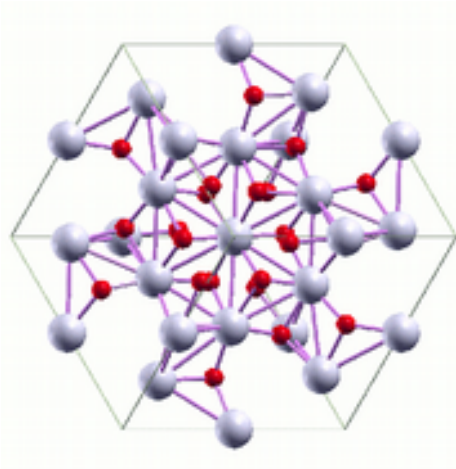


Étude théorique du composé BaSnO_3 pur et dopé



Emile Bévillon, Grégory Géneste, Guilhem Dezanneau

Anthony Chesnaud, Yanzhong Wang

Laboratoire Structure et Propriétés et Modélisation des Solides

SPMIS



Sommaire

Présentation générale

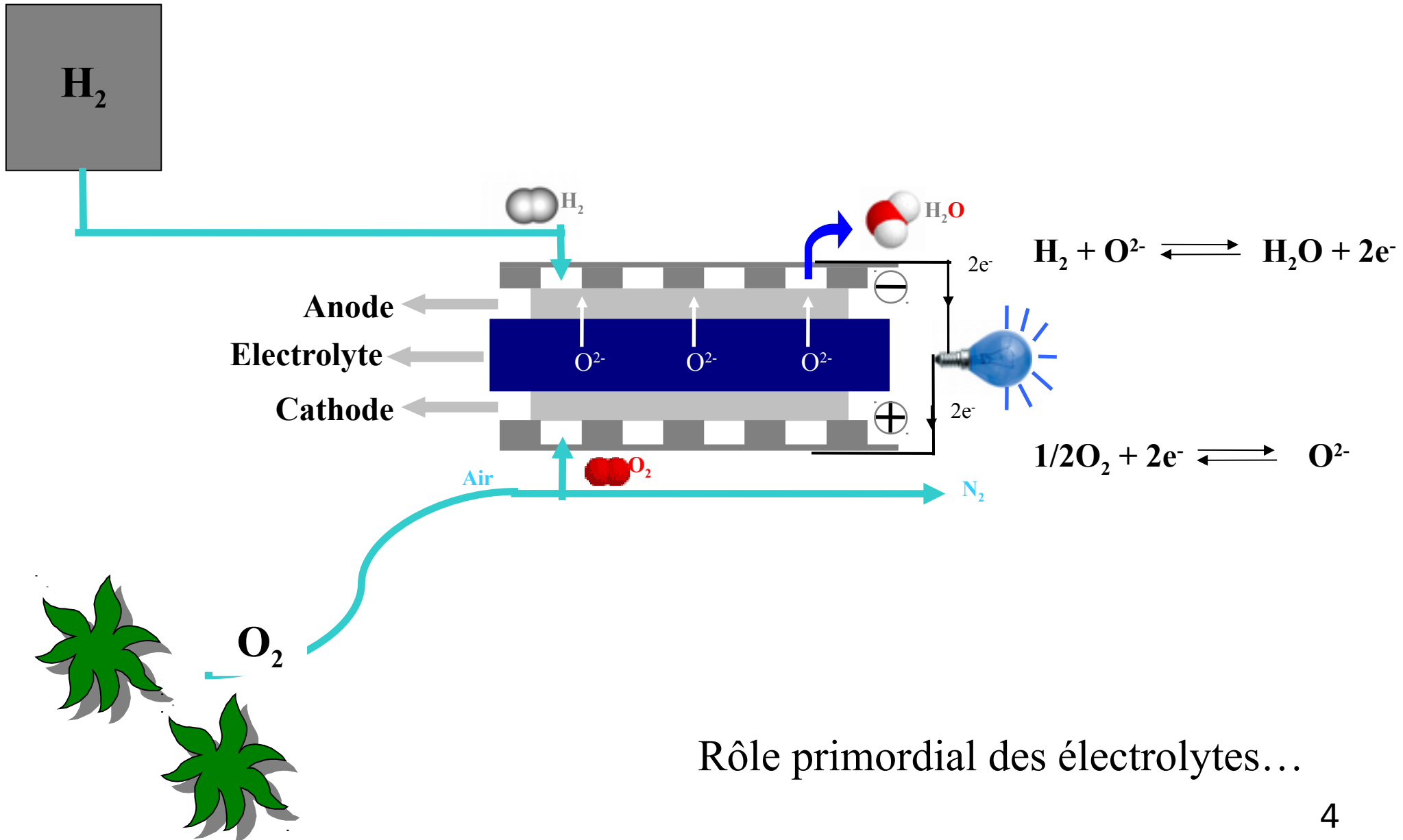
Partie 1 : Étude du composé BaSnO_3 pur

Partie 2 : Étude du composé BaSnO_3 dopé

Conclusion et perspectives

Présentation générale

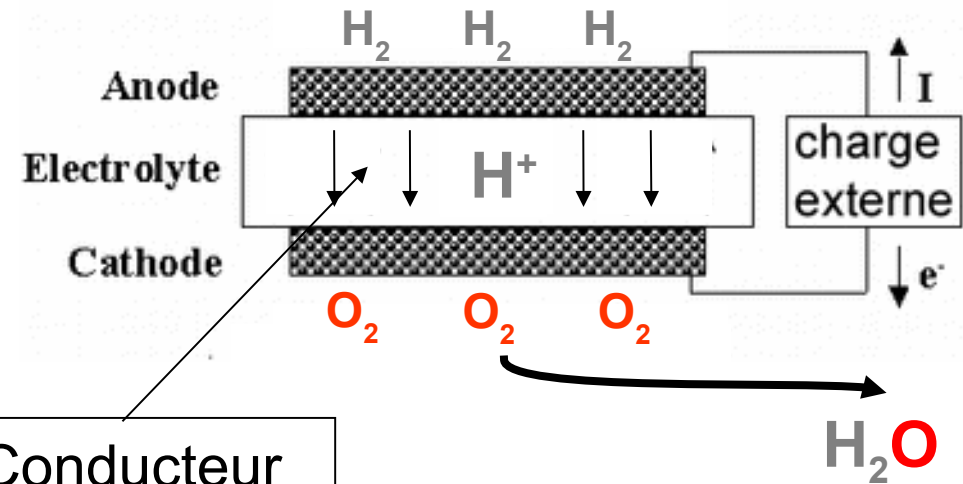
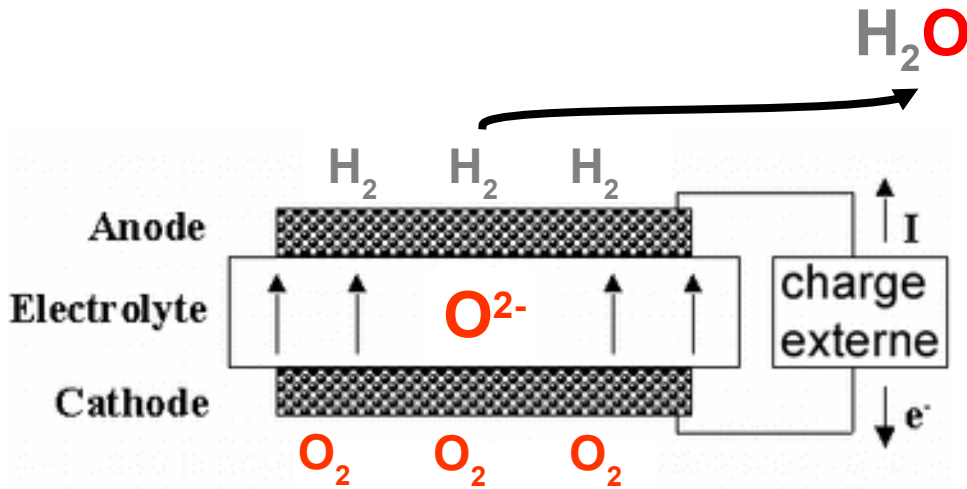
La pile à combustible



Solid Oxide fuel Cell (SOFC)

Vs

Protonic Ceramic Fuel Cell (PCFC)



Conducteur
protonique

PCFC : baisse de la température de fonctionnement

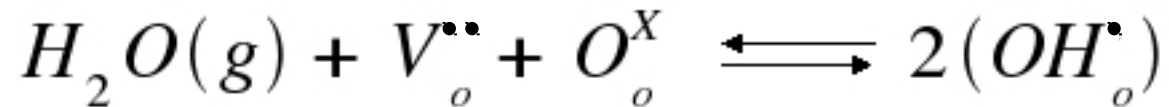
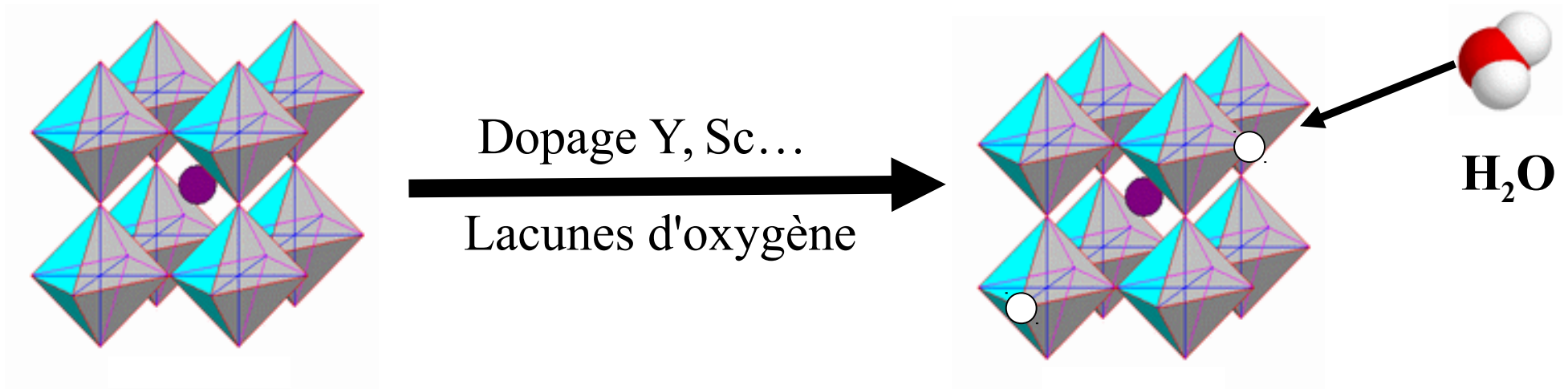
→ Nombreux avantages

→ Étude de matériaux conducteurs protoniques

Quelques exemples de conducteurs protoniques

Des perovskites comme :

- cérates (BaCeO_3 , SrCeO_3)
- zirconates (BaZrO_3)



→ Étude du composé BaSnO_3 pressenti conducteur protonique

Murugaraj *et al*, *Solid State Ionics* **98** (1997), 1-6

Schober, *Solid State Ionics* **109** (1998), 1-11

Calculs effectués avec le logiciel Abinit

Méthodes : DFT, DFPT

Fonctionnelle GGA PBE

Pseudopotentiels : type Troullier-Martins

Électrons de valence : O $2s^2 2p^4$; Sn $5s^2 5p^2$; Ba $5s^2 5p^6 6s^2$

Maillage de la Zone de Brillouin : 6 x 6 x 6

Énergie de cut off des ondes planes : 50 Hartree

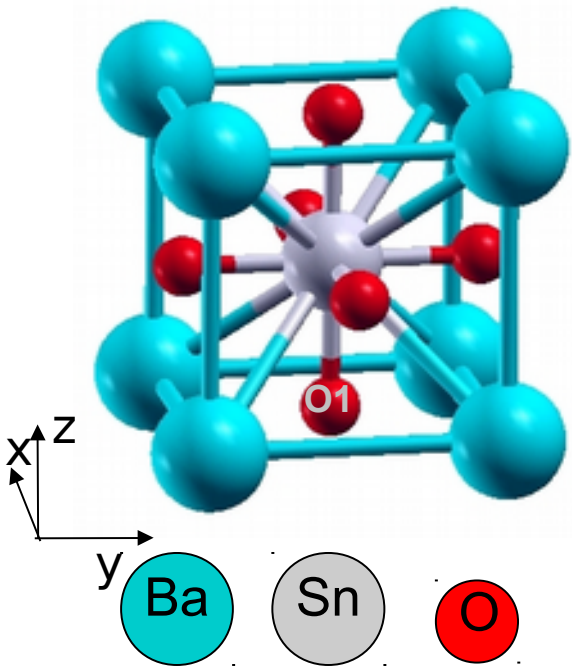
Partie 1 :

Étude du composé BaSnO_3 pur à 0 K

1) Matériau à $P = 0 \text{ Pa}$

2) Matériau sous contraintes, avec $P = [0 - 650] \text{ GPa}$

1) Matériau à P = 0 Pa



	Calcul (GGA)	Expérimental	Ecart
Paramètre de maille (Å)	4,156	4,116 ⁽¹⁾	1%
Module de Young (GPa)	207	244 ⁽²⁾	18%
Module de cisaillement (GPa)	84	100 ⁽²⁾	16%
Coefficient de Poisson	0,23	0,22 ⁽²⁾	5%

(1) G. Dezanneau, *et al*, SPMS

(2) T. Maekawa *et al*, *Journal of Alloys and Compounds* (2005), 13066

	Formelle	Bader ⁽³⁾	Effective de Bom		
			Z _{xx} [*]	Z _{yy} [*]	Z _{zz} [*]
Ba	+II	1,6	2,7	2,7	2,7
Sn	+IV	2,4	4,4	4,4	4,4
O1	-II	-1,3	-1,9	-1,9	-3,4

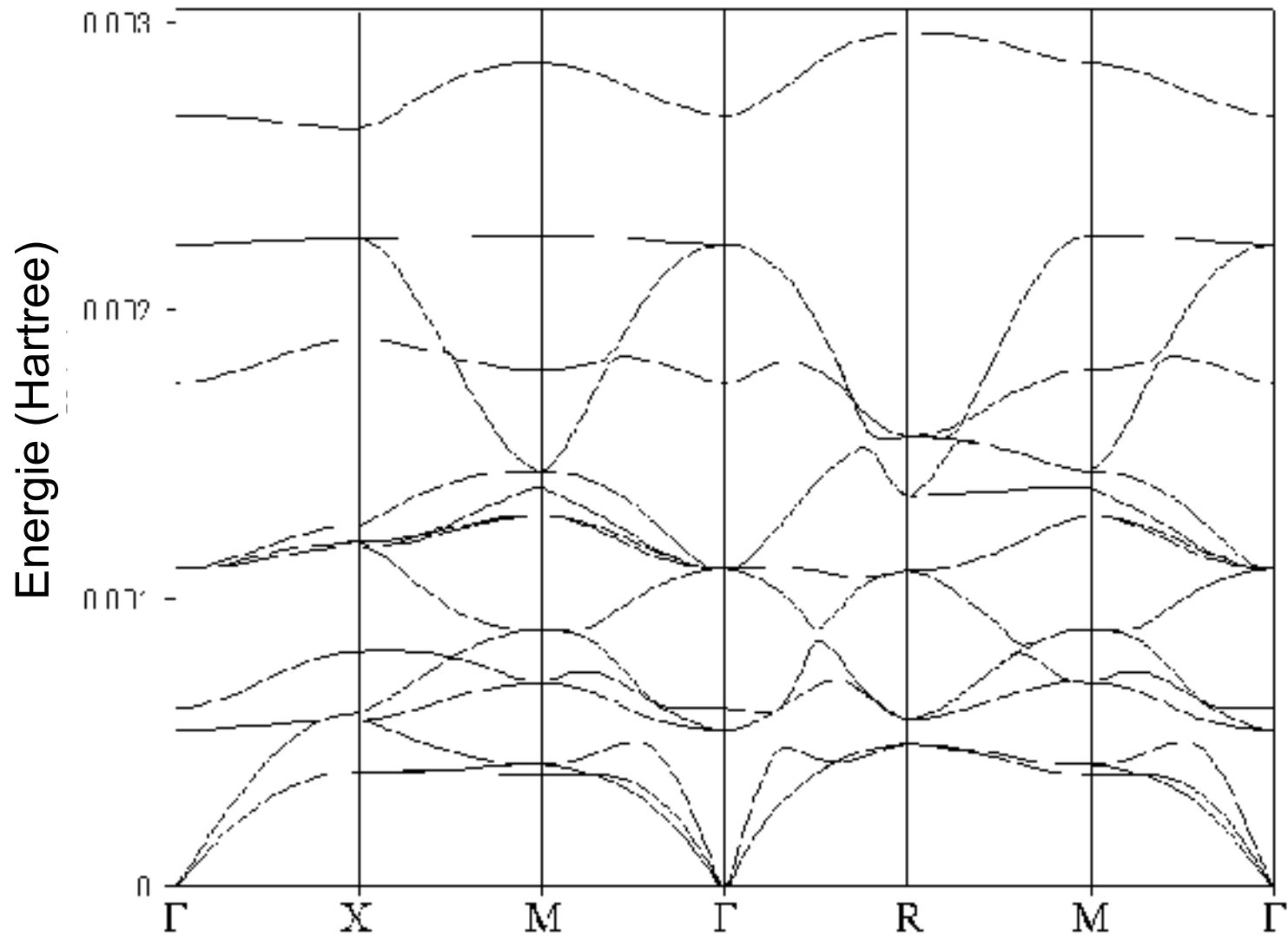
(3) R. W. Bader, *Chemical Review* **91** (1991) 893

$$Z_{\alpha\beta}^{*(i)} = \Omega_0 \cdot \frac{\delta P_\beta}{\delta x_\alpha^{(i)}}$$

$$\epsilon_S = 22,3$$

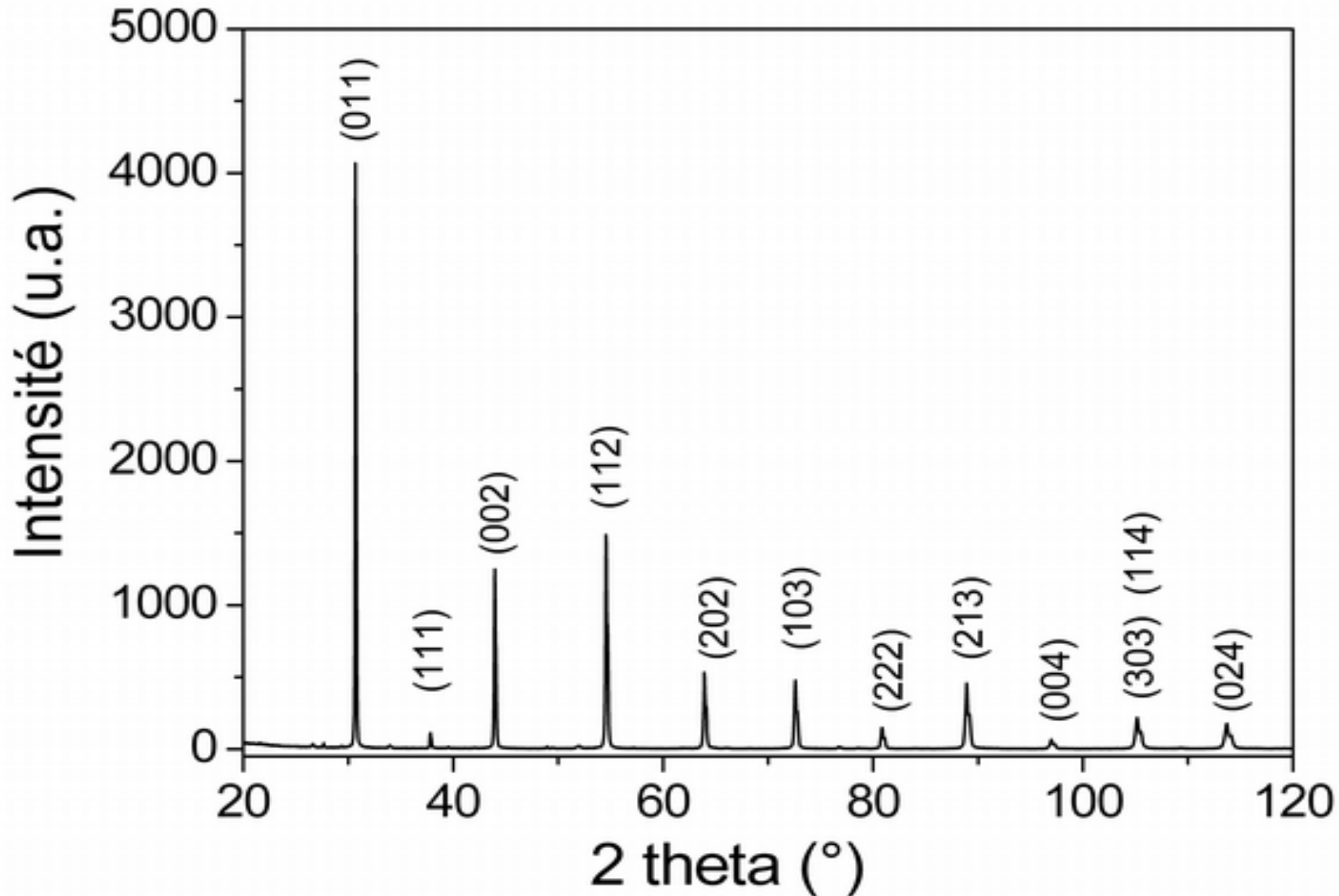
$$\epsilon_\infty = 4,8$$

Courbe de dispersion de phonons



➔ Pas de fréquences imaginaires, donc pas d'instabilités prédites

Diagramme de diffraction des RX à 10 K



➔ Indexé dans une maille **cubique** de paramètre de maille 4,116 Å.

2) Matériau sous contraintes, avec $P = [0 - 650]$ GPa

Publications récentes traitant de la réapparition de la ferroélectricité sous pression (40 – 140 GPa) dans des matériaux perovskite (titanates^(1,2)).

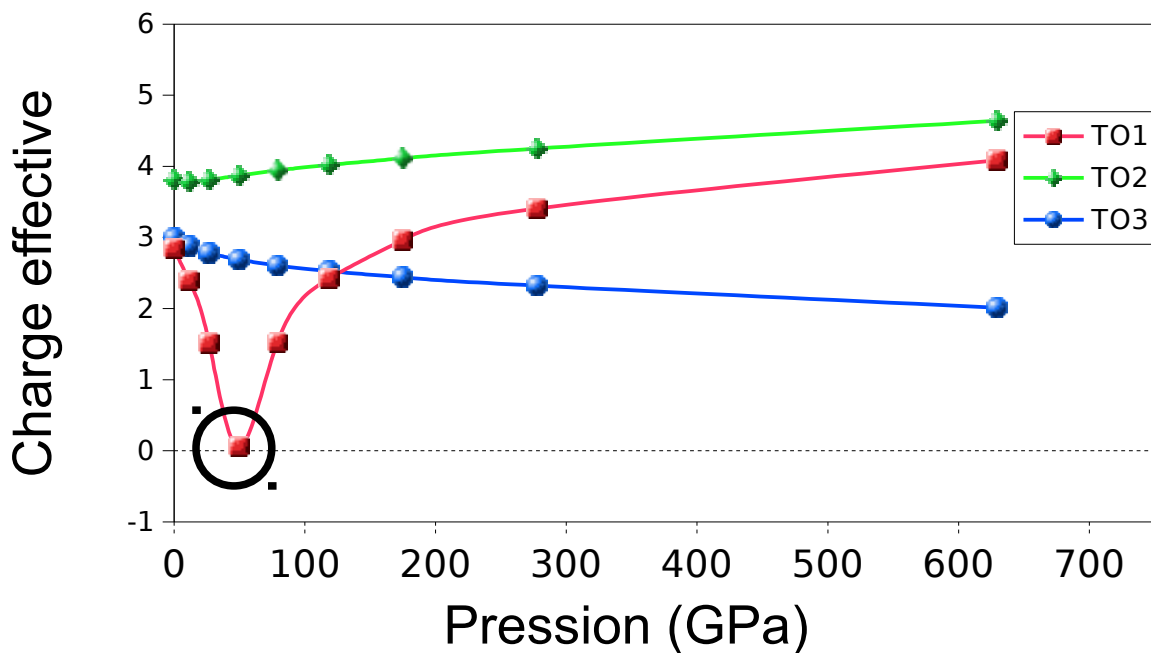
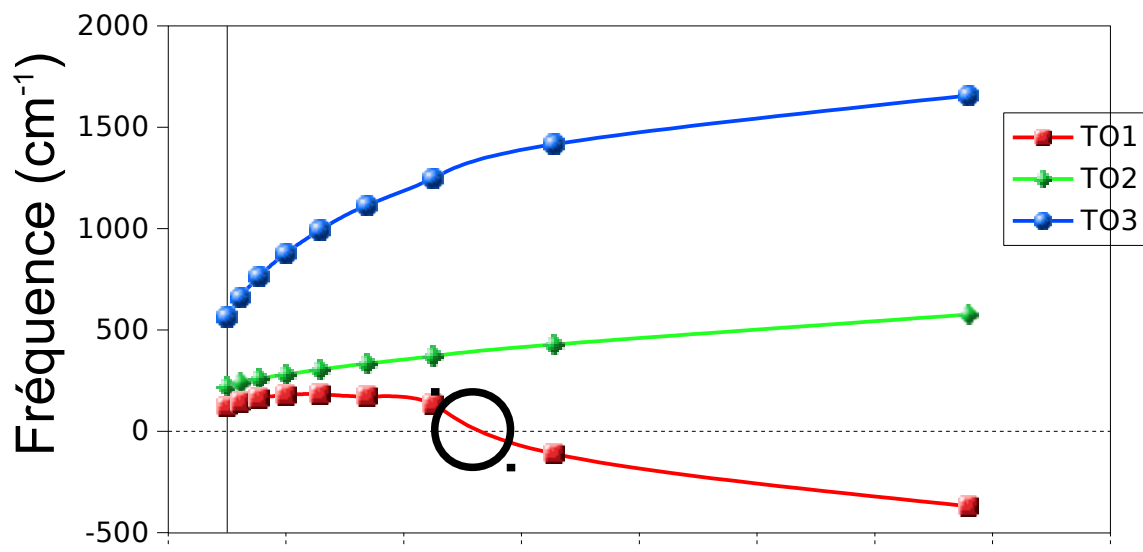
Étude BiAlO_3 ; MgSiO_3 (jusqu'à 800 GPa⁽¹⁾)

I. A. Kornev *et al*, *Physical Review Letters* (2005), 196804-1

P. Ghosez *et al*, *Physical Review B* **74** (2006), 180101(R)

Absence d'études publiées sur BaSnO_3

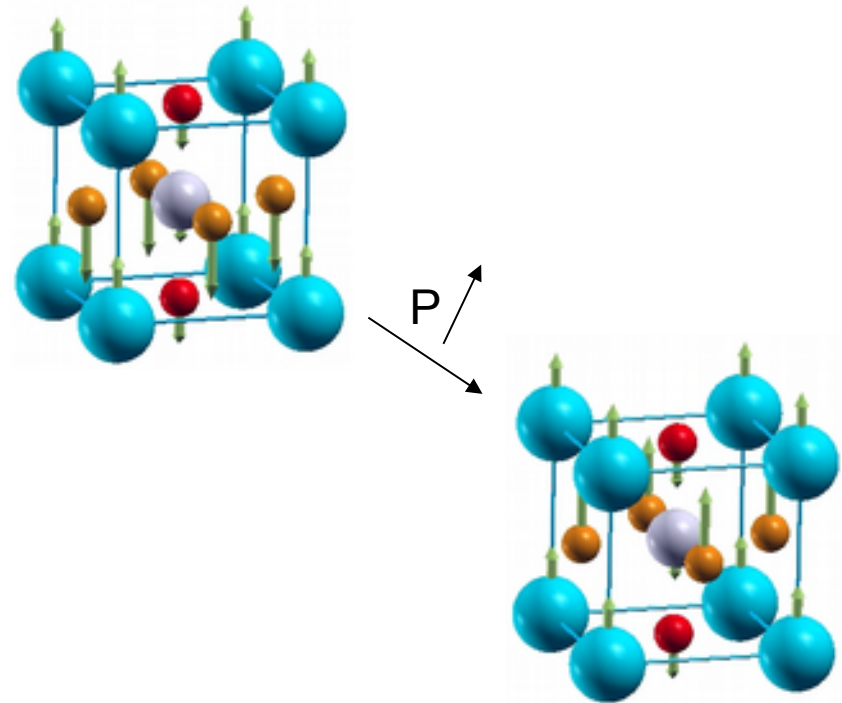
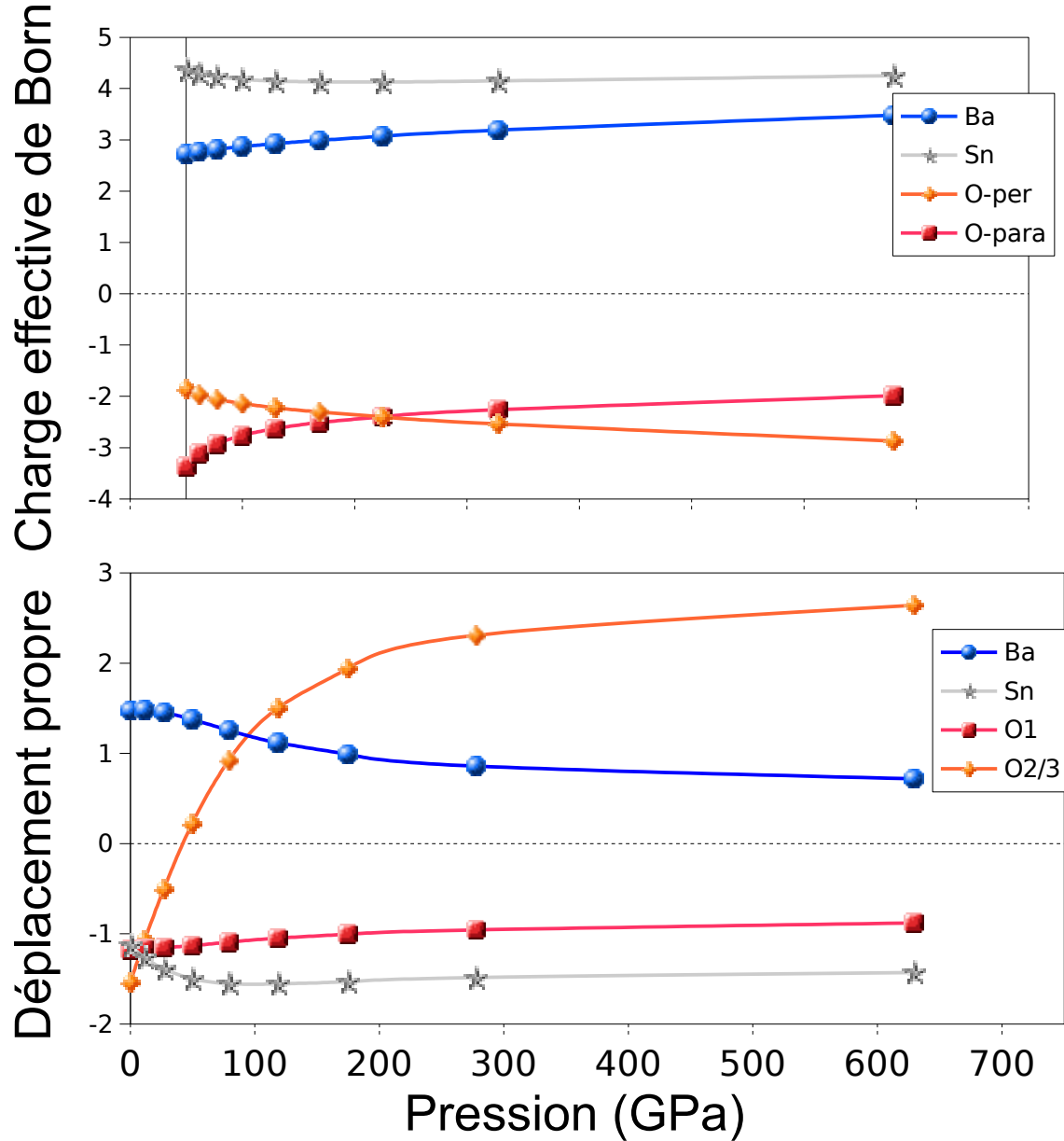
Fréquences et charges effectives des modes TO (en Gamma)



$$Z_{\alpha}^{*(\tau)} = \sum_{i,\beta} \frac{Z_{\alpha\beta}^{*(i)} * e_{\alpha\beta}^{(i)}}{\|e^{(\tau)}\|}$$

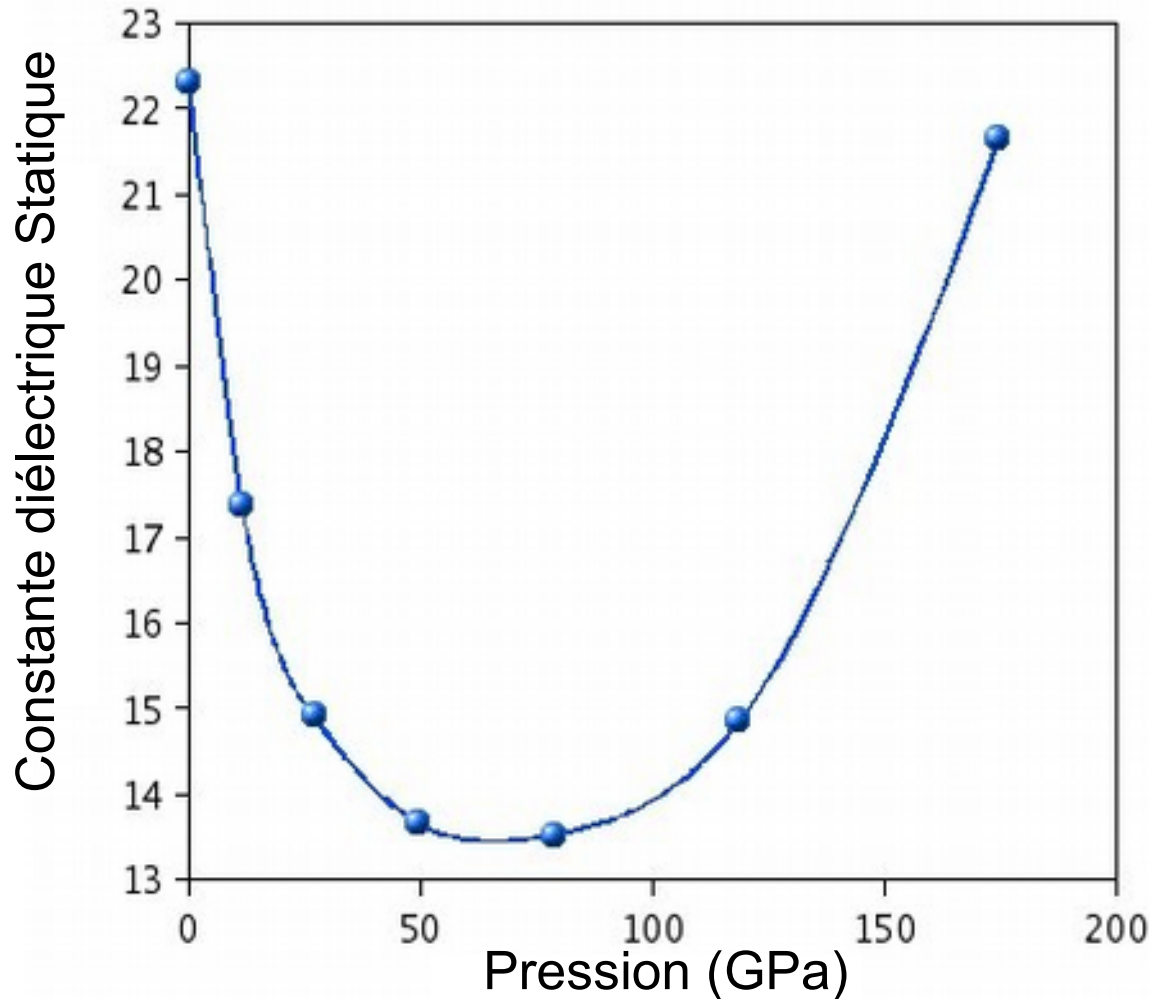
➔ Décomposition de la charge effective

Charges effectives de Born et déplacement propre du mode TO1



➔ Quel moyens mettre en oeuvre pour une validation expérimentale? ¹⁴

Par la mesure de la constante diélectrique sous pression



$$\epsilon_{\alpha\beta}^S = \epsilon_{\alpha\beta}^{\infty} + \frac{4 \cdot \pi}{\Omega_0} \sum_{i=1}^3 \frac{S_{i, \alpha\beta}}{\omega_i^2}$$

Avec

$$S_{i, \alpha\beta} = \left(\sum_{\kappa, \gamma} Z_{\alpha\gamma}^{*\kappa} \cdot e_{\kappa, \gamma}^{TO_i} \right) * \left(\sum_{\kappa, \gamma} Z_{\beta\gamma}^{*\kappa} \cdot e_{\kappa, \gamma}^{TO_i} \right)$$

➔ Sous condition d'absence d'autres distortions
Ou mesures directes des modes (Raman, IR)

Partie 2 :

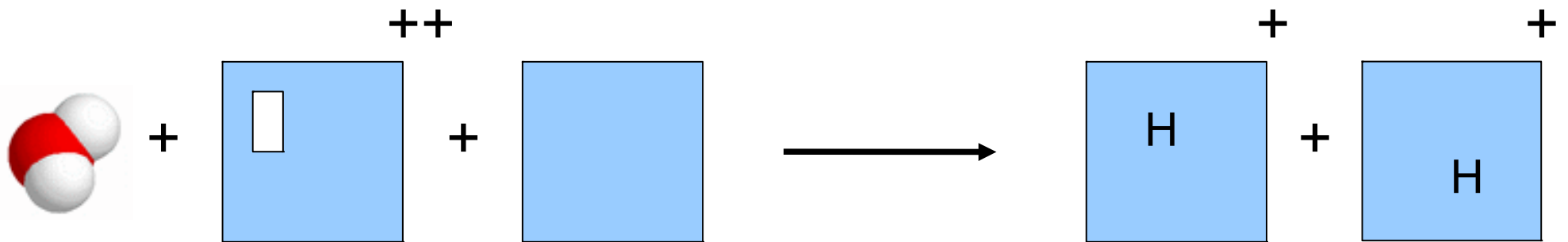
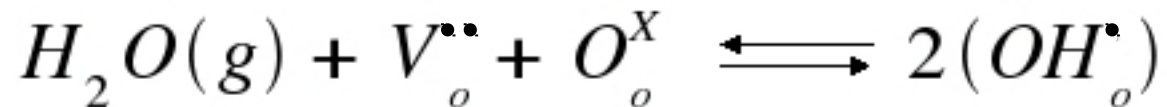
Étude du composé BaSnO_3 dopé

Dopage \Leftrightarrow faible concentration

Hypothèse : concentration si faible que les interactions sont négligeables

- 1) Estimation de l'énergie d'hydratation (aspect thermodynamique)
- 2) Estimation de la conduction protonique (aspect cinétique)

1) Estimation de l'énergie d'hydratation



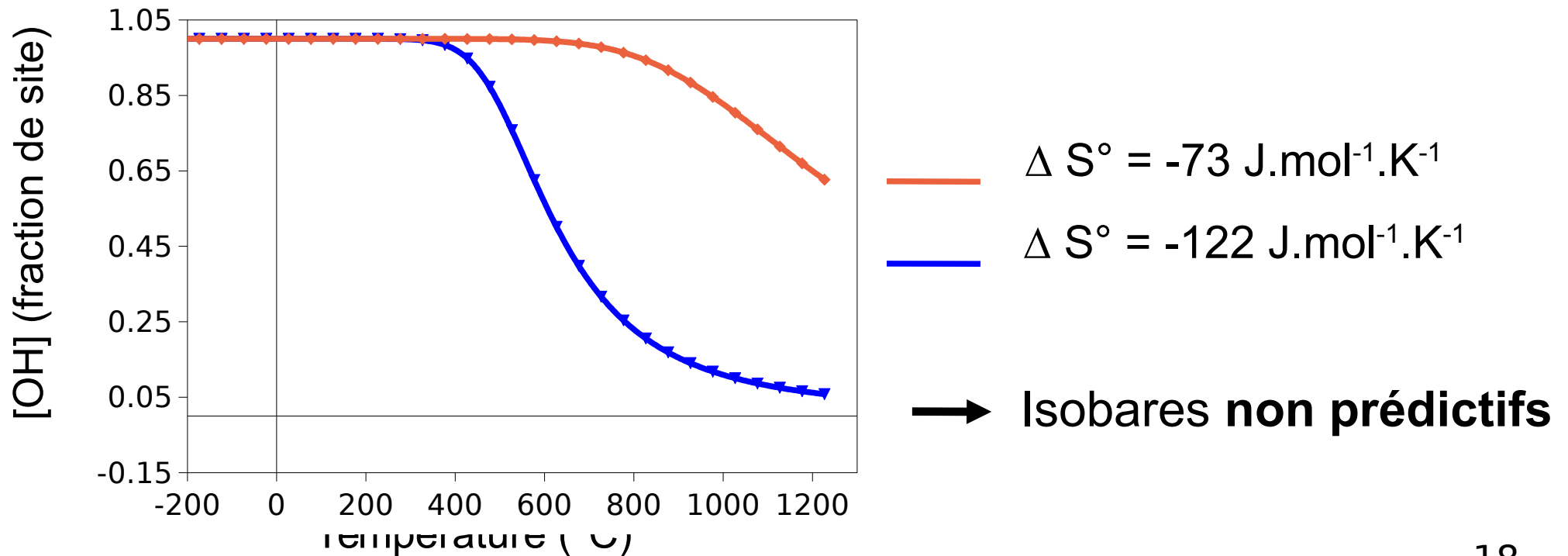
→ ΔH° obtenu en faisant le différentiel des énergies calculées

	BaSnO ₃	Ba ₂ YSnO _{5,5} ⁽¹⁾	BaIn _{0,5} Sn _{0,5} O _{2,75} ⁽²⁾
ΔH° (eV)	-0,96	-1,00	-0,76
ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	 	-73	-122

(1) Murugaraj *et al*, Solid State Ionics **98** (1997), 1-6

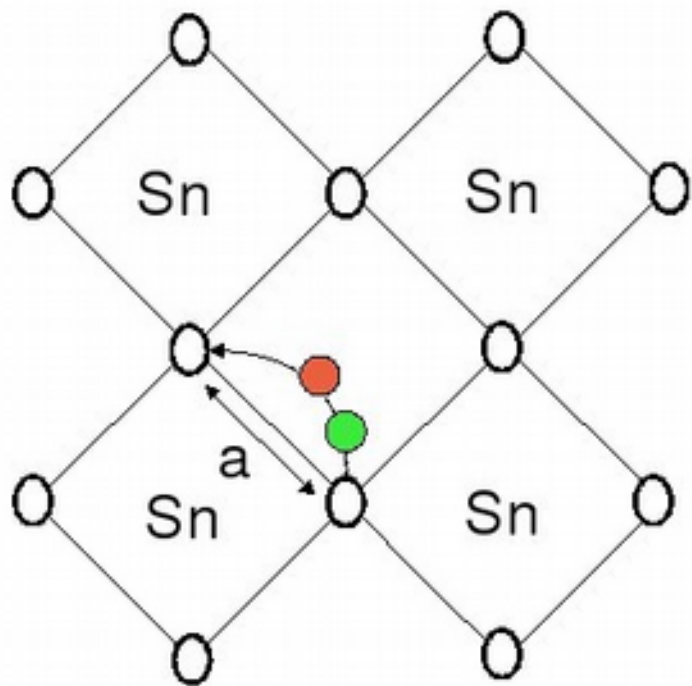
(2) T. Schober, Solid State Ionics **109** (1998), 1-11

Isobare d'hydratation ($P_{H_2O} = 0,02$ bar ; [S] = 1%)

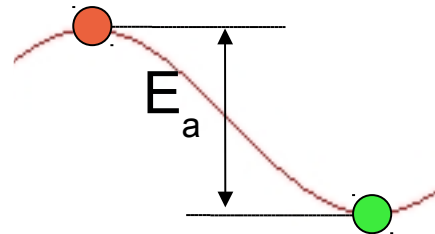


2) Estimation de la conduction protonique

Hypothèse : le déplacement par saut d'un oxygène à son voisin est le facteur limitant.



- H en position stable
- H en position de col



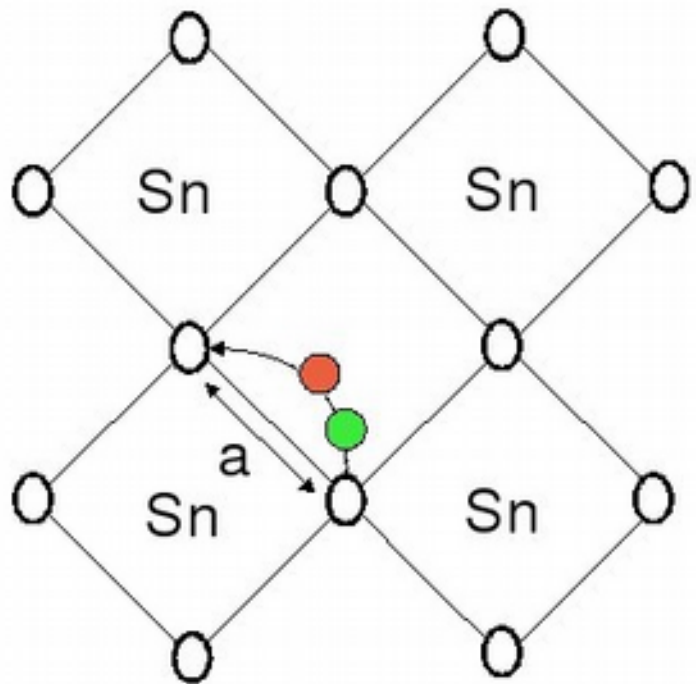
$$\mathcal{V} = \frac{\prod_{i=1}^{3N} \nu_i^{\text{green}}}{\prod_{i=1}^{3N-1} \nu_i^{\text{red}}}$$

(Vineyard)

$$D_{(T)} = a^2 \mathcal{V} e^{(-E_a/k_b T)}$$

$$\sigma_{(T)} = \frac{D_{(T)} z^2 e^2 c_{(T)}}{k_b T}$$

$$D_{(T)} = a^2 \nu e^{(-E_a/k_b T)}$$



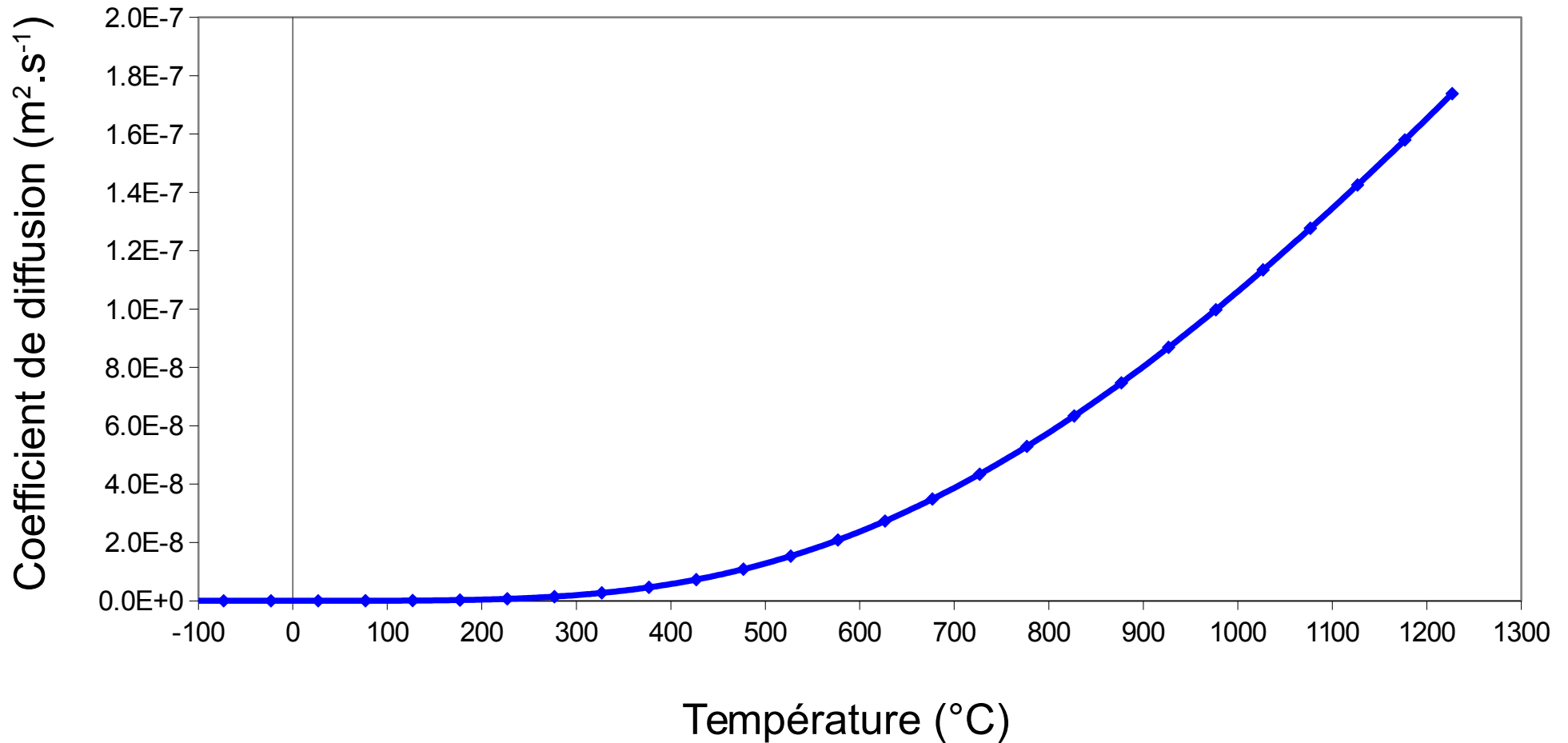
- H en position stable
- H en position de col

Données déterminées par le calcul (GGA)		
a (Å)	2,94	
E _a (eV)	0,36	
Fréquences calculées		
Position :	col	stable
V ₁ (cm ⁻¹)	-1135	853 (Bending)
V ₂ (cm ⁻¹)	1362	921 (Bending)
V ₃ (cm ⁻¹)	1755	3261 (Stretching)
V (cm ⁻¹)	1071	

→ Coefficient de diffusion déterminé

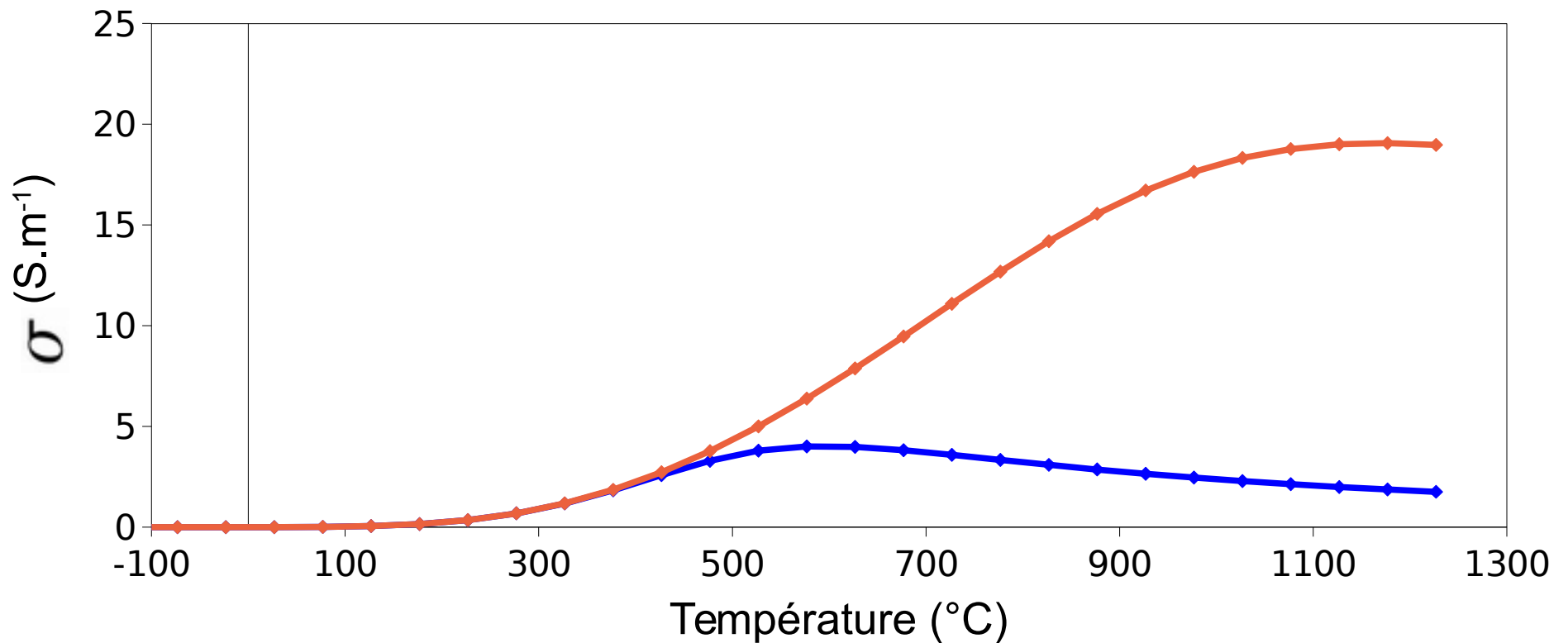
$$D_{(T)} = a^2 \mathcal{V} e^{(-E_a/k_b T)}$$

Coefficient diffusion en fonction de la température



$$\sigma_{(T)} = \frac{D_{(T)} z^2 e^2 c_{(T)}}{k_b T}$$

Conductivité en fonction de la température ([S] = 1%)

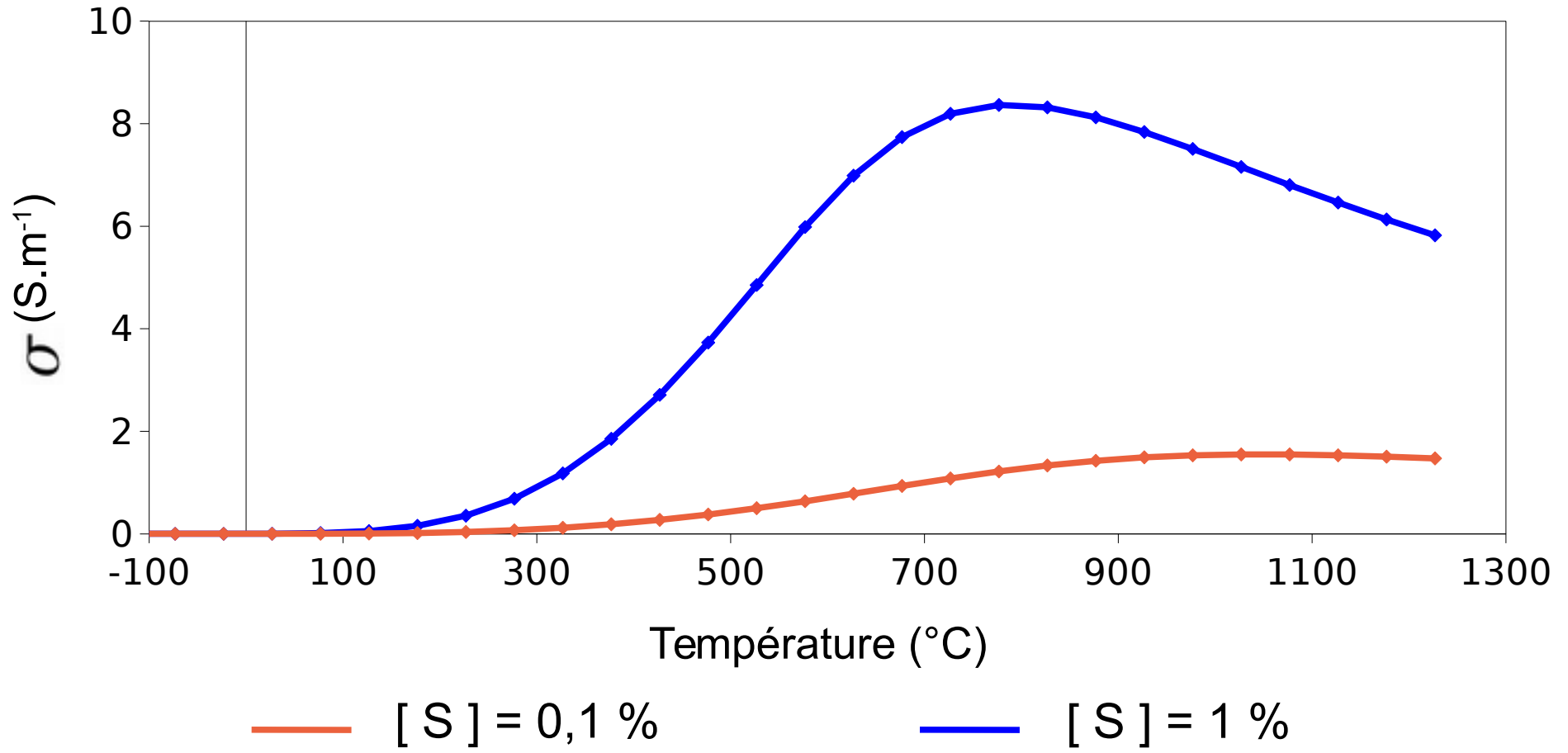


— $\Delta S^{\circ} = -73 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ — $\Delta S^{\circ} = -122 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

→ Conductivités **non prédictives**

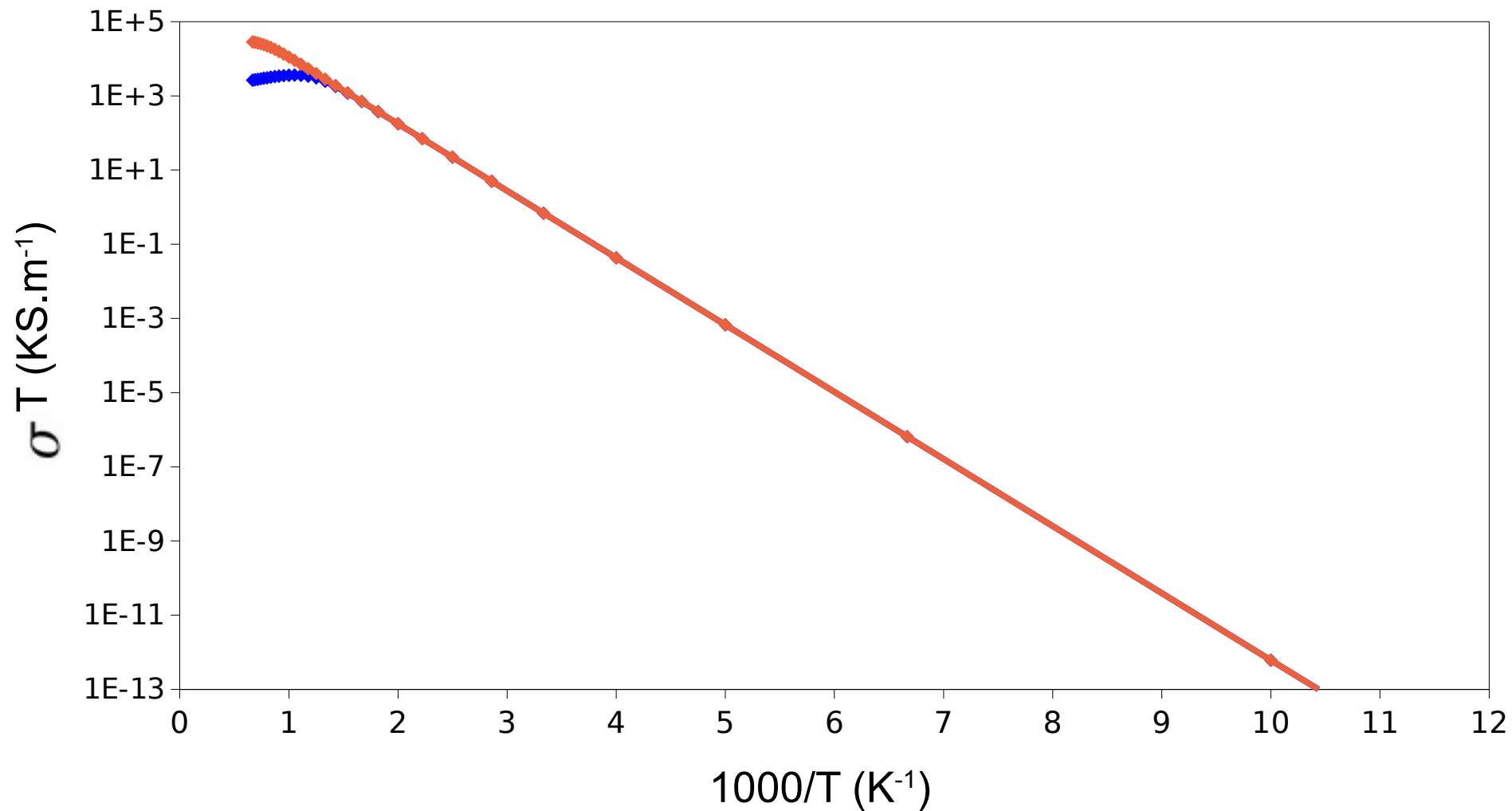
$$\sigma_{(T)} = \frac{D_{(T)} z^2 e^2 c_{(T)}}{k_b T}$$

Conductivité en fonction de la température ($\Delta S_H^\circ = -100 \text{ J.mol}^{-1}$)



(conductivités **non prédictives**)

σT en fonction de la température
($P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,02 \text{ bar}$; $[S] = 1\%$)

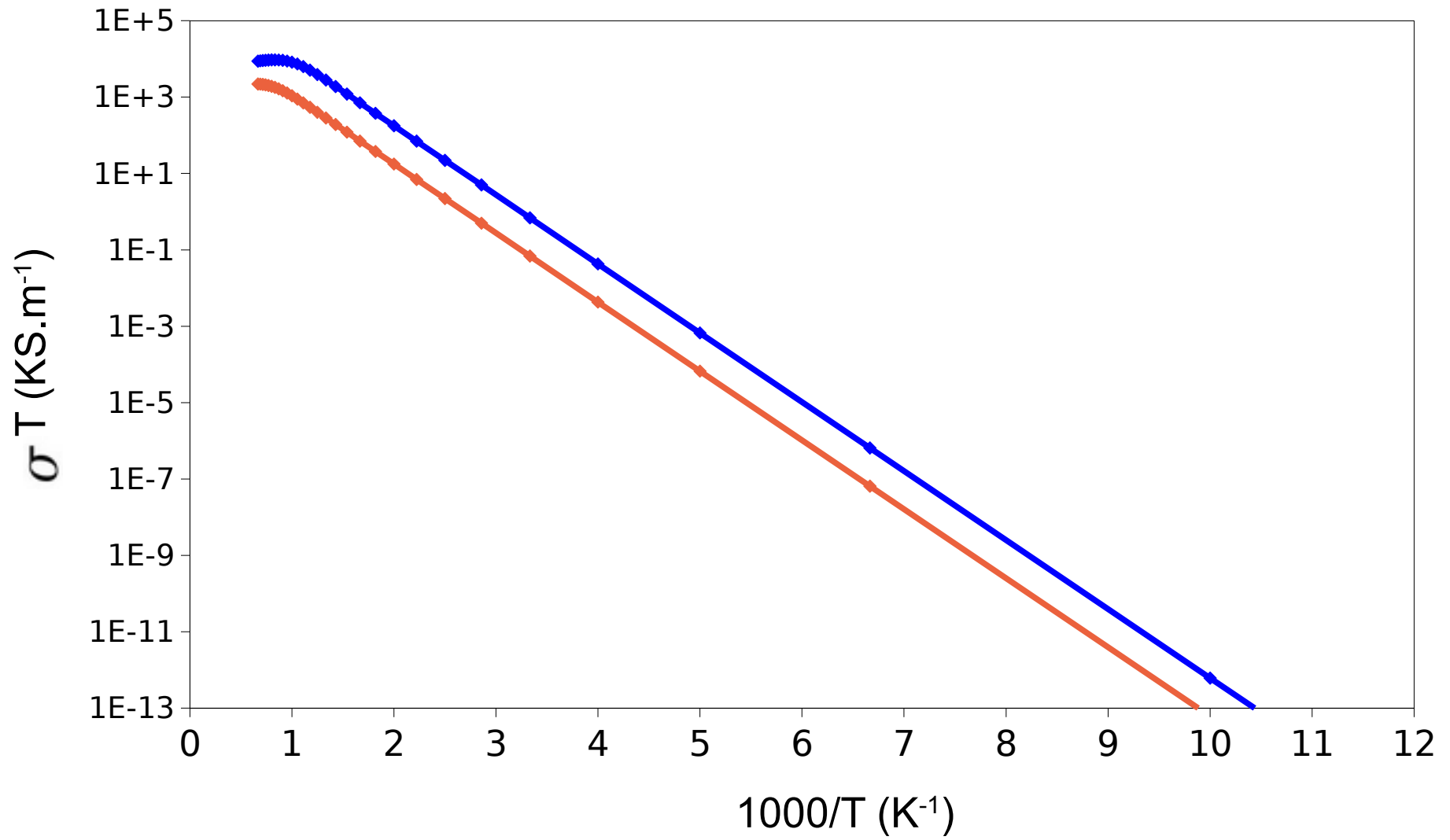


— $\Delta S^\circ = -73 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

— $\Delta S^\circ = -122 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

σT en fonction de la température

($P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,02 \text{ bar}$; $\Delta S_{\text{H}}^\circ = -100 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)



— [S] = 0,1 %

— [S] = 1 %

Conclusion

BaSnO₃ pur :

- Bon accord général entre théorie et expérience.

BaSnO₃ sous pression :

- Prédiction d'une instabilité ferroélectrique au point Gamma à 240 GPa.

BaSnO₃ dopé :

- Estimation de l'énergie d'hydratation et de la conductivité protonique du matériau.

Perspectives :

BaSnO₃ sous pression :

- Étude de phases tiltées et prédiction des transitions de phase.

BaSnO₃ dopé :

- Détermination du paramètre entropique
- Affinement du modèle en incluant des interactions avec le dopant
- Étude comparative de dopants TR, La, Y, Sc, Ga, In...

Provenance des résultats

Institut du Développement et des Ressources en Informatique Scientifique



Barcelona Super-Computing center



Ma station de travail à l'école

