

Étude ab initio de BaSnO_3 en tant que matériau conducteur protonique

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

Introduction

- Formation d'un conducteur protonique
- Les calculs ab initio

Partie 1 : Energie d'hydratation

- Modèle de Björketun
- Résultats, énergies d'interaction / d'hydratation
- Discussion

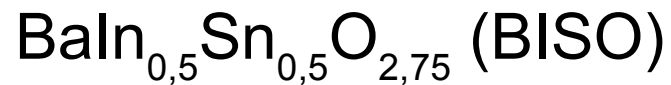
Partie 2 : Conductivité protonique

- Modèle de Vineyard
- Energies d'activation / Fréquences d'attaques / coefficient de diffusion
- Discussion

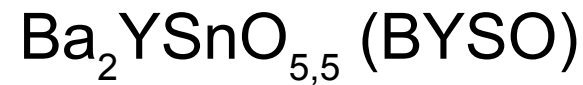
Introduction

1. Choix de BaSnO₃

De bonnes propriétés d'hydratation et de conduction protonique.



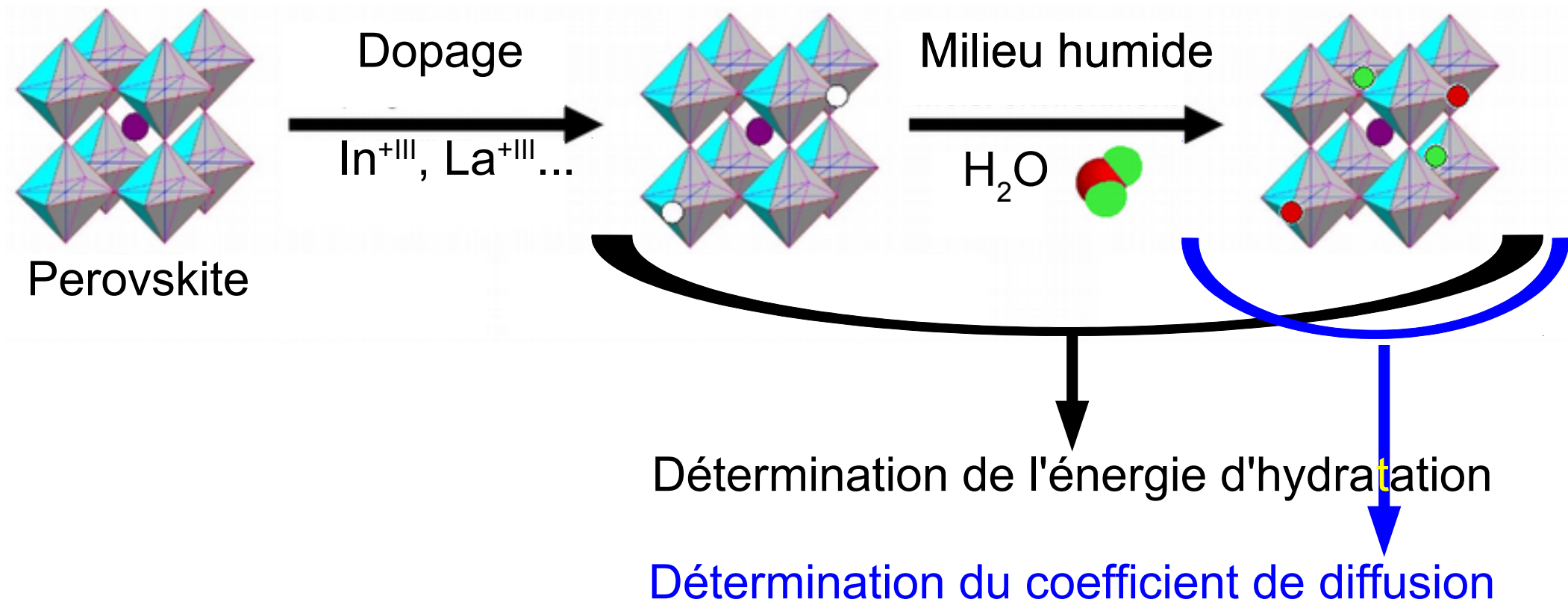
$$\Delta H_h = -0,76 \text{ eV}$$



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

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

2. Formation d'un conducteur protonique



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

3. Les calculs ab initio

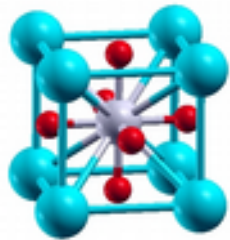
Accès à de l'information à l'échelle atomique :

- Energies des systèmes
- Géométries à l'état fondamental
- Dynamique du système à l'état fondamental (fréquences de vibration)
- Dynamique moléculaire (intégration des équations de mouvements à une température donnée)

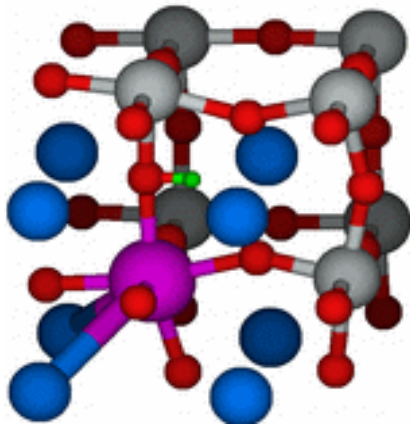
Caracatéristique des calculs effectués :

- Logiciels : Abinit / SIESTA
- Méthodes : Density Functional Theory (DFT)
- Fonctionnelle GGA PBE
- Pseudopotentiels : type Troullier-Martins

3. Les calculs ab initio (suite)

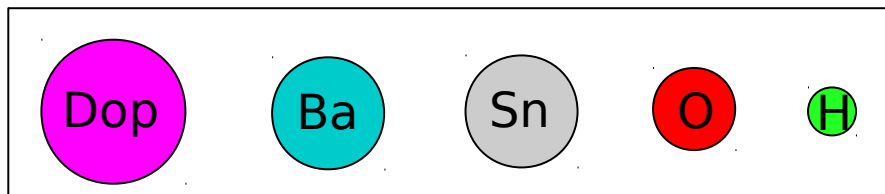


Maille élémentaire. Modélisation de défauts impossible.
(SIESTA & Abinit)



Supercellule 2x2x2 (maille asymétrique), dimension à partir de laquelle il est possible de modéliser les défauts. (SIESTA & Abinit).

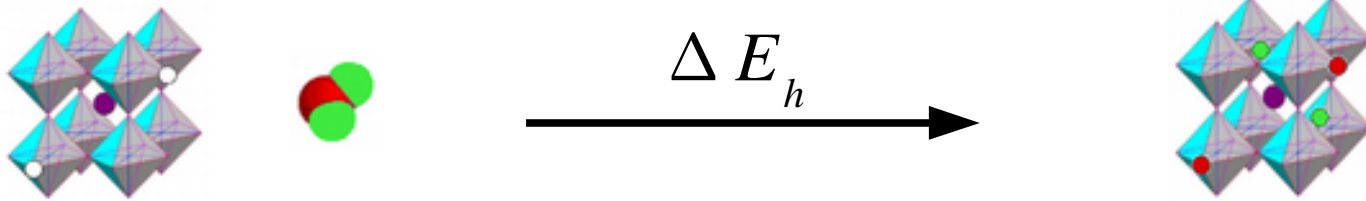
Étude effectuée avec un dopant --> concentration de 12,5%
Problème : répartition homogène des défauts



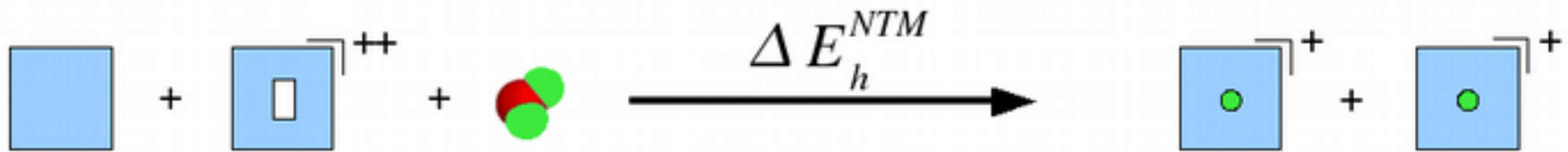
Partie 1

Énergies d'hydratation de BaSnO_3

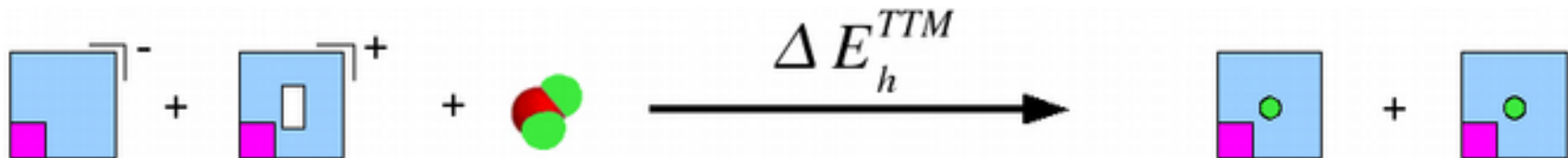
1. Détermination de l'énergie d'hydratation



No Trapping Model (NTM)

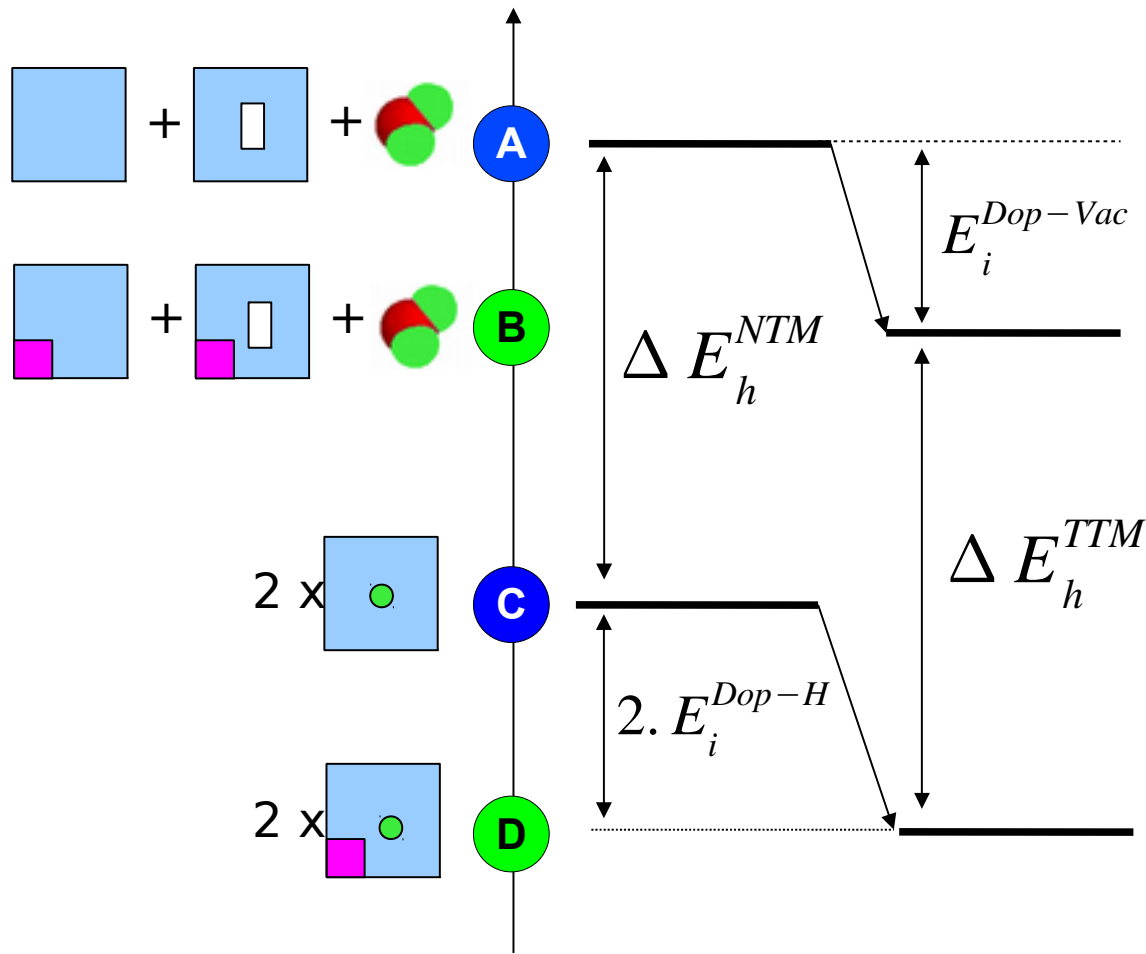


Total Trapping Model (TTM)



Calculs sur mailles chargées / Configurations multiples avec deux défauts simultanés

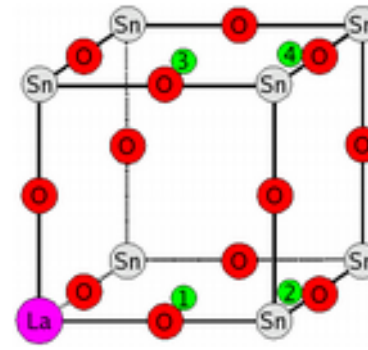
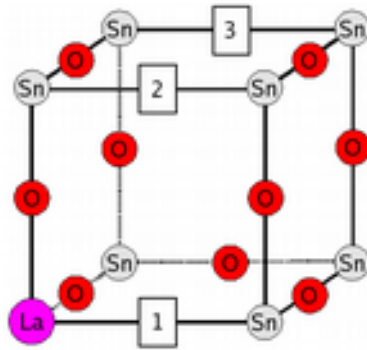
1. Détermination de l'énergie d'hydratation (schéma)



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

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

2. Énergies d'interactions (1/3)

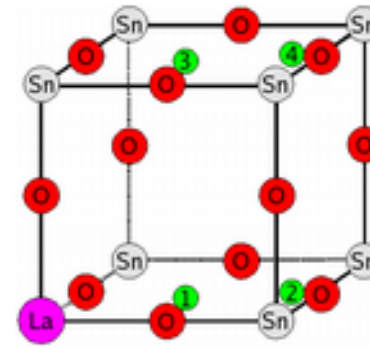
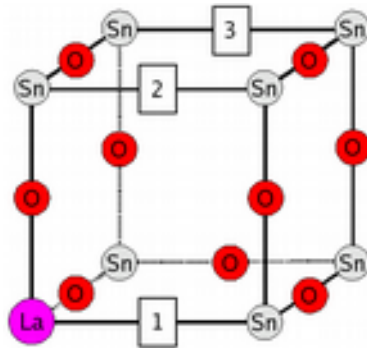


Dop Disp	Interactions dopant lacune (eV)			Interactions dopant proton (eV)			
	POS1	POS2	POS3	POS1	POS2	POS3	POS4
Ga	-2.95	-1.74	-1.63	-2.49	-0.64	-0.21	-0.39
In	-0.63	-0.56	-0.38	-0.33	-0.31	-0.22	-0.22
Y	-0.42	-0.75	-0.46	-0.21	-0.38	-0.16	-0.19
Gd	-1.81	-1.18	-1.19	-0.36	-0.57	-0.33	-0.31
Sm	-1.43	-1.54	-1.45	-0.46	-0.50	-0.40	-0.37
La	-1.13	-1.33	-0.57	-0.33	-0.83	-0.46	-0.28

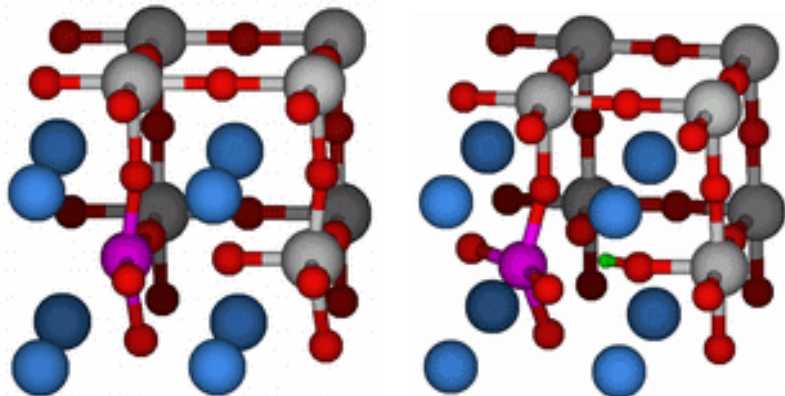
Toutes les interactions sont attractives.

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

2. Énergies d'interactions (2/3)



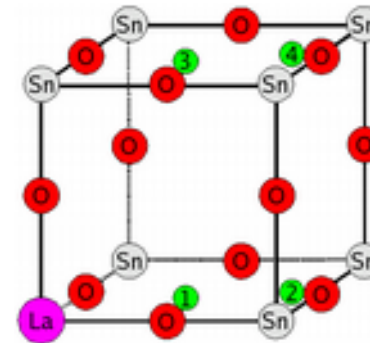
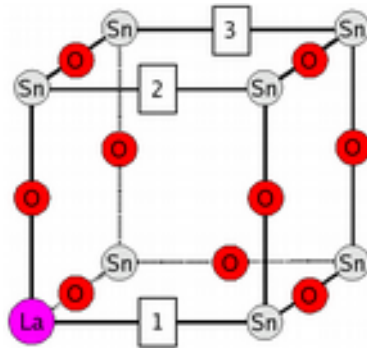
Dop Disp	Interactions dopant lacune (eV)			Interactions dopant proton (eV)			
	POS1	POS2	POS3	POS1	POS2	POS3	POS4
Ga	-2.95	-1.74	-1.63	-2.49	-0.64	-0.21	-0.39
In	-0.63	-0.56	-0.38	-0.33	-0.31	-0.22	-0.22



Ga : dopant en dehors du site (POS1).
 Courant dans les perovskites avec petit
 dopant (SCT, KTL...)

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

2. Énergies d'interactions (3/3)



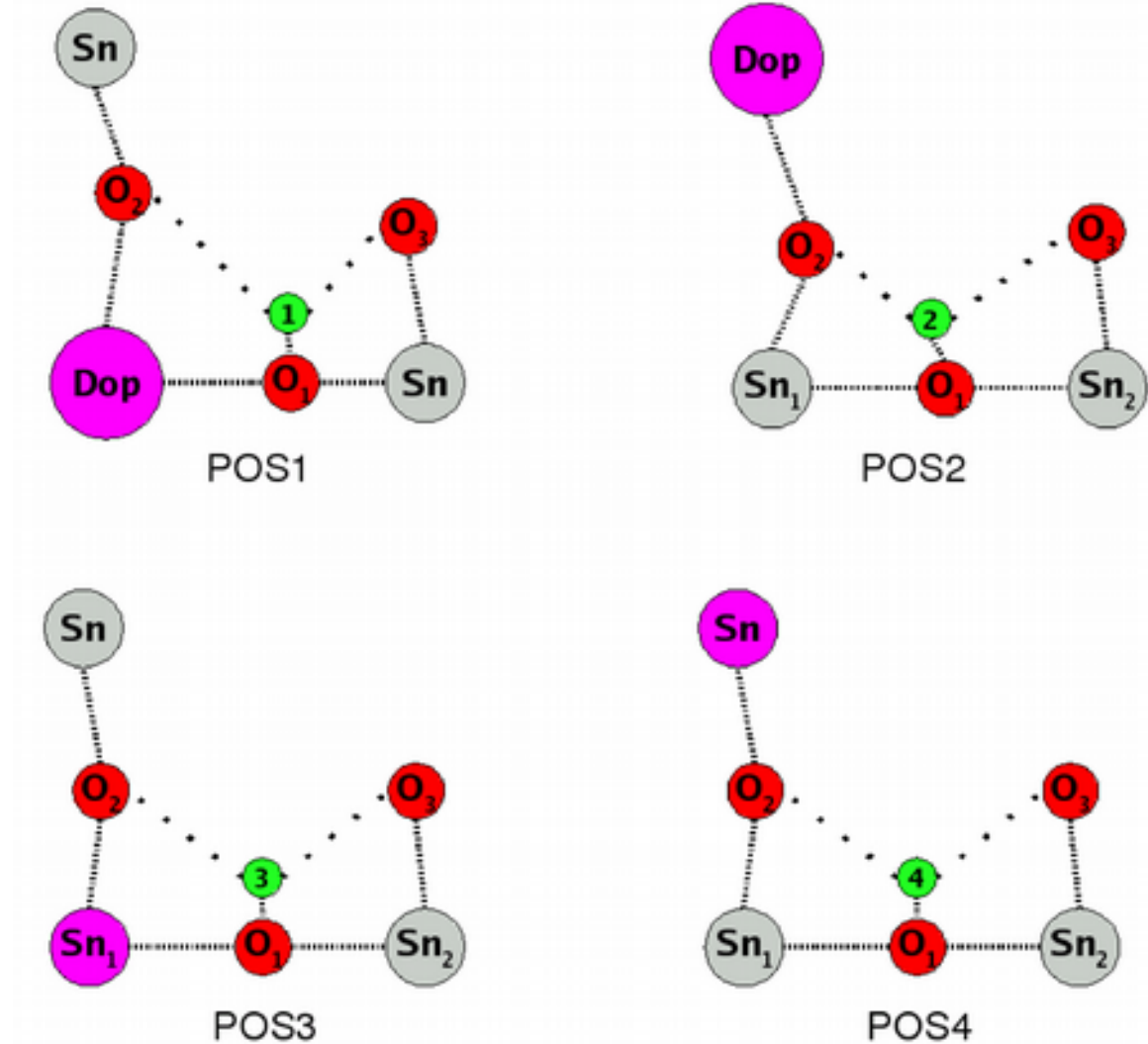
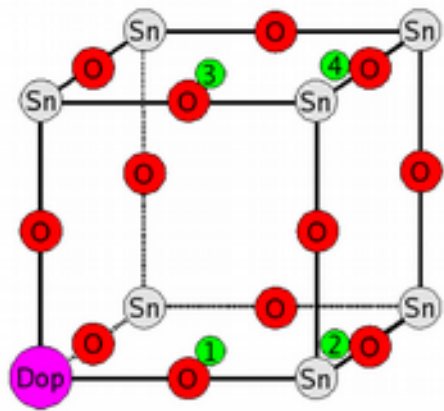
Dop Disp	Interactions dopant lacune (eV)			Interactions dopant proton (eV)			
	POS1	POS2	POS3	POS1	POS2	POS3	POS4
Y	-0.42	-0.75	-0.46	-0.21	-0.38	-0.16	-0.19
Gd	-1.81	-1.18	-1.19	-0.36	-0.57	-0.33	-0.31
Sm	-1.43	-1.54	-1.45	-0.46	-0.50	-0.40	-0.37
La	-1.13	-1.33	-0.57	-0.33	-0.83	-0.46	-0.28

Gros dopants : POS2 > POS1.

3. Énergie d'hydratation

	Énergies d'hydratation (eV)		
Dop Disp	POS1 --> POS1	Les plus fortes interactions	Expérimental
Aucun (NTM)		-0.69	
Ga	-2.72	-2.72	na
In	-0.71	-0.71	-0.76 (50%)
Y	-0.69	-0.70	-0.62 (10%)
Gd	0.40	-0.02	na
Sm	-0.16	-0.16	na
La	-0.22	-1.02	na

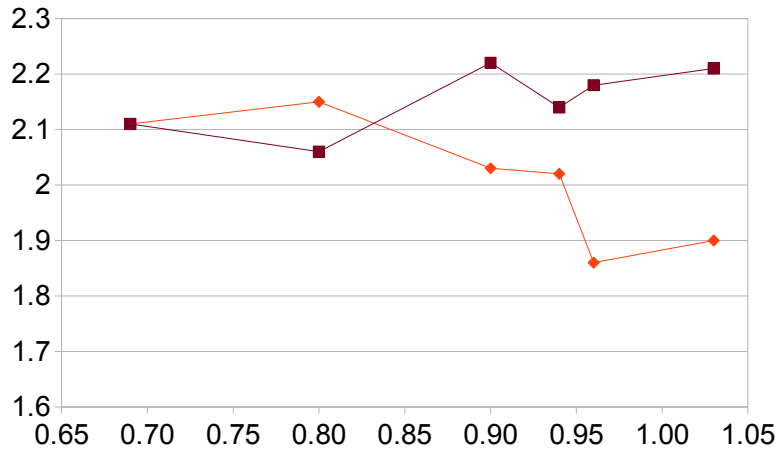
4. Discussion: Un effet structural ?



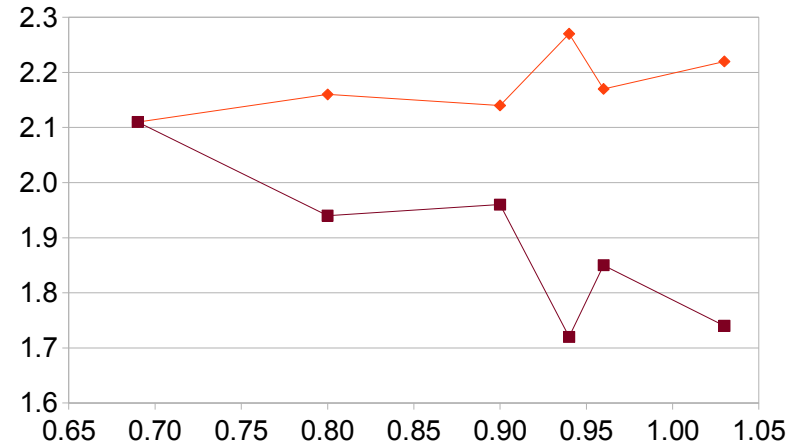
Les gros dopants, par un effet de pousse-pousse contribueraient à générer des environnements permettant de fortes liaisons hydrogènes avec le proton.

4. Discussion: Analyse structurale

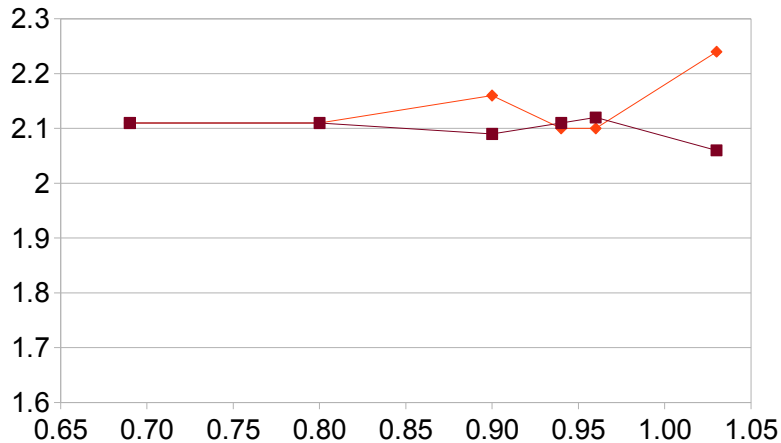
POS1



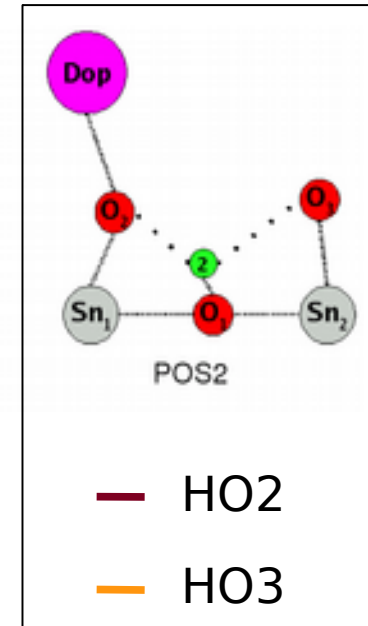
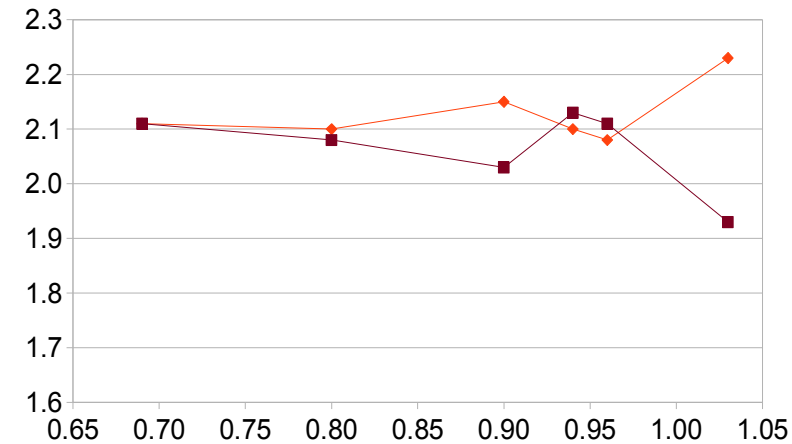
POS2



POS3



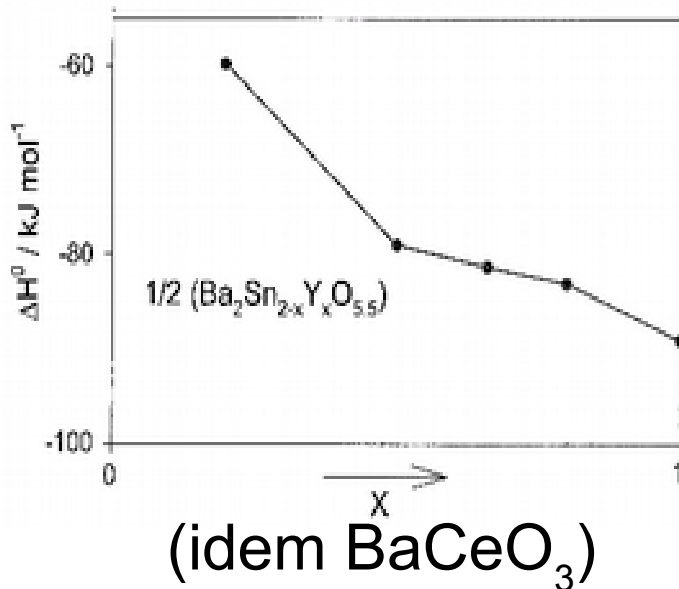
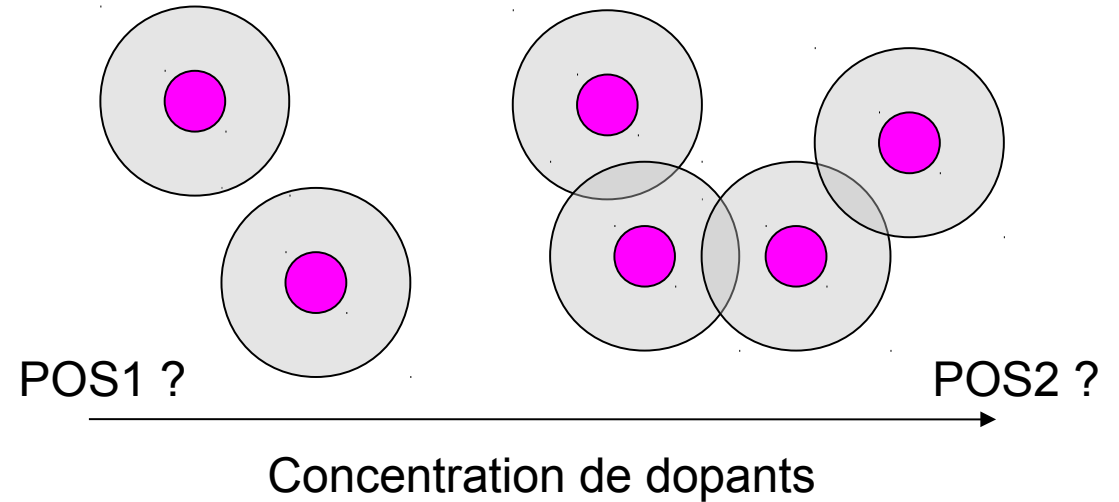
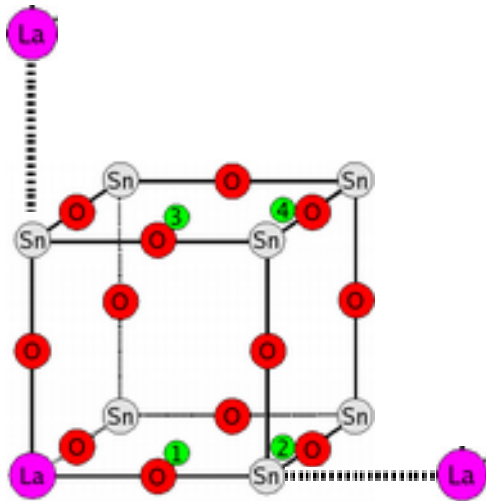
POS4



Véritables liaisons hydrogènes apparues dans le cas de POS2.

4. Discussion: Un 'artefact' lié à la présence des dopants

images ?

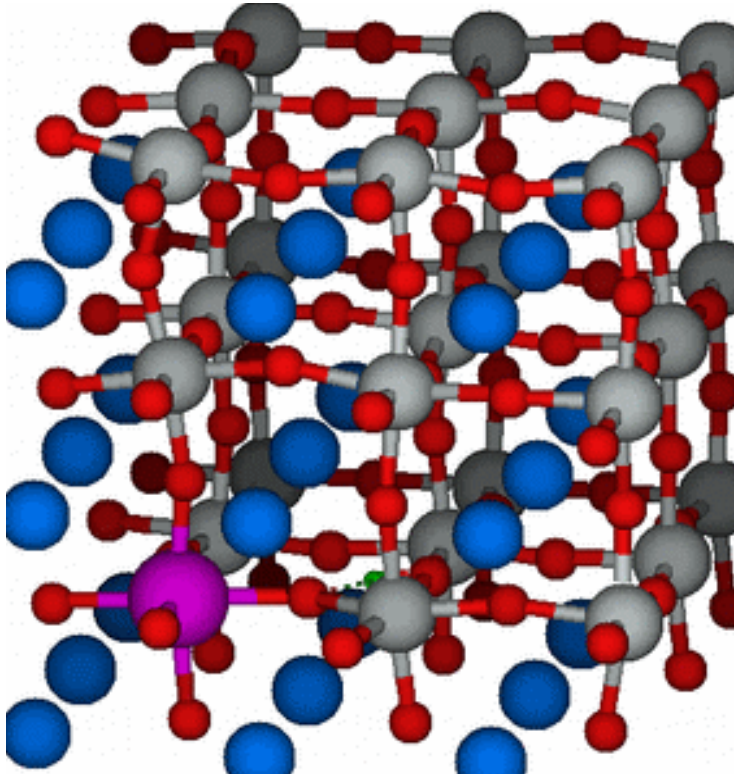


Kreuer, Solid State Ionics, **125**, (1999), 285 :
L'énergie d'hydratation baisse avec la
concentration de dopant.

Augmentation de la basicité du matériau ?
Augmentation du nombre d'interactions
électrostatiques ?

4. Discussion: Discriminer : calculs SIESTA sur supercellule

3x3x3



Méthodes : DFT

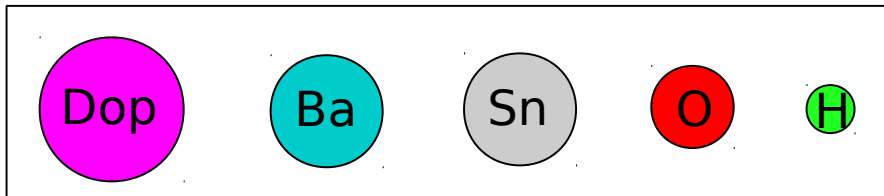
Fonctionnelle GGA PBE

Pseudopotentiels : type Troullier-Martins

Calculs à l'échelle atomique

Système périodique (translations)

Modélisation de défauts...



On s'affranchit de la périodicité 2x2x2,

concentration des défauts : 3,7%

4. Discussion: SIESTA : premiers résultats

Dopant	Énergie en eV des structures (grille de Kp : 2x2x2)			
	Position du proton			
	POS1	POS2	POS3	POS4
Ga	-3826.6613			
In	-3806.1098	-3806.1063	-3806.1046	-3806.1047
Y	-3788.1080	-3788.1070	-3788.1066	-3788.1043
Gd	na	na	na	na
Sm	na	na	na	na
La	-3781.3133	-3781.3226	-3781.3114	-3781.3113

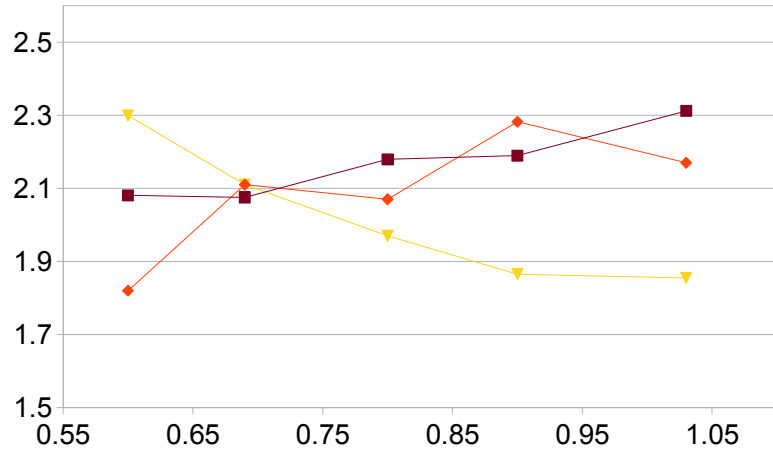
Écarts énergétiques plus faibles

Mais POS2 plus stable que POS1 dans le cas du Lanthane

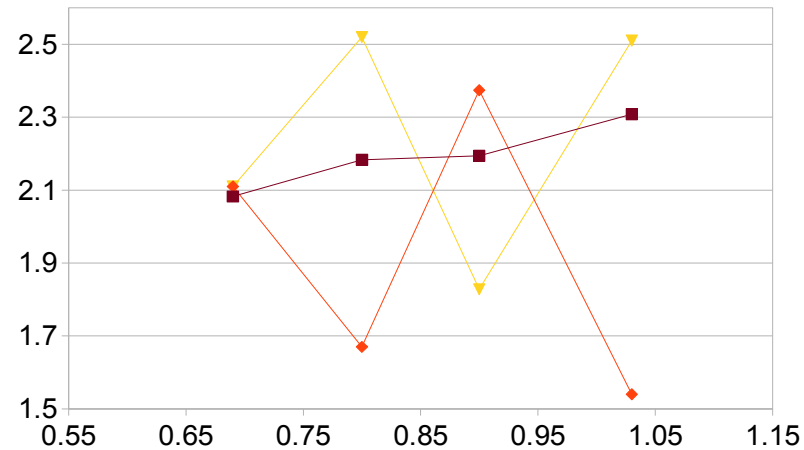
Confirmation d'un effet structural

4. Discussion: SIESTA : analyse structurale

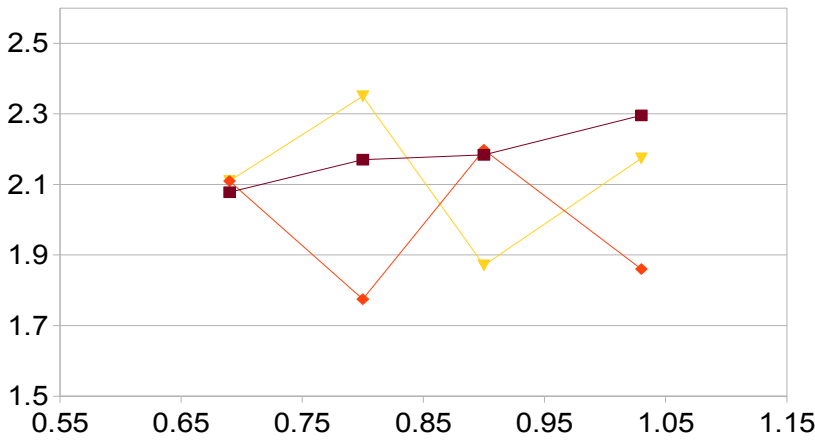
POS1



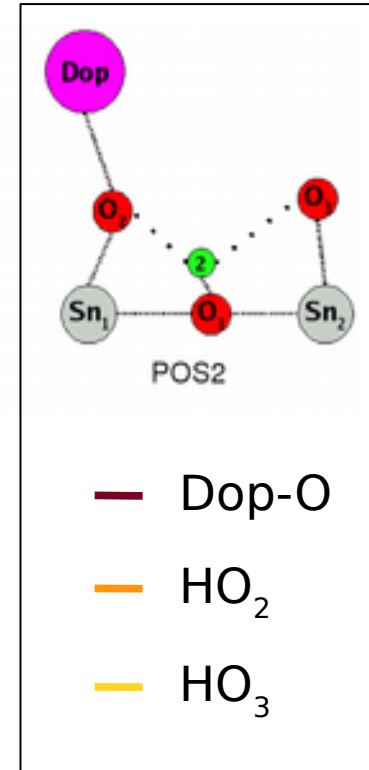
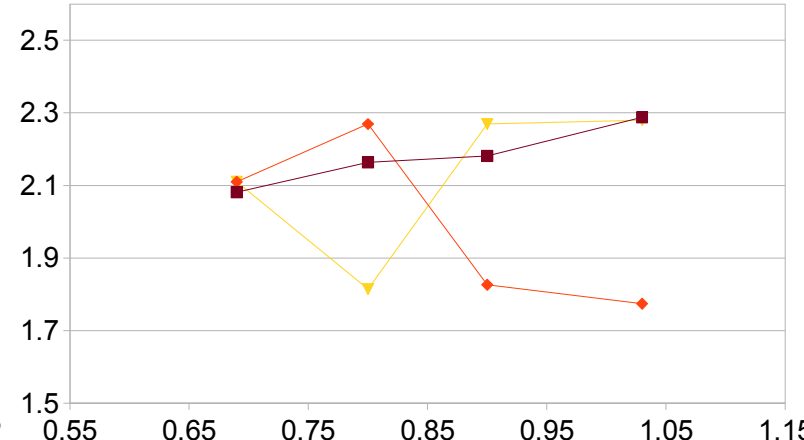
POS2



POS3



POS4



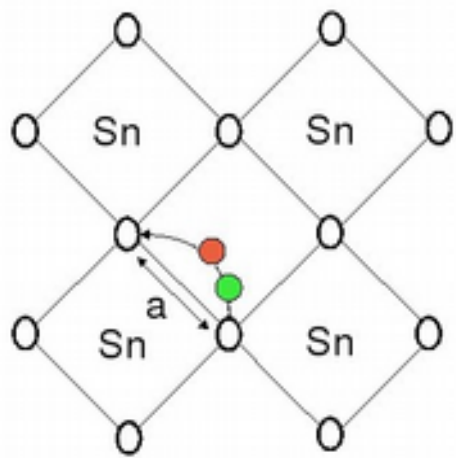
Liaisons hydrogènes plus fortes en POS2 (La,In), mais irrégulières.

Partie 2

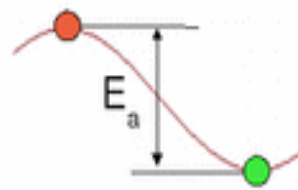
Conduction protonique de BaSnO_3

1. Conductivité protonique

Le modèle de Vineyard :



- H en position stable
- H en position de col



Énergie d'activation

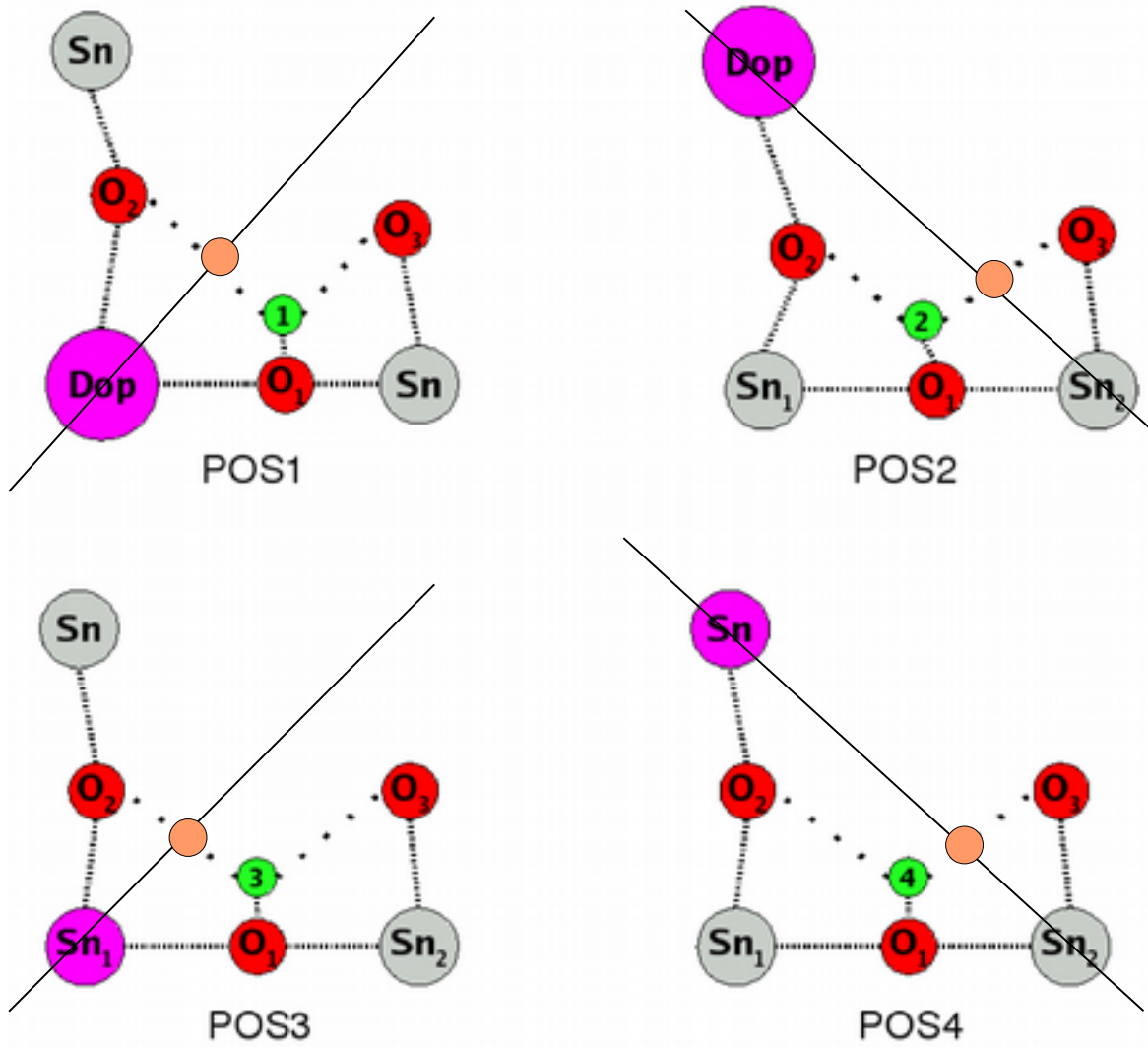
$$\mathcal{V} = \frac{\prod_{i=1}^{3N} \nu_i^{\bullet}}{\prod_{i=1}^{3N-1} \nu_i^{\circ}}$$

Fréquence d'attaque

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

Coefficient de diffusion

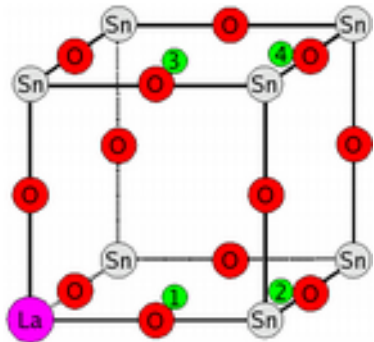
Un peu de symétrie



Calculs uniquement réalisés sur les sauts symétriques
Au regard des effets structuraux (liaisons hydrogènes), les sauts antisymétriques seraient à privilégier.

2. Énergie d'activation et fréquences d'attaques

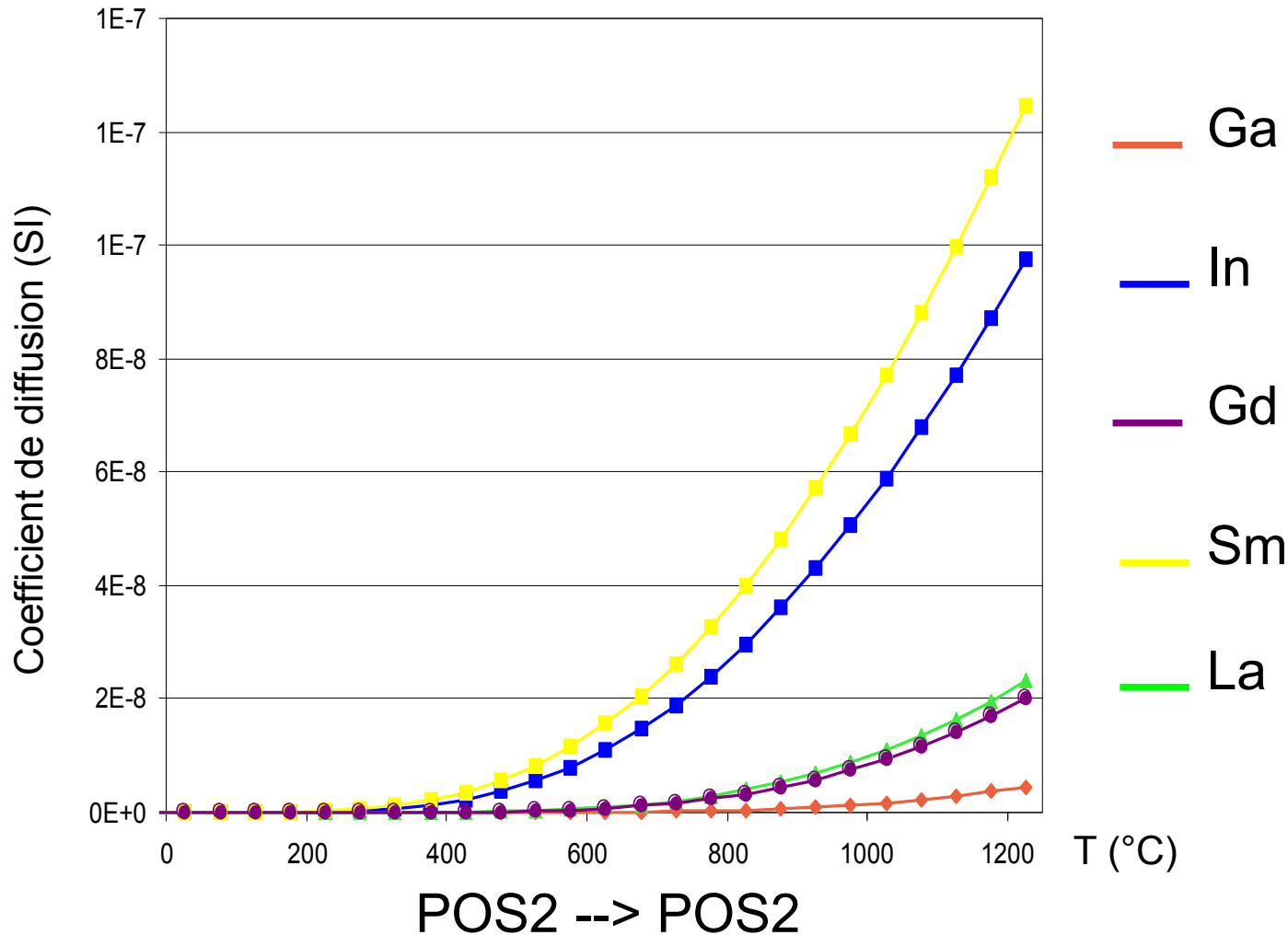
Dop Saut	Énergie d'activation (eV)				Fréquence d'attaque (Cm ⁻¹)			
	1 --> 1	2 --> 2	3 --> 3	4 --> 4	1 --> 1	2 --> 2	3 --> 3	4 --> 4
Aucun	0,36				1071			
Ga	0,37	0,84	0,38	0,32	580	1309	1097	1112
In	0,39	0,42	0,37	0,37	1139	1129	1079	1085
Gd	0,51	0,63	0,43	0,41	1173	1281	1043	1079
Sm	na	0,40	na	0,39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

Mais uniquement sauts symétriques;
les asymétriques sont coûteux en
énergie.

3. Coefficients de diffusion



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

Mise en évidence d'un effet de taille modifiant l'environnement du proton et favorisant l'apparition de liaisons hydrogènes.

Stabilisation des protons dans des configurations qui ne sont pas toujours les plus proches voisines des dopants.

Augmentation pouvant être importante de l'énergie d'hydratation.

Conséquences contradictoires de l'effet de taille sur la diffusion des protons:

Si les liaisons H pourraient contraindre le proton à un déplacement planaire et donc un mouvement de va et vient pourrait être prédominant, le proton serait tout de même piégé.

Dans le cas contraire, la diffusion de protons pourraient alors suivre des chemins de basses énergie. Le dopant aurait alors un rôle dynamique au sein du matériau et pourrait contribuer à améliorer la conductivité protonique.

Merci pour votre attention