

Étude ab initio du conducteur protonique BaSnO_3

Emile Bévillon, Grégory Géneste, Guilhem Dezanneau,
Anthony Chesnaud, Yanzhong Wang

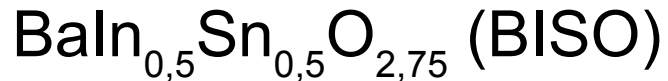
Partie 1 : Étude de l'hydratation de BaSnO_3

1. Préliminaires théoriques
2. Énergie d'hydratation

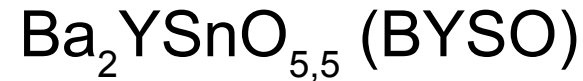
Partie 2 : Étude de la conductivité de BaSnO_3

1. Préliminaires théoriques
2. Coefficient de diffusion

De bonnes propriétés d'hydratation et de conduction protonique.



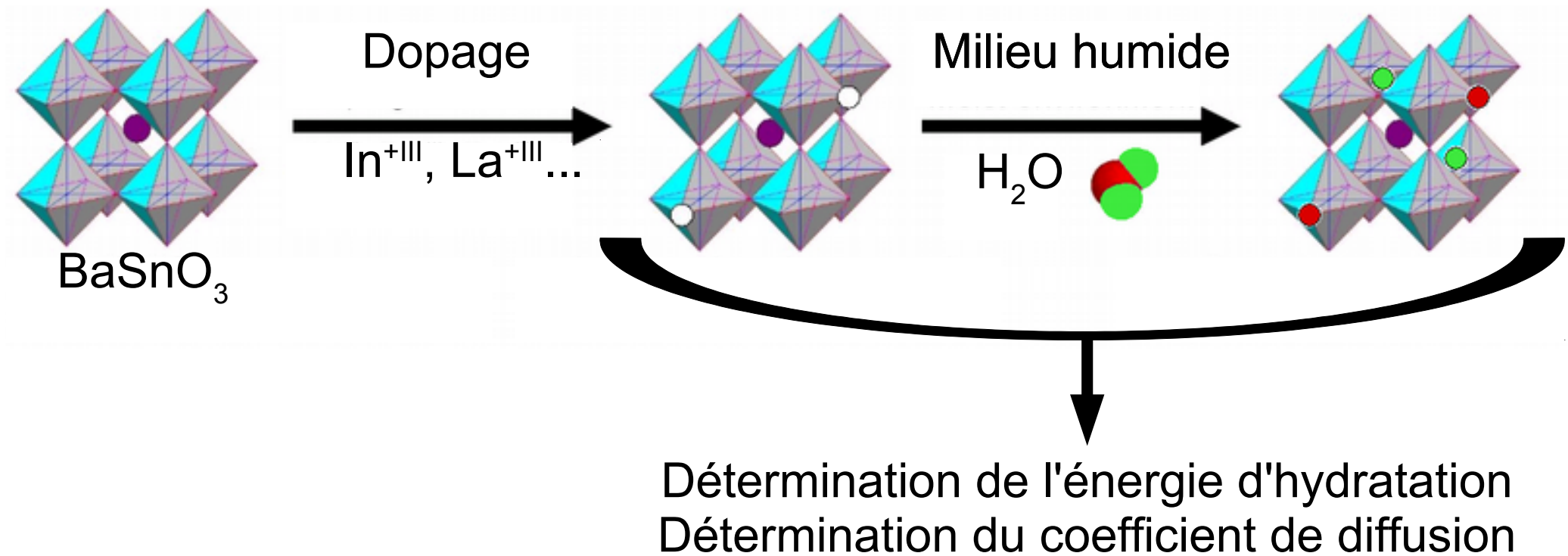
$$\Delta H_h = -0,76 \text{ eV}$$



$$\Delta H_h = -1,00 \text{ eV}$$

Étude théorique et expérimentale systématique de ces propriétés, afin de déterminer l'influence des dopants.

Introduction -Les propriétés-



Une bonne conduction protonique est assurée par des valeurs élevées de ces propriétés

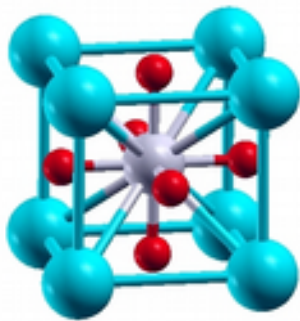
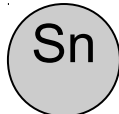
Introduction -Détails des calculs-

Code : Abinit

Méthodes : DFT, DFPT

Fonctionnelle GGA PBE

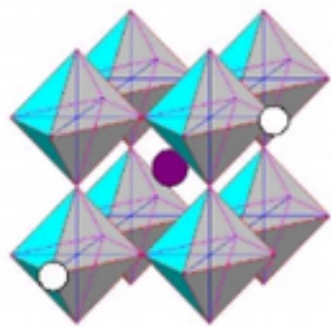
Pseudopotentiels : type Troullier-Martins



- Calcul à l'échelle atomique
- Système périodique pour les solides
- Nécessité de grandes mailles
- > utilisation de supercellules 2x2x2, chargées

Partie 1 : Étude de l'hydratation de BaSnO_3

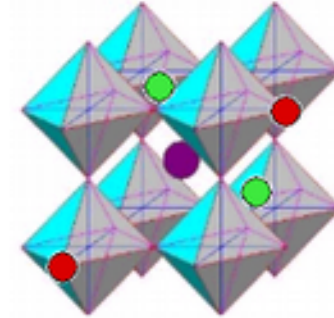
État initial



ΔE_h



État final



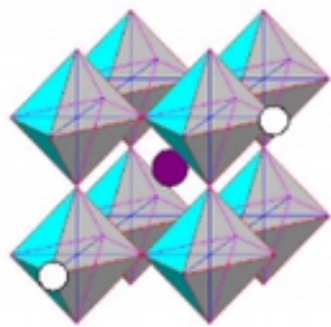
No Trapping Model (NTM)

Interactions dopants défauts négligées



Calculs sur mailles chargées contenant un défaut

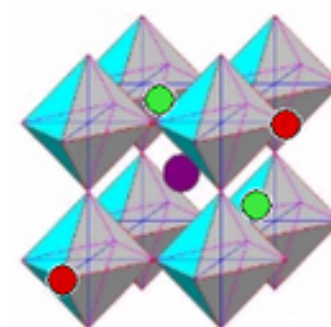
État initial



ΔE_h

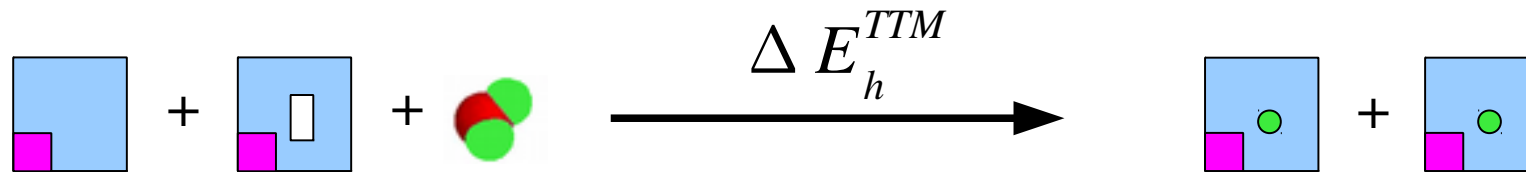


État final



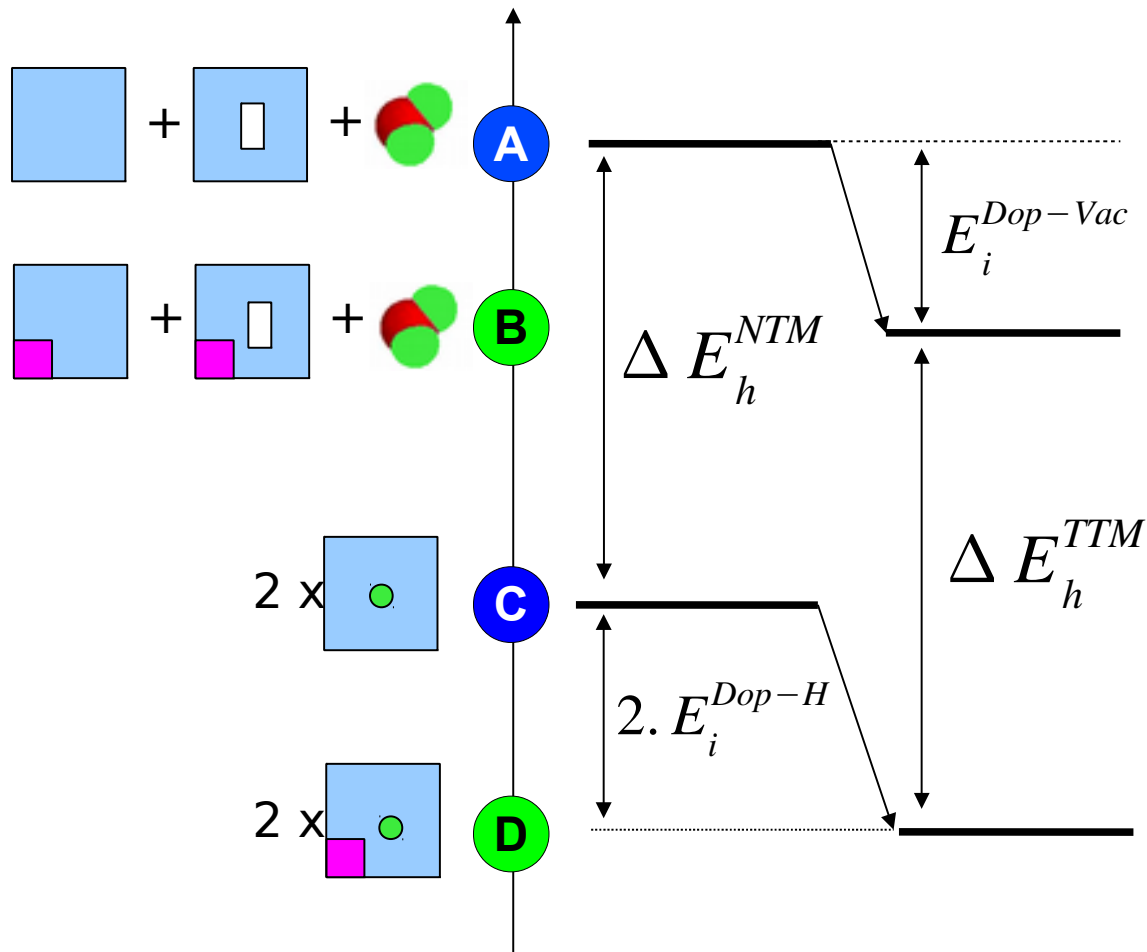
Total Trapping Model (TTM)

Interactions dopants défauts prises en compte



Calculs sur mailles chargées contenant deux défauts
--> configurations multiples

1. Préliminaires théoriques; b. Résumé



NTM model:

Interactions dopant-défauts
négligées.

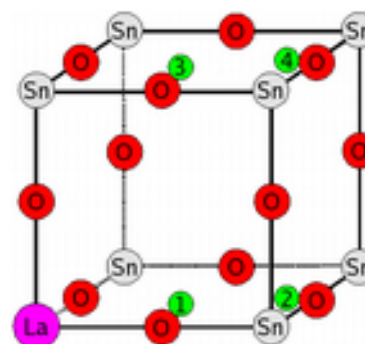
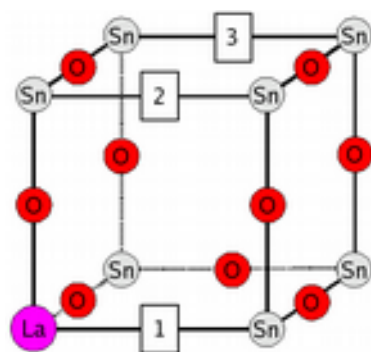
$$\Delta E_h^{NTM} = C - A$$

TTM model:

Interactions dopant-défauts
prises en compte

$$\Delta E_h^{TTM} = D - B$$

1. Énergie d'hydratation; a. Énergies d'interactions

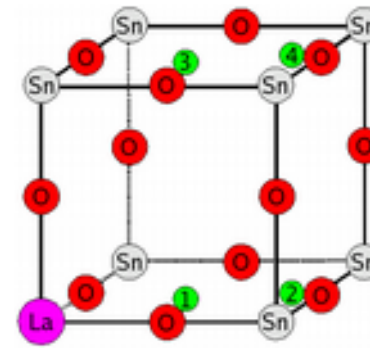
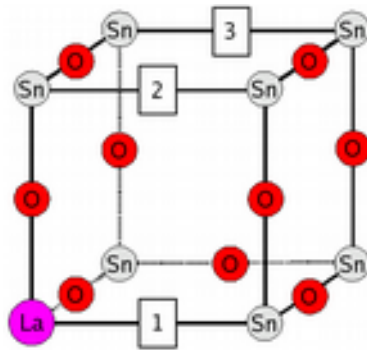


Dop Disp	Interactions dopant lacune (eV)			Interactions dopant proton (eV)			
	POS1	POS2	POS3	POS1	POS2	POS3	POS4
Ga	-2,92	-1,70	-1,59	-2,31	-0,45	-0,02	-0,20
In	-0,16	-0,06	0,10	0,04	0,06	0,15	0,15
Gd	-2,38	-1,75	-1,77	-0,50	-0,71	-0,47	-0,45
Sm	-2,03	-2,11	-2,01	-0,58	-0,62	-0,52	-0,49
La	-1,47	-1,54	-0,79	-0,31	-0,81	-0,44	-0,26

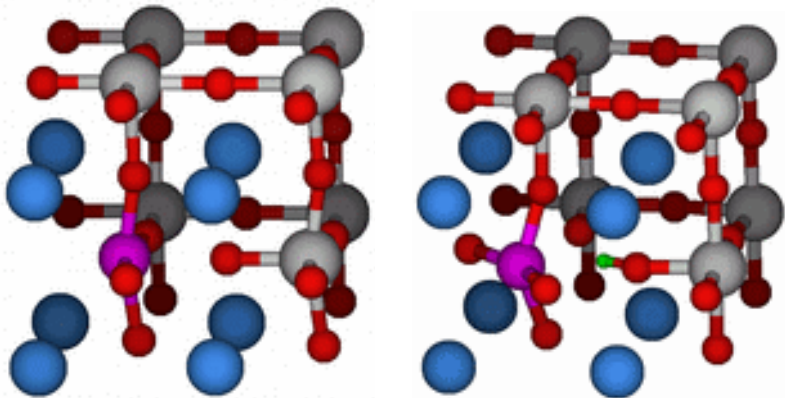
En règle générale, toutes les interactions sont attractives.

Des valeurs élevées par rapport à BaZrO_3 Dop-Vac [-0,3, -0,9]; Dop-H [-0,1, -0,4]

1. Énergie d'hydratation; a. Énergies d'interactions



Dop Disp	Interactions dopant lacune (eV)			Interactions dopant proton (eV)			
	POS1	POS2	POS3	POS1	POS2	POS3	POS4
Ga	-2,92	-1,70	-1,59	-2,31	-0,45	-0,02	-0,20
In	-0,16	-0,06	0,10	0,04	0,06	0,15	0,15

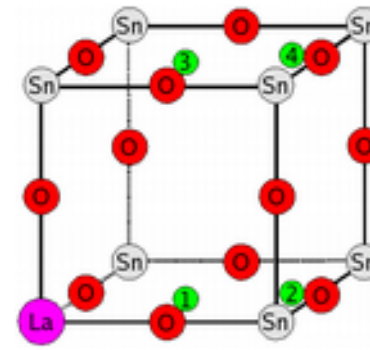
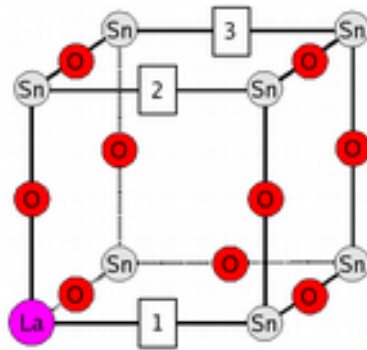


Ga : dopant en dehors du site (POS1).

Courant dans les perovskites avec petit dopant (SCT, KTL...)

In : dopant proche de Sn, on a des valeurs faibles et positives (Dop-H).

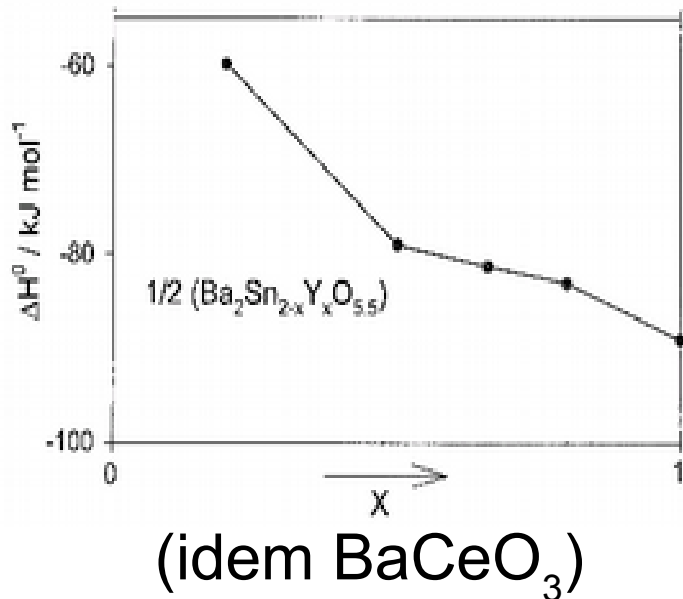
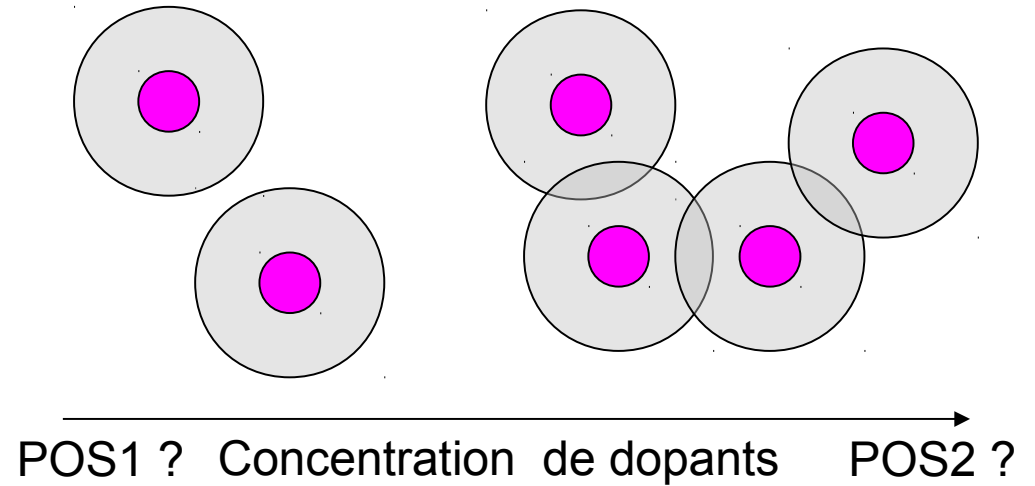
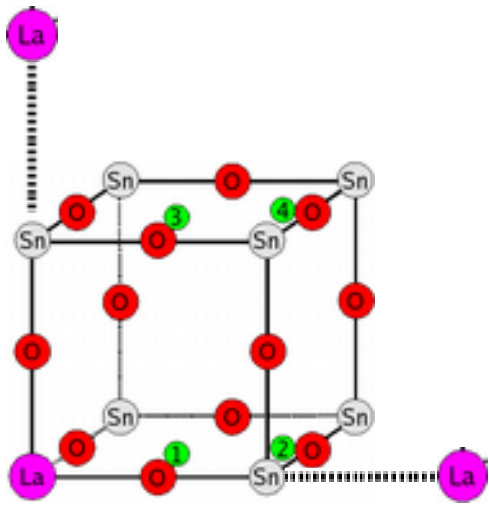
1. Énergie d'hydratation; a. Énergies d'interactions



Dop Disp	Interactions dopant lacune (eV)			Interactions dopant proton (eV)			
	POS1	POS2	POS3	POS1	POS2	POS3	POS4
Gd	-2,38	-1,75	-1,77	-0,50	-0,71	-0,47	-0,45
Sm	-2,03	-2,11	-2,01	-0,58	-0,62	-0,52	-0,49
La	-1,47	-1,54	-0,79	-0,31	-0,81	-0,44	-0,26

En règle générale, POS2 > POS1.

POS2 > POS1, recouvrement d'interactions ou effet structurel?



Recouvrement d'interactions ou disposition structurale particulière?

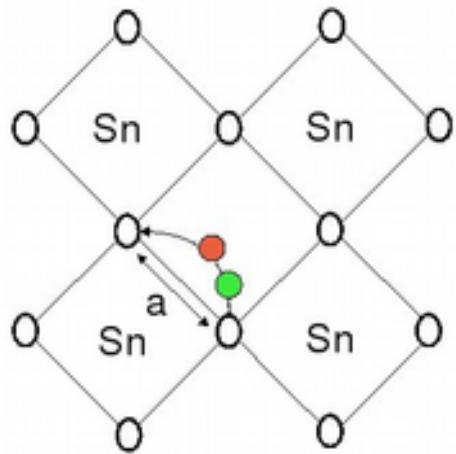
2. Énergie d'hydratation; a. Données; b. Graphiques

Dop Disp	Énergies d'hydratation (eV)			
	POS1 --> POS1	Les plus fortes interactions		
Aucun (NTM)	-0,96			
Ga	-2,66	-2,66		
In	-0,72	-0,72	-0,76	BISO
Gd	0,41	0,00		
Sm	-0,10	-0,10		
La	-0,13	-1,05		

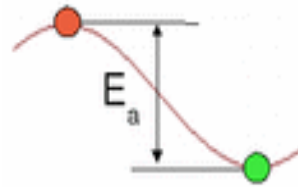
Partie 2 : Étude de la conductivité de BaSnO_3

1. Préliminaires théoriques

Le modèle de Vineyard :



- H en position stable
- H en position de col



Énergie d'activation

$$\mathcal{V} = \frac{\prod_{i=1}^{3N} \nu_i^{\bullet}}{\prod_{i=1}^{3N-1} \nu_i^{\circ}}$$

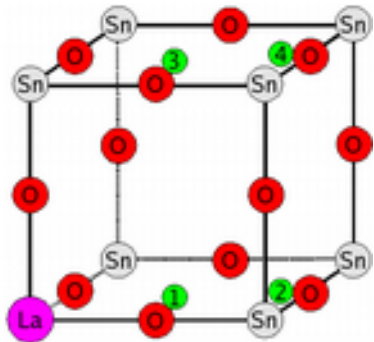
Fréquence d'attaque

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

Coefficient de diffusion

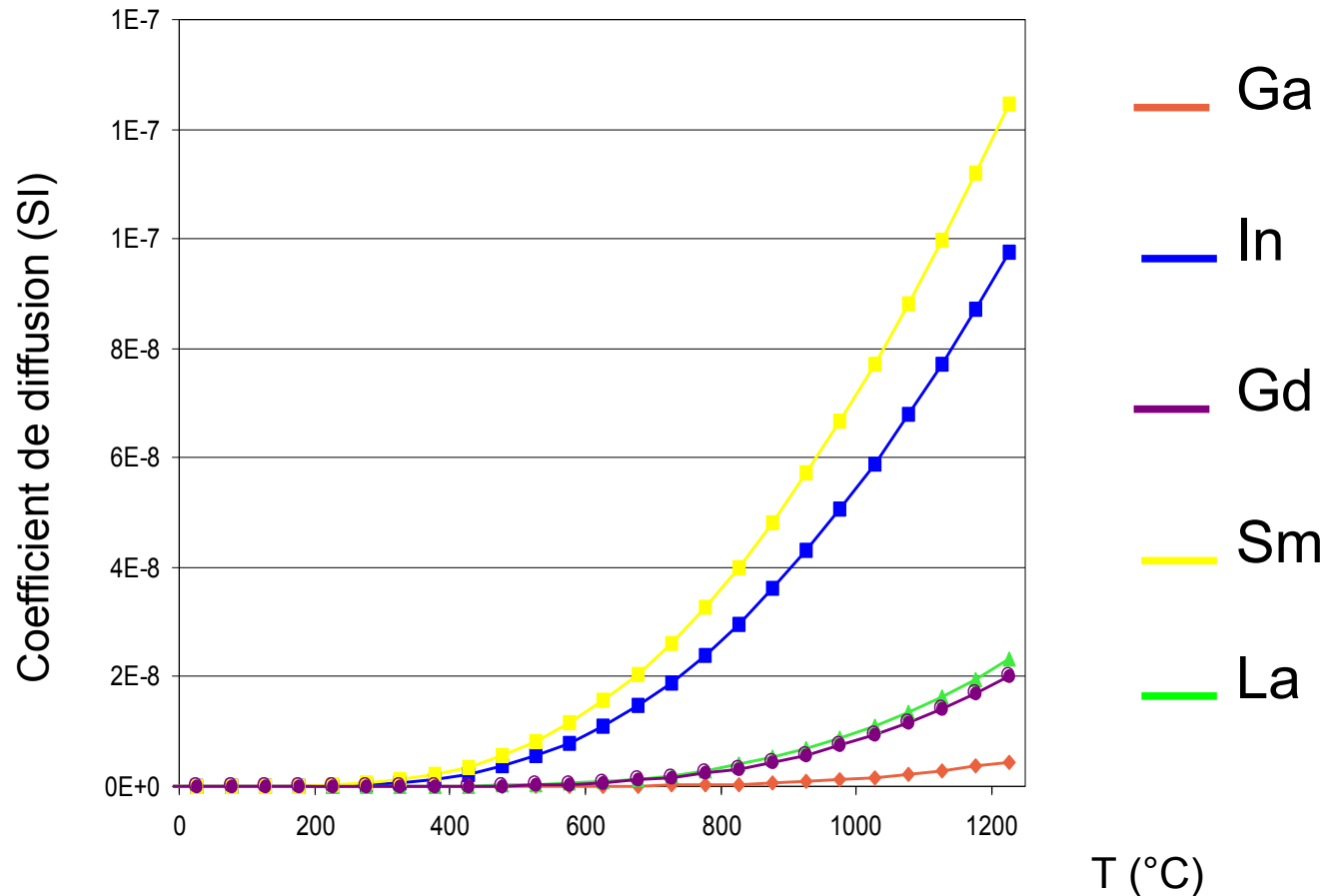
2. Coefficient de diffusion; a. Données

Dop Saut	Énergie d'activation (eV)				Fréquence d'attaque (Cm ⁻¹)			
	1 --> 1	2 --> 2	3 --> 3	4 --> 4	1 --> 1	2 --> 2	3 --> 3	4 --> 4
Aucun	0,36				1071			
Ga	0,37	0,84	0,38	0,32	580	1309	1097	1112
In	0,39	0,42	0,37	0,37	1139	1129	1079	1085
Gd	0,51	0,63	0,43	0,41	1173	1281	1043	1079
Sm	na	0,40	na	0,39	na	1223	na	na
La	0,64	0,65	0,42	0,49	1241	1274	1099	1141



Fréquences d'attaques homogènes
Le saut 2 --> 2 est le plus limitant

2. Coefficient de diffusion; b. Graphiques



Saut POS2 --> POS2

Le plus limitant, mais pas que ce type de saut.
Il reste à élucider l'impact des images du dopant sur ces résultats.

Conclusion

Nous avons déterminé des énergies d'hydratation ainsi que des coefficients de diffusion.

Mais des incertitudes résident dans l'effet des dopants images :

- interaction dopant proton en POS2 supérieure à celle en POS1,
- effet inconnu sur les coefficients de diffusion obtenu.

Des calculs vont être réalisés sur de plus larges cellules (3x3x3).

Reste à affiner les modèles utilisés, d'où la nécessité de comparer aux données expérimentales

Des expérimentations sont menées sur BaSnO_3 en parallèle par un autre doctorant : Yanzhong Wang.

Merci pour votre attention