

**THE BIPOLARON MODEL IN TRANSPORT PROPERTIES OF  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$   
SUPERCONDUCTOR PREPARED BY ADDING  $\text{Pr}_2\text{Co}_7$  MAGNETIC  
NANOPARTICLES**

D. Mani Kongnine<sup>1\*</sup>, A. Hamrita<sup>2</sup>, and K. Napo<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Université de Lomé – Faculté des sciences – Laboratoire sur l’Energie Solaire – BP 1515,  
Lomé - Togo

<sup>2</sup>Université de Carthage – Faculté des sciences de Bizerte – Laboratoire de Physique des  
Matériaux, de Microscopie électronique et de Microanalyse, Zarzouna 7021, Bizerte – Tunisie

Received: 25 May 2016 / Accepted: 14 April 2017 / Published online: 01 May 2017

**ABSTRACT**

Samples with the addition of ferromagnetic nanoparticles of  $\text{Pr}_2\text{Co}_7$  on  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (YBCO) polycrystalline superconductor were prepared by the standard solid state reaction method. The analysis of x-ray diffraction patterns by Rietveld refinement indicates orthorhombic to tetragonal phase transformation and oxygen rate reduction from  $x=0.3\%$  of  $\text{Pr}_2\text{Co}_7$  content. Resistivity at room temperature increases as  $\text{Pr}_2\text{Co}_7$  content increases. The normal state resistivity versus temperature was analyzed properly by the bipolaron model. It suggested the increase of mobile charge localization with  $\text{Pr}_2\text{Co}_7$  content.

**Keywords:**  $\text{Pr}_2\text{Co}_7$  ferromagnetic nanoparticles, high temperature superconductor, bipolaron model, localization of mobile charge.

Author Correspondence, e-mail: [kongnine@yahoo.com](mailto:kongnine@yahoo.com)

doi: <http://dx.doi.org/10.4314/jfas.v9i2.20>



## 1. INTRODUCTION

Depuis leur découverte par Bednorz et Muller [1], l'origine de la supraconductivité dans les supraconducteurs à haute température, notamment les cuprates, malgré des avancées [2,3] reste inconnue. La théorie BCS qui explique convenablement la supraconductivité des supraconducteurs "conventionnels" par une interaction attractive entre deux électrons via des phonons est mis en défaut par la supraconductivité à haute température. En effet, elle affirme que la température de transition supraconductrice ne devrait pas dépasser les 30K et que la supraconductivité est incompatible avec le magnétisme. L'apparition des cuprates et, la découverte récente des pnictures dont la structure contient le fer magnétique, mettent en défaut cette théorie [4-6].

Le comportement électrique de l'état normal des cuprates supraconducteurs, conducteur, n'est pas expliqué par le modèle de la structure des bandes de la physique du solide. Il ne s'explique que par le caractère d'isolant de Mott dopé [7,8], les porteurs de charge étant des trous, situés dans les plans  $\text{CuO}_2$ , caractéristiques des oxydes supraconducteurs. Les courbes de résistivité électrique en fonction de la température montrent une ouverture de gap. Il est communément admis que la compréhension de ce comportement pourrait expliquer la supraconductivité à haute température.

Afin d'apporter une contribution à la compréhension de ces phénomènes, l'étude de l'état normal du supraconducteur YBCO, traité avec ajout de différents pourcentages d'un composé ferromagnétique, le  $\text{Pr}_2\text{Co}_7$ , est faite.

## 2. MODELE DU BIPOLARON

Plusieurs modèles théoriques expliquent la non linéarité de la résistivité parmi lesquels celui du bipolaron. D'après ce modèle, les bipolarons sont créés dans les cuprates par l'interaction des trous avec les phonons optiques. Ils sont à la fois dépendants de la concentration des porteurs de charge et de la structure cristallographique de l'oxyde. Les bipolarons pouvant être des électrons appariés ou des trous appariés en rapport à la polarisation intrinsèque du cristal [9].

En fait, il est fait l'hypothèse qu'une fraction de porteurs de charge est localisée par des

désordres.

Dans le modèle du bipolaron proposé par Alexandrov et Mott, les états d'énergie basse sont caractérisés par l'existence simultanée de bipolaron et de polarons thermiquement excités. La déviation à la linéarité de la résistivité des cuprates s'explique par l'excitation thermique des polarons. A l'état normal, le gaz de Bose est non dégénéré et la condensation des bipolarons ne survient qu'en dessous de  $T_c$ . Les polarons thermiquement excités sont donc responsables de la résistivité de l'état normal dans les cuprates sous dopés en dessous de la température  $T_g$ , où la densité des bipolarons est comparable à celle des polarons. Dans la zone  $T \ll T_g$ , le nombre de polarons est faible. La bande d'énergie occupée par un bipolaron est séparée de celle d'un polaron par le gap d'énergie  $\Delta/2 = K_B T_g$ , est l'énergie d'appariement des bipolarons. Ce modèle prédit la résistivité électrique de l'état normal sous la forme :

$$\dots(T) = \dots_0 \frac{(T/T_L)^2 + \exp(-\tilde{S}/T)}{\left[1 + A(T/T_c) y^{1/2} \exp(-T_g/T)\right]} \quad (1)$$

$$y \approx 1 - \exp(-T_0/T) \quad (2)$$

Où  $\dots_0 = bm_b / \left[2e^2(x - n_L)\right]$ ,  $x$  est la concentration du dopant et  $n_L$  le nombre de charges localisées par des désordres.  $T_L = (b/a)^{1/2}$  où  $a$  est la contribution à la diffusion des porteurs de charges itinérants et  $b$  celle des phonons optiques.  $A = (m_b/m_p)^{5/2} \approx 6$  est le rapport massique du bipolaron et du polaron.  $T_0 = f(x - n_L)/m_b \approx T_c, T_g$  est la température du pseudogap et  $\hbar\omega$  l'énergie des phonons optiques [10-12].

### 3. EXPÉRIMENTATION

La synthèse par réaction à l'état solide a été utilisée pour élaborer des échantillons d'YBCO ( $YBa_2Cu_3O_y$ ) auxquels ont été ajoutés des nanoparticules magnétiques de  $Pr_2Co_7$  (50 nm en moyenne). La synthèse a été faite en deux étapes. Au cours de la première étape, la phase "pure" d'YBCO a été synthétisée par mélange stœchiométrique des quantités très pures de  $Y_2O_3$  (99,9%), de  $Ba_2CO_3$  (99,9%) et de  $CuO$  (99,9%) dans un mortier en agate. Le mélange a été pastillé à la pression de 750 MPa et placé dans des creusets en alumine avant d'être

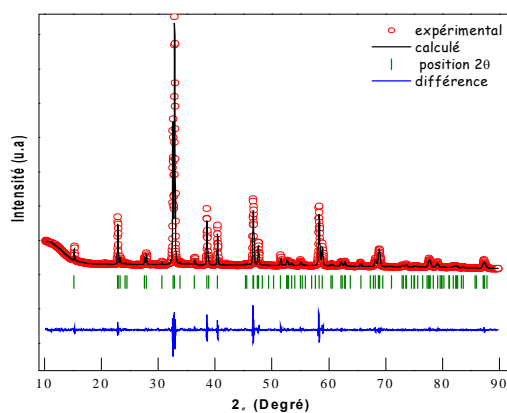
calciné à 950°C pendant 12 heures à l'air. A la seconde étape, après refroidissement du four, les pastilles ont été finement broyées dans le mortier en agate et des pourcentages en masse  $x\%$  de particules nanométriques de  $\text{Pr}_2\text{Co}_7$  y ont été ajoutées ( $x=0,0 ; 0,1 ; 0,3 ; 0,5$ ). Puis, les échantillons ont été à nouveau broyés, mis en pastille à la pression de 750 MPa et recuits dans les mêmes conditions que précédemment.

La structure cristallographique des échantillons a été caractérisée par la diffraction des rayons x sur poudre en utilisant le diffractomètre Philips 1710 avec la radiation  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). Les paramètres de maille ont été déterminés par la méthode Rietveld en faisant un affinement avec le logiciel FULLPROF.

La résistivité en fonction de la température a été réalisée par le système cryogénique CCS 450, en utilisant la méthode des quatre points, sur des échantillons découpés sous forme parallélépipédique, pratiquement de mêmes dimensions. La laque d'argent a été utilisée pour faire des contacts électriques avec une résistance de contact inférieure à  $0,5 \text{ } \Omega$ . L'étude de la résistivité de l'état normal a été faite par ajustement des courbes expérimentales par le modèle du bipolaron suivant l'équation 1.

#### 4. RÉSULTATS ET DISCUSSION

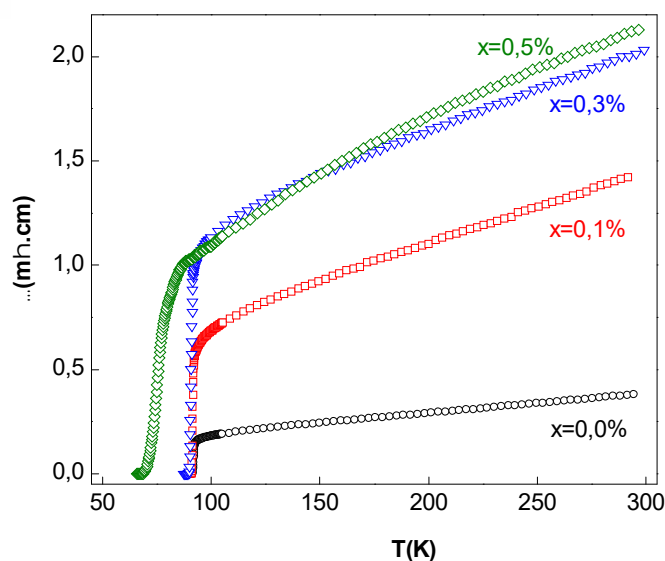
L'analyse des spectres de diffraction de rayon x sur poudre a été faite en détail dans un précédent travail [13]. Un exemple de l'ajustement des spectres par la méthode Rietveld est illustré à la Fig.1.



**Fig.1.** Ajustement des spectres de diffraction sur poudre par la méthode Rietveld utilisé pour déterminer les paramètres de maille  $a$ ,  $b$  et  $c$  des échantillons. Exemple de l'échantillon exempt de  $\text{Pr}_2\text{Co}_7$

De ces ajustements, des paramètres de mailles a, b et c ont été déterminés. En utilisant ces paramètres, le degré d’orthorhombicité a été calculé et la teneur d’oxygène déduite par la formule  $y = 75,25 - 5,856 \cdot c$  [14]. Ces résultats résumés dans le tableau 1 montrent la diminution du degré d’orthorhombicité et de la teneur en oxygène.

Les mesures électriques de la résistivité sont représentées à la Fig.2. Elles montrent que la résistivité de l’état normal croît avec l’ajout de  $\text{Pr}_2\text{Co}_7$  tandis que la température de transition supraconductrice  $T_c$  diminue.



**Fig.2.** Courbes de résistivité électrique en fonction de la température des échantillons contenant x% de  $\text{Pr}_2\text{Co}_7$

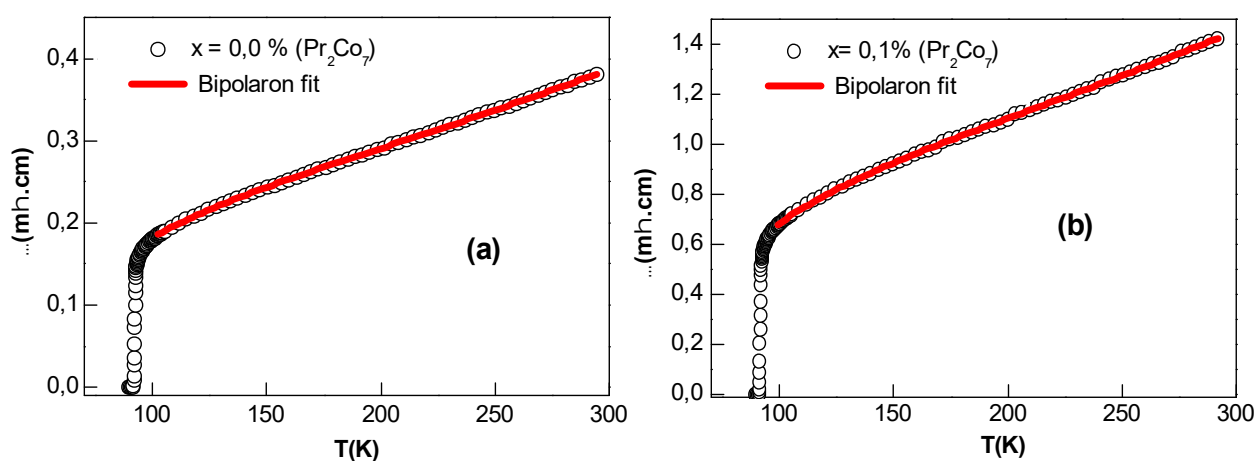
**Tableau 1.** Température de transition  $T_c$ , degré d’orthorhombicité et taux d’oxygène des échantillons traités avec ajout de x% de  $\text{Pr}_2\text{Co}_7$  à l’YBCO

Echantillon (x% de $\text{Pr}_2\text{Co}_7$ )	$T_c$	$\frac{(b-a)}{(b+a)}$	$y = 75,25 - 5,856 \cdot c$
x=0,0	91,50	0,00830626	6,91293952
x=0,1	90,71	0,00821128	6,9022816
x=0,3	89,46	0,00764371	6,8697808
x=0,5	70,00	0,00668915	6,87347008

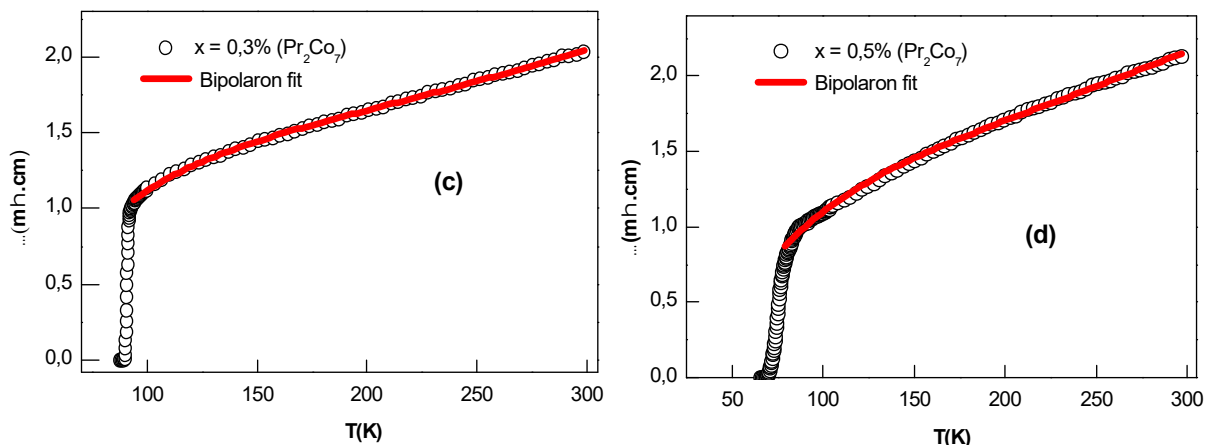
La structure cristallographique de l’YBCO montre l’existence des plans  $\text{CuO}_2$  ( $\text{Cu}_2$ ) et des

chaines CuO (Cu1) dont le rôle dans la supraconductivité des cuprates est très important. Ce rôle est essentiellement dû à la teneur en oxygène, à leur ordre électronique en rapport avec la valence partielle du cuivre. Les chaines CuO, isolantes, sont les pourvoyeurs de porteurs de charges qui sont des trous dans les plans CuO<sub>2</sub> conducteurs [15-17]. Des études ont montré une corrélation des paramètres de maille et des propriétés supraconductrices de l'YBCO avec la teneur en oxygène. Pour  $y=6$ , la structure est quadratique et le composé YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub> est isolant. Lorsque le taux d'oxygène augmente, la structure devient orthorhombique et la supraconductivité apparaît pour des taux d'oxygène compris entre  $6,35 < y < 6,93$  [18]. Pour ce qui est de notre étude, l'augmentation de la résistivité de l'état normal (Fig.2.) traduirait une probable diminution de la concentration des trous. La diminution du degré d'orthorhombicité et de la teneur en oxygène (colonne 3 et 4 du Tableau 1) semble le confirmer. Comme conséquence, les propriétés supraconductrices sont dégradées et la température de transition supraconductrice diminue (colonne 2 du Tableau 1).

Afin de mieux comprendre le comportement électrique de la résistivité de l'état normal, nous avons simulé les courbes de résistivité en utilisant le modèle du bipolaron. Les Fig.3. et Fig.4. montrent l'ajustement des courbes expérimentales (en noir) avec celles de la simulation (en rouge) des différents échantillons élaborés.



**Fig.3.** Ajustement de la courbe expérimentale (en noir) avec le modèle du bipolaron (en rouge) de l'échantillon contenant (a)  $x=0,0\%$  et (b)  $x=0,1\%$  de  $Pr_2Co_7$



**Fig.4.** Ajustement de la courbe expérimentale (en noir) avec le modèle du bipolaron (en rouge) de l'échantillon contenant (c)  $x=0,3\%$  et (b)  $x=0,5\%$  de  $Pr_2Co_7$

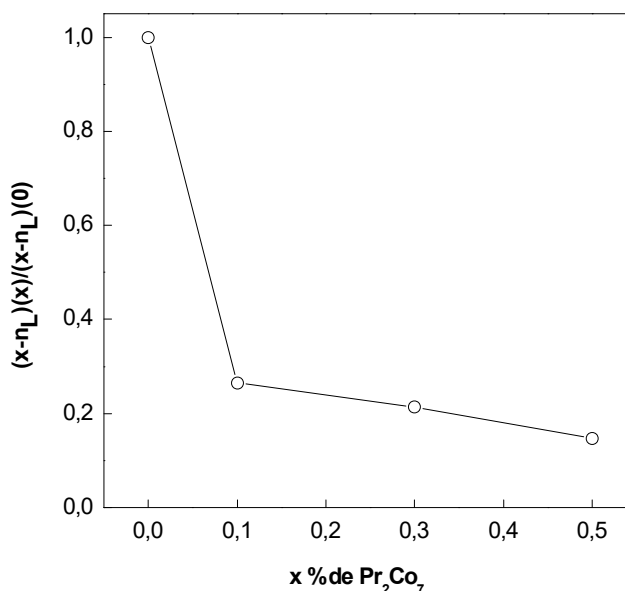
Nous constatons une remarquable concordance entre les courbes expérimentales et les courbes simulées, confirmées par les valeurs du facteur de qualité  $\chi^2$ , représentées dans le tableau 2 qui rassemble les paramètres du modèle déterminés par l'affinement.

**Tableau 2.** Paramètres d'ajustement obtenus à partir des courbes de résistivité des différents échantillons considérés. Les valeurs de  $t^2$  témoignent de la justesse de l'ajustement.

$x$	$\rho_0 (m.cm)$	$T_0 (K)$	$T_L (K)$	$T_g (K)$	$t^2$
0,00	0,9	134,28	408,63	142,48	0,999
0,10	3,4	140,35	424,81	155,79	0,999
0,30	4,2	124,86	427,35	210,90	0,999
0,50	6,1	137,80	509,03	141,08	0,996

Le Tableau 2 montre l'augmentation des paramètres  $\rho_0$  et  $T_L$  avec l'ajout de  $Pr_2Co_7$ . Ce qui se traduit d'une part par la localisation de plus en plus importante des charges mobiles associée à une augmentation de leur diffusion avec les phonons optiques. Pour les échantillons contenant 0,3% et 0,5% de  $Pr_2Co_7$ , nous constatons une anomalie d'évolution des paramètres  $T_0 (K)$  et  $T_g$  en rapport avec les autres échantillons. Ceci pourrait s'expliquer

par le fait qu'à partir de 0,3% d'addition de  $\text{Pr}_2\text{Co}_7$ , la structure cristallographique de nos échantillons commence à passer d'orthorhombique à quadratique [13], augmentant le désordre dans le composé. Ce changement de structure est le résultat de la diminution de la teneur d'oxygène induisant un désordre électronique pouvant diminuer la densité d'état ou simplement la concentration des porteurs de charges. La Fig.5 montre la décroissance relative de la quantité des porteurs de charge libres en fonction du taux d'addition de  $\text{Pr}_2\text{Co}_7$ . Cette décroissance se traduit par la diminution de la température de transition supraconductrice comme le montre le Tableau 1, indiquant ainsi une détérioration de la supraconductivité de l'YBCO suite à l'addition du  $\text{Pr}_2\text{Co}_7$ .



**Fig.5.** Densité relative de charges libres  $(x-n_L)(x)/(x-n_L)(0)$  des échantillons traités par addition de x% de  $\text{Pr}_2\text{Co}_7$  au supraconducteur YBCO

#### 4. CONCLUSION

Le modèle du bipolaron a été utilisé pour expliquer la conductivité électrique de l'état normal du composé polycristallin YBCO préparé avec addition de différents pourcentages de nanoparticules de  $\text{Pr}_2\text{Co}_7$ . Les résultats montrent que la présence du  $\text{Pr}_2\text{Co}_7$  modifie la structure cristallographique de l'YBCO par dépektion d'oxygène, détériorant ainsi la supraconductivité par diminution de la densité des porteurs de charge mobiles en les localisant.



## 5. RÉFÉRENCES

- [1] Bobroff J. Une supraconductivité magnétique? La Recherche, 2011, 456, 56-59
- [2] Alexandrov A S, Zhao G M. New Journal of Physics 14, 2012, 013046 (10pp),  
doi: [10.1088/1367-2630/14/1/013046](https://doi.org/10.1088/1367-2630/14/1/013046)
- [3] Mona B, Ilya E, Georges A S. Phys Rev B 79, 2009, 214507(15pp),  
doi: [10.1039/P19900002437](https://doi.org/10.1039/P19900002437)
- [4] Jie Y, Xiao-Li S, Wei L, Wei Y, Zheng-Cai L, Zhi-An R, Guang-Can C, Xiao-Li D, Li-Ling S, Fang Z, Zhong-Xian Z. New Journal of Physics 11, 2008, 025005(5pp),  
doi: [10.1088/1367-2630/11/2/025005](https://doi.org/10.1088/1367-2630/11/2/025005)
- [5] Deepa K, Alim O, Katrin K, Ulrich B, Walter S, Andreas L-J, Helge R. New Journal of Physics 11, 2009, 025023(27pp),  
doi: [10.1088/1367-2630/11/2/025023](https://doi.org/10.1088/1367-2630/11/2/025023)
- [6] Hai-Hu W. Adv. Mater 20, 2008, 3764-3769,  
doi: [10.1002/adma.200801623](https://doi.org/10.1002/adma.200801623)
- [7] Hidekazu M, Sunao S, Shin-ichiro T, Keita I, Yoshio K, Parasharam M S, Akira I. Physica C 470, 2010, S7-S11,  
doi: [10.1016/j.physc.2009.10.083](https://doi.org/10.1016/j.physc.2009.10.083)
- [8] Sahoo B K, Panda B N. Physica C 470, 2010, 547-552,  
doi: [10.1016/j.physc.2010.05.001](https://doi.org/10.1016/j.physc.2010.05.001)
- [9] Lee C M, Gu S W, Lamy C C. Roles of phonon-induced potentials for a bipolaron in a superconductor. J. Phys.: condens. Matter 8, 1996, 3195-3206
- [10] Ghorbani S R, Rostamabadi E. Physica C 468, 2008, 60-65,  
doi: [10.1016/j.physc.2007.10.013](https://doi.org/10.1016/j.physc.2007.10.013)
- [11] Aghabagheri S, Mohammadizadeh M R. Supercond. Sci. Technol. 23, 2010, 045003(4pp),  
doi: [10.1088/0953-2048/23/4/045003](https://doi.org/10.1088/0953-2048/23/4/045003)
- [12] Esmaeli A, Sedghi H, Golzan M M. J. Supercond. Nov. Magn., 2011, 24, 2237-2242,

doi: [10.1007/s10948-011-1190-9](https://doi.org/10.1007/s10948-011-1190-9)

[13] Mani K D, Hamrita A, Ben Salem M K, Napo K. Effet de l'addition des nanoparticules de  $\text{Pr}_2\text{Co}_7$  sur les propriétés structurales et électrique du supraconducteur  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . . Afrique Science, 2015, 11(6), 21-28

[14] Paola B, Elena B, Nicoletta R. Journal of Crystal Growth 269, 2004, 625-629,  
doi: [10.1016/j.jcrysgro.2004.05.082](https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.05.082)

[15] Liang R, Bonn D A, Hardy W N. Phys. Rev. B 73, 2006, 180505(4pp),  
doi: [10.1103/PhysRevB.73.180505](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.180505)

[16] Adachi S, Kasai C, Tajima S, Tanabe K, Fujihara S, Kimura T. Lowered  $T_c$  of  $\text{YBa}_2(\text{Cu,Zn})_3\text{O}_7$  by homogenizing procedure and annealing treatments. Physica C, 2001, 351, 323-328

[17] Dupree R, Gencten A, Paul D McK. A  $^{89}\text{Y}$  NMR study of substitution for copper in  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{O}_7$ . Physica C ,1992, 93, 81-89

[18] Jorgensen J D, Veal B W, Paulikas A P, Nowicki L J, Crabtree G w, Claus H, Kwok W K. Structural properties of oxygen-deficient  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . . Phys. Rev. B, 1990, 41(4), 1863-1877

**How to cite this article:**

Mani Kongnine D, Hamrita A and Napo K.. The bipolaron model in transport properties of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  superconductor prepared by adding  $\text{Pr}_2\text{Co}_7$  magnetic nanoparticles. J. Fundam. Appl. Sci., 2017, 9(2), 925-934.