurs suffisamment faibles pour rendre le corps conducteur.

La vérification expérimentale montre que dans les supraconducteurs à température critique élevée  $T_c$  il y a également un facteur  $\zeta$ . Pour  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$  sur les courbes de Wu et al. [13] l'on trouve  $d = 1$ , compte tenu de la valeur  $\gamma = 3,1 \text{ mJ/mol-degr}^2$  donnée par Eckert et al. [14] l'on obtient  $\zeta = 1.9 \cdot 10^{-4}$ .

Ce résultat vient compléter l'interprétation du domaine haute température où les supraconducteurs à température critique élevée ont une résistivité qui varie linéairement avec  $T$  [15,16]. Au lieu d'avoir un nombre d'électrons et d'obstacles égal au nombre des atomes susceptibles d'apporter un électrons de conduction il n'y a qu'une très faible fraction de ces électrons qui participent à la conduction. Par contre à haute température tout les atomes susceptibles d'apporter un électrons de conduction peuvent devenir des obstacles. Nous supposons qu'ils le deviennent par ionisation thermique de leur électron de conduction. Cette ionisation étant désordonnée les électrons ainsi émis ne contribuent pas à l'intensité du courant mais les ion qu'ils laissent sont autant d'obstacles. Soit alors  $E_{ob}$  l'énergie de cette barrière. Si le solide est bien cristallisé la dispersion des valeurs de  $E_{ob}$  est faible, tous les obstacles se formeront au voisinage de la température  $T_c$  telle que  $E_{ob} \approx kT_c$ . De plus le désordre provoque une diminution de l'énergie de désordre  $E_{ob}$  et amplifie la variation de la résistivité  $\rho$  donnée par (5.5) qui est de type exponentielle. Ce



sont ces variations de résistivité qui donnent dans les cuprates la supraconductivité et que nous avons discuté par ailleurs [15, 16]. Ce qui est remarquable c'est que du fait du très petit nombre  $\zeta$  d'électrons de conduction la supraconductivité est le résultat d'un phénomène d'ordre désordre non pas sur les électrons de conduction mais sur les obstacles aux passages du courant. Maintenant pour les métaux comme le sodium l'on n'observe pas de brusque variation de la résistivité. Nous supposons que cette absence vient de la dispersion des valeurs de l'énergie  $E_{ob}$  de désordre.

Enfin il y a lieu de distinguer la supraconductivité observée avec les cuprates par exemple de celle observée avec des métaux ou alliages comme pour le gallium [17]. Pour le gallium en effet la chaleur spécifique manifeste un terme en  $\gamma T$  au dessus de la température critique alors que ce terme est présent dans les cuprates en dessous de cette température. Cela vient des deux types d'atomes porteurs des électrons de conduction : ceux porteurs des électrons  $\zeta$  et les autres. Pour certains composés ou métaux les atomes et par suite les électrons  $\zeta$  peuvent être ordonnés à température suffisamment basse. Ils ont alors une température de transition ordre-désordre tout comme les atomes autres que les atomes  $\zeta$ . C'est ainsi qu'il faut comprendre les variations de chaleur spécifique observées sur le gallium sur lequel nous reviendrons dans une étude séparée.

## 6 Conclusion

Ainsi avec des électrons localisés sur leur atome, l'étude de la conductivité métallique à basse température montre que dans les métaux seule une faible fraction  $\zeta$  parmi les électrons de conduction possibles participent effectivement au passage du courant. A basse température ce sont les atomes de ces électrons qui jouent le rôle d'obstacles. Pour les autres électrons l'énergie potentielle ne peut pas les exciter. Il y a là un point qui permet d'éclairer l'étude des supraconducteur car il y a deux types d'atomes porteurs des électrons de conduction : ceux porteurs des électrons  $\zeta$  et les autres. Les atomes de ces deux types peuvent chacun donner naissance à une transition ordre-désordre qui engendre chacune une transition supraconducteur-conducteur. Nous proposerons dans une étude séparée le calcul de la chaleur spécifiques des électrons  $\zeta$  qui fut une difficulté fondamentale du modèle d'électrons libres.

**Références**

- [1] Oudet X. Ann. Fondation Louis de Broglie, 25, 1-27, (2000).
- [2] Oudet X., Ann. Fondation Louis de Broglie, 17, n° 3, 315-345, (1992).
- [3] Oudet X., Ann. Fondation Louis de Broglie, 23, n° 3-4, 133-134, (1998).
- [4] MacDonal D. K. and Mendelssohn K., Proc. Roy. Soc., A 202, 103-126 (1950).
- [5] Kittel C., "Introduction to solid state physics", third edition, page 219, (1967), John Wiley and Sons.
- [6] Kittel C., "Introduction to solid state physics", second edition, chapter 10, (1967), John Wiley and Sons Page 232 dans la traduction française.
- [7] Kittel C., ref. 5, page 200.
- [8] Oudet X., Ann. Fondation Louis de Broglie, 12, 11-27 (1987).
- [9] Oudet X., Theoretical and Experimental Approaches to High-Tc and Conventional Superconductivity. Nova Science Publishers, Inc., 87-100, (1991).
- [10] Bernamont J., Proc. Phys. Soc., 49, 138-139, (1937).
- [11] Surdin M., Compte Rendu Acad. Sciences, 255, 1499-1501, (1962).
- [12] Surdin M. Ann. Fondation Louis de Broglie, 25, sous presse.
- [13] Wu M.K., Ashburn J.R., Torng C.J., Hor P.H., Meng R.L., Gao L., Huang Z.J., Wang Y.Q. and Chu C.W., Phys. Rev. Let., 58, 908-910, (1987).
- [14] Eckert D., Bezinge A., Junod A. and Muller J., Physica C, 153-155, 1036-1037, (1988).
- [15] Oudet X., Ann. Fondation Louis de Broglie, 14, 1-26 (1989).
- [16] Oudet X., In: Theoretical and Experimental Approaches to High-Tc and Conventional Superconductivity. Nova Science Publishers, Inc., 101-119, (1991).
- [17] Phillips N. E., Phys. Rev., 134, A385-A391, (1964).

*(Manuscrit reçu le 29 septembre 1999, révisé le 14 juin et le 10 novembre 2000)*