Contribution à l'étude de la conduction métallique

Maurice Surdin

CFR Laboratoire Mixte CNRS-CEA 91190 Gif-sur-Yvette

Ce qui frappe chez Georges c'est sa grande culture dans le domaine de la physique. Ainsi, au début des années 70, j'ai publié un article sur la possibilité d'assimiler l'état fondamental de l'atome d'hydrogene à un "cycle limite". Qui de nos collègues de l'époque connaissait le concept du cycle limite ?

Georges le connaissait. Ce qui m'a permis de faire sa connaissance et d'être co-opté à la Fondation Louis de Broglie. Georges est aussi un des rares physiciens qui admettent que "l'autre" fasse de la physique "autrement".

Enfin, on sait qu'un chercheur original ne fait pas nécessairement un bon Directeur de Laboratoire. Georges a réussi à concilier sa fonction de Directeur de la Fondation avec la poursuite de ses recherches.

Chapeau ! !

L'article qui suit est publié pour fêter le soixante-dixième anniversaire de Georges. Je souhaite qu'il le lise et qu'il ait autant de plaisir à le lire que j'ai eu à l'écrire.

Introduction

Dans ce qui suit on se propose d'examiner certains aspects peu étudiés de la conduction métallique. Ces effets sont les suivants :

1. L'effet Bernamont, ou les fluctuations de résistance dans un conducteur métallique. Quelquefois désignées par le "bruit en $1/\nu$".

2. L'effet Joule. Des trois traités : Mott et Jones [1] Shockley [2] et Ziman [3], dont les dates de publication couvrent un demi-siècle et qui

s'intéressent à divers aspects de la conduction métallique, seul le premier consacre un court paragraphe à cet effet.

3. L'effet d'un champ magnétique intense sur la conductibilité d'un métal massif.

4. La supraconductibilité inhérente à la conductibilité d'un métal.

Habituellement, pour établir la formule donnant la conductibilité électrique on considère [1,2,3] des chocs élastiques des électrons de conduction sur le réseau cristallin. Cependant, ces chocs élastiques ne peuvent pas rendre compte de l'effet Joule. Pour remédier à ce défaut et pour expliquer ses observations sur les fluctuations de résistance Bernamont [4] admet qu'en plus des chocs élastiques des électrons, de rares chocs mous avec les ions du réseau se produisent. On montre alors que l'effet Joule, dû à ces chocs mous, s'établit aisément (voir plus bas).

Chaque choc mou correspond à la disparition d'un électron de conduction, dont la durée de vie est notée par τ^*, mais d'autres électrons sont libérés ailleurs dans le métal. Ceci conduit à l'hypothèse de "l'ordre à grande distance" et à l'établissement d'une équation du type Ginzburg-Landau pour la supraconductibilité (voir ci-après).

Dans les textes modernes (l.c.) on considère des électrons de conduction qui se déplacent dans le réseau cristallin où ils subissent une diffusion élastique sur les ions du réseau. Le temps τ qui s'écoule entre deux chocs successifs - le temps de relaxation - est de l'ordre de 10^{-14} sec.

On introduit des grandeurs telles que m^* - la masse efficace des électrons de conduction et N^* - la densité électronique efficace.

Dans ces conditions on établit une relation donnant la conductibilité électrique σ du métal

$$\sigma = \frac{1}{9.10^{11}} \frac{N^* e^2 \tau}{m^*} \tag{1}$$

C'est une formule de caractère classique, cependant N^* et m^* sont calculés dans le cadre de la Mécanique Quantique. Comme il a été noté plus haut, l'éq (1) ne peut représenter la conductibilité, à moins que l'on ne remplace le temps de relaxation τ par la durée de vie moyenne des électrons de conduction τ^*. On a alors

$$\sigma = \frac{1}{9.10^{11}} . \frac{N^* e^2 \tau^*}{m^*} \tag{2}$$

Quand on compare les résultats expérimentaux avec les résultats théoriques, il faut tenir compte, par exemple, que dans l'éq (2) N^*, τ^*

et m^*, ne sont pas mesurés directement. D'autre part les formules théoriques sont établies pour des métaux purs. Or, dans la pratique les métaux dits "purs" sont d'une grande pureté mais, cependant, contiennent des impuretés en quantité suffisante pour modifier leurs propriétés par rapport au métal pur. Selon [1], où la comparaison entre les résultats théoriques et expérimentaux est attentivement examinée, l'accord est généralement meilleur qu'à un ordre de grandeur près. On considère satisfaisant quand l'accord est de l'ordre d'un facteur 3.

1. L'effet Bernamont

Bernamont [4,5] a découvert qu'aux bornes d'un conducteur métallique de faible volume, parcouru par un courant continu I, il apparaît une force électromotrice de fluctuations e_ν. Il a attribué cette f.é.m. de fluctuation, aux fluctuations de résistance. Il a défini la composante spectrale d'intensité (CSI) de la f.é.m. de fluctuations, notée par $\overline{e_\nu^2}$, le carré moyen de la f.é.m. de fluctuation à la fréquence ν dans une bande passante unité autour de ν. Soit N le nombre d'électrons de conduction de la résistance R considérée et N_o sa valeur moyenne. Soit M la partie fluctuante de N. M est un nombre petit comparé à N mais, cependant assez grand pour qu'on puisse le considérer comme une fonction continue du temps t. L'étude expérimentale montre que $\overline{e_\nu^2}$ est une fonction de la fréquence ν. Dans une certaine bande de fréquences on a

$$\overline{e_\nu^2} = R^2 I^2 \frac{\overline{M^2}}{N_o^2}.1/\nu \tag{3}$$

$\overline{e_\nu^2}$ est une fonction de la fréquence ν comme l'est le "bruit en $1/\nu$". La variation de $\overline{e_\nu^2}$ en fonction de ν comme l'indique l'éq (3) ne peut être valable que dans une bande de fréquence limitée. En effet, si on considère l'intégrale

$$e^2 = \int_o^\infty \overline{e_\nu^2} d\nu \tag{4}$$

qui représente l'énergie totale de fluctuations, elle est infinie. Par ailleurs, des considérations sur les fonctions de corrélations montrent qu'en haute fréquence on doit avoir une décroissance de $\overline{e_\nu^2}$ au moins comme $1/\nu^2$. Pour pallier ce défaut, Bernamont a émis l'hypothèse suivante : en plus des chocs élastiques des électrons de conduction sur les ions du réseau, il se produit de rares chocs mous. Chaque choc mou correspond à la disparition d'un électron de conduction, dont la durée de vie moyenne est notée par $\tau^* = 1/\alpha$ où α est le paramètre de recombinaison. D'autres électrons sont libérés ailleurs dans le métal, de sorte que le nombre d'électrons de conduction reste constant en moyenne. Avec cette nouvelle hypothèse on trouve

$$\overline{e_\nu^2} = R^2 I^2 \frac{\overline{M^2}}{N_o^2} \cdot \frac{4\alpha}{\alpha^2 + 4\pi^2\nu^2} \tag{5}$$

Ici on a bien pour les fréquences élevées $\nu \gg \alpha$ une variation de $\overline{e_\nu^2}$ en $1/\nu^2$. $\overline{e_\nu^2}$ est constant, indépendant de ν pour les basses fréquences $\nu \ll \alpha$. Mais l'éq (5) ne rend pas compte de la partie de la courbe où $\overline{e_\nu^2}$ varie comme $1/\nu$.

Pour remédier à ce défaut Bernamont [6] complète son hypothèse précédente en supposant que chaque groupe de dn électrons a un paramètre α compris entre α et $\alpha + d\alpha$ les α varient entre deux limites α_1 et α_2 avec $\alpha_1 < \alpha_2$. On peut montrer alors [7] que la courbe $\overline{e_\nu^2}$ en fonction de ν se compose de trois branches :

- pour les basses fréquences où $\nu \ll \alpha_1$, $\overline{e_\nu^2}$ est indépendante de ν.
- pour les fréquences comprises entre α_1 et α_2 ; $\alpha_1 < \nu < \alpha_2, \overline{e_\nu^2}$ varie comme $1/\nu$
- pour les hautes fréquences $\nu \gg \alpha_2, \overline{e_\nu^2}$ varie comme $1/\nu^2$.

On retiendra, en conclusion, que l'hypothèse de chocs mous permet de rendre compte des résultats de mesure sur l'effet Bernamont. On doit cependant compléter cette hypothèse pour pouvoir expliquer le comportement aux fréquences moyennes.

2. L'effet Joule

Si on ne considère que les chocs élastiques des électrons de conduction avec les ions du réseau cristallin, il est difficile, sinon impossible, de rendre compte de l'effet Joule. L'hypothèse de Bernamont permet d'établir la relation donnant l'effet Joule. En effet, soit τ^* la durée de vie moyenne et s le libre parcours moyen des électrons de conduction. Ainsi, un groupe de n_0 électrons après un parcours de longueur x dans la direction du champ électrique appliqué E se réduit à

$$n = n_0 e^{-x/s} \tag{6}$$

Le nombre de chocs mous pendant l'unité de temps que font n_0 électrons est n_0/τ^* L'énergie acquise, en moyenne, par un électron aux dépens du champ électrique E est eEs, où e est la charge élémentaire. La puissance, par unité de volume, cédée au réseau est

$$W = \frac{n_0}{\tau^*} eEs \tag{7}$$

or

$$s/\tau^* = v = \mu E \tag{8}$$

où v est la vitesse moyenne et μ est la mobilité. On tire

$$W = eE^2 n_0 \mu \tag{9}$$

Mais comme $\sigma = 1/\rho = en_0\mu$ et $J = \sigma E$, où σ est la conductibilité, ρ la résistivité et J la densité du courant, on déduit que la puissance perdue par effet Joule par unité de volume est

$$W = \rho J^2 \tag{10}$$

On constate que l'hypothèse de Bernamont est essentielle pour l'établissement de l'éq (10).

3. Effet magnétorésistif.

Dans ce qui suit on utilise la magnétorésistance relative au métal massif sans défauts pour comparer les résultats expérimentaux à la théorie. On peut ainsi obtenir une estimation des paramètres tels que N^* et τ^*. Le rayon de courbure d'un électron de conduction dû au champ magnétique appliqué H est

$$r = \frac{cm^* v}{eH} \tag{11}$$

où v est la vitesse de l'électron. On appelle le champ magnétique birésistif, noté par H_d le champ magnétique qui à une température donnée double la résistivité du métal. Dans ces conditions le libre parcours moyen

$$l = v\tau^* = r \tag{12}$$

d'où

$$H_d = \frac{cm^*}{e\tau^*} \tag{13}$$

On dispose ainsi de deux équations : l'éq (2), donnant la conductibilité σ et l'éq (13) donnant le champ H_d. (σ et H_d sont mesurés expérimentalement). On cherche alors à déterminer les trois grandeurs N^*, m^* et τ^*. Avec l'aide de la Mécanique Quantique on peut estimer m^*. On trouve que m^* peut varier entre $2m$ et $20m$, où m est la masse classique de l'électron. Tenant compte de la précision recherchée on choisit pour m^* une valeur moyenne et on pose $m^* = 10^{-26}$ gr. Ce qui précède sera appliqué à la détermination des grandeurs relatives au Bismuth et au Cuivre

Bismuth. Les expériences de Kapitza [8] ont montré que la loi linéaire de variation de la résistance est pratiquement indépendante de l'orientation du cristal relativement à la direction du champ magnétique appliqué, pour des valeurs du champ allant jusqu'à 300 000 G. La résistivité est mesurée dans un plan perpendiculaire à la direction du champ magnétique. A la température ambiante on trouve $H_d = 20\ 000$ G. Utilisant l'éq (13) on a

$$\tau^* = \frac{m^* c}{e H_d} = 3.10^{-11}\text{sec} \tag{14}$$

Pour le Bi on a $\rho = 120 \times 10^{-6}$ Ohm.cm, d'où avec l'aide de l'éq (2) on a

$$N^* = \frac{m^*.9.10^{11}}{e^2 \tau^* \rho} = 10^{19}\text{cm}^{-3} \tag{15}$$

On peut définir une quantité $n^* = N^*/N$ où N est le nombre d'atomes du métal par unité de volume. Pour le Bismuth on a $N = 2,8 \times 10^{22}\text{cm}^{-3}$, d'où $n^* = 3,3 \times 10^{-4}$. La valeur de n^* ainsi trouvée correspond à celle donnée par [1].

Cuivre. La référence [1] donne $n^* = 0,37$; on trouve alors $n^* = 3 \times 10^{22}\text{cm}^{-3}$ et en utilisant l'éq (2) on a

$$\tau^* = \frac{m^* 9.10^{11}}{N^* e^2 \rho} = 0.77.10^{-11}\text{sec} \tag{16}$$

Avec l'éq (13) et cette valeur de τ^* on obtient

$$H_d = \frac{m^* c}{e \tau^*} = 8 \times 10^5 \text{ G} \tag{17}$$

Kapitza [8] trouve expérimentalement $H_d = 5,3 \times 10^5$ G.

La comparaison des valeurs de τ^*, déduite de l'expérience, aussi bien pour le bismuth que pour le cuivre, avec la valeur $\tau = 10^{-14}$ sec, montre que l'hypothèse de Bernamont de rares chocs mous est justifiée. Comme, d'autre part, elle rend compte de l'effet Joule, on retiendra le modèle de la conductibilité des métaux de Bernamont.

4. La supraconductibilité

L'hypothèse de Bernamont a une conséquence inattendue. En effet, quand un électron effectue un choc mou il est abosrbé par le réseau. Afin que le nombre moyen des électrons de conduction reste le même, un autre électron, ailleurs dans le métal, est libéré. Il y a donc un "ordre à grande distance". Les informations de la "mort" d'un électron, ou de sa naissance seraient transmises par la cessation ou le commencement de l'onde de de Broglie associée.

On va définir l'ordre à grande distance η qui corrèle l'émission et l'absorption. L'hypothèse centrale est [9]

$$\rho = \rho_0(1 - \eta) \tag{18}$$

où ρ_0 est la résistivité habituelle du métal. L'agitation thermique augmente l'amplitude de l'oscillation des atomes autour de leur site d'équilibre, ce qui à son tour accroît la probabilité d'un choc mou, c'est-à-dire la résistivité. Soit p la probabilité qu'a un électron de subir des chocs élastiques pendant un intervalle de temps dt et q la probabilité qu'il subisse un choc mou, on a

$$p + q = 1 \tag{19}$$

On définit l'ordre η par

$$\eta = \frac{p - q}{p + q} \tag{20}$$

L'émission qui compense les électrons absorbés ne peut se faire indépendamment du nombre des électrons de conduction déjà présents dans le réseau cristallin. C'est un phénomène collectif. Le gaz des électrons de conduction est "coordonné", en quelque sorte, l'ordre est donné par l'équation (20).

Soit V la différence d'énergie entre un électron p et un électron q, d'après la distribution de Boltzmann à l'équilibre à la température T on a

$$q/p = e^{-V/kT} \tag{21}$$

d'où

$$\eta = \frac{1 - e^{-V/kT}}{1 + e^{-V/kT}} \tag{22}$$

Par analogie avec la théorie du ferromagnétisme de Weiss ou celle des superréseaux de Bragg et Williams [10] on admet qu'il existe un champ interne qui lie l'énergie V à l'ordre η soit

$$V = V_0 \eta \tag{23}$$

Combinant les équations (22) et (23) on obtient la température critique

$$T_c = V_0/2k \tag{24}$$

On conclut que pour toute température $T < T_c$ pour T décroissant η tend vers 1. Ainsi pour $T = T_c/2$ on a $\eta = 0.964$ et pour $T = T_c/3$ on a $\eta = 0.995$. L'effet Joule décroît pour disparaître quand $\eta = 1$, on a un supraconducteur. Pour toute température $T > T_c$ on a une conduction normale avec $\eta = 0$. Le champ interne ne rend pas compte de toutes les propriétés de la supraconductibilité. Seule une grandeur V est disponible pour décrire les propriétés du réseau et de son interaction avec les électrons. Comme il s'agit de la "compétition" entre les électrons p et q on va décrire ce phénomène par les équations de compétition de Lotka-Volterra.

$$\frac{dp}{dt} = -\alpha p + bqp \quad , \quad p + q = 1 \tag{25}$$

où la deuxième équation de compétition est remplacée par l'éq (25b). C'est le deuxième terme du second membre de (25a) qui est intéressant ici ; il décrit le passage de l'état normal à l'état supraconducteur. En combinant l'éq (25a), réduite à $\frac{dp}{dt} = bqp$ avec (25b) on obtient

$$\frac{dp}{dt} = bp - bp^2 \tag{26}$$

Dans l'étude de ce type d'équations il est de coutume [11] d'introduire un paramètre d'ordre ψ, tel que

$$\psi = \sqrt{p}.e^{i\phi} \quad , \quad p = \mid \psi \mid^2 \tag{27}$$

à une constante près, ϕ est une phase. On reconnaît la fonction d'onde ψ d'une paire d'électrons de Cooper au niveau fondamental d'énergie (voir par exemple dans Feynmann [12] comment les équations (26) et (27) rendent compte de divers aspects, dont l'effet Josephson, de la supraconductibilité). L'éq (26) s'écrit alors

$$\frac{d\psi}{dt} = \frac{b}{2}\psi - \frac{b}{2} \mid \psi \mid^2 \psi \tag{28}$$

L'éq (28) ressemble à une équation du mouvement où le terme $md^2\psi/dt^2$ serait négligeable devant le terme de "frottement" $d\psi/dt$. Le deuxième membre de l'équation (28) dérive d'un "potentiel"

$$U = -\frac{b}{4} \mid \psi \mid^2 + \frac{b}{8} \mid \psi \mid^4 + P \tag{29}$$

Pour être complet U doit comprendre (dans P) des termes dépendant de $\nabla\psi$ et de $\dot{\psi}$ et, éventuellement de "l'énergie" d'un champ fluctuant. Dans l'état supraconducteur $\nabla\psi$ et $\dot{\psi}$ sont nuls. Mais pour l'étude de l'approche à cet état on doit en tenir compte. Ce modèle est plus riche que le précédent, on dispose des coefficients de $\mid \psi \mid^2$ et de $\mid \psi \mid^4$ ainsi que de ceux des termes $\nabla\psi$ et $\dot{\psi}$ pour décrire l'effet du réseau sur les électrons de conduction.

Remarque

Il est intéressant de noter que l'hypothèse de Barnamont conduit à considérer deux fluides électroniques co-existants - les électrons p et les électrons q. Les premiers seraient responsables de la supraconductibilité alors que les seconds seraient responsables de l'effet Joule.

Selon cette notion tout métal pourrait devenir, à basse température, supraconducteur, s'il satisfait, par exemple, à la condition de posséder un champ interne.

Annexe

Comme il a été dit plus haut, il n'est pas possible de concevoir la résistance électrique d'un métal si on ne considère que les chocs élastiques des électrons de conduction. En effet, la résistance représente la perte de l'énergie acquise par les électrons au dépens du champ électrique appliqué et cédée au réseau cristallin. Or dans les traités [1,2,3] on ne considère que des chocs élastiques - des processus où il n'y a pas d'échange d'énergie entre les électrons et le réseau. On aboutit, cependant, à la formule donnant la conductibilité. Le problème se pose alors : où est le hiatus ? En écrivant l'éq (1), à savoir :

$$\sigma = \frac{1}{9.10^{11}} . \frac{N^* e^2 \tau}{m^*}$$

où τ est le temps de relaxation ($\approx 10^{-14}$ sec) c'est-à-dire le temps moyen entre deux chocs élastiques on admet implicitement que chaque électron n'a de vie qu'entre deux chocs sucessifs. Celà est en contradiction avec l'hypothèse de chocs élastiques. On peut alors conclure : l'obtention d'une équation donnant la conductibilité électrique du type éq (1) est impossible dans le cadre de l'hypothèse de chocs élastiques des électrons de conduction sur le réseau cristallin. Ainsi on doit abandonner la dérivation habituelle et la remplacer par celle qui découle de l'hypothèse de Bernamont.

Références

[1] N.F. Mott et H. Jones, The Theory of the Properties of Metals ans Allovs. Oxford Univ. Press 1936
[2] W. Shockley, Electrons and Holes in Semiconductors. Van Nostrand 1953
[3] J.M. Ziman, Principles of the Theory of Solids. Cambridge Univ. Press 1985
[4] J. Bernamont, CRAS (Paris) **198**, 1755 (1934) ; **198**, 2144 (1934)
[5] J. Bernamont, Ann. de Physique **7**, 71 (1937)
[6] J. Bernamont, Proc. Phys. Soc. **49**, 138 (1937)
[7] M. Surdin, Le Journal de Physique et le Radium, **12**, 777 (1951)
[8] P. Kapitza, Proc. Roy. Soc. **A119**, 401 (1923) ; **A123**, 292, 342 (1929)
[9] M. Surdin, Ann. Fond. Louis de Broglie **14**, 27 (1989)
[10] W.L. Bragg et E.J. Williams, Proc. Roy. Soc. **A145**, 699 (1934)
[11] H. Haken, Rev. Mod. Phys. **47**, 67 (1955)
[12] R.P. Feynman, *Lectures in Physics III* 21-2 Addison Wesley 1965

(Manuscrit reçu le 10 mai 2000)