

---

Theoretische Beschreibung der Transport-  
eigenschaften von Lithium-Ionen in Lithium-  
Phosphor-Oxinitrid und Lithium-Titanat

---

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

„*Doctor rerum naturalium*“

- Dr. rer. nat. -

vorgelegt dem

Fachbereich 08 Biologie und Chemie

der

Justus-Liebig-Universität Gießen

von

**PASCAL HENKEL**

Braunfels im November 2021





DekanIn: Prof. Dr. Thomas Wilke  
ErstgutachterIn: Prof. Dr. Doreen Mollenhauer  
ZweitgutachterIn: Prof. Dr. Jürgen Janek  
  
Eingereicht am: 17. November 2021



*„Denn auch eine Enttäuschung, wenn sie nur gründlich und endgültig ist, bedeutet einen Schritt vorwärts, und die mit der Resignation verbundenen Opfer würden reichlich aufgewogen werden durch den Gewinn an Schätzen neuer Erkenntnis.“*

——— **Max Karl Ernst Ludwig Planck** (1858-1947)

Die vorliegende Arbeit und die für ihre Erstellungen notwendigen quantenchemischen Rechnungen wurden in der Zeit von Februar 2018 bis November 2021 am Physikalisch-Chemischen Institut der Justus-Liebig-Universität Gießen in der Arbeitsgruppe von Frau Prof. Dr. Doreen Mollenhauer angefertigt.

Dieses Dokument wurde mit dem freien Softwarepaket  $\text{\LaTeX} 2_{\epsilon}$ <sup>a</sup> gesetzt. Für die Erstellung von Graphen wurden entweder PGF/TikZ<sup>b</sup> (3.1.9a) oder matplotlib<sup>c</sup> (3.4.3) verwendet. Die Strukturen wurden mit dem freien Software Paket VESTA<sup>d</sup> (3.5.7) dargestellt und mit dem kommerziellen Programm *CoreDRAW Graphics Suite* (X5) nachbearbeitet.

<sup>a</sup>  $\text{\LaTeX}$ : <https://www.latex-project.org/>

<sup>c</sup> matplotlib: <https://matplotlib.org/>

<sup>b</sup> PGF/TikZ: <https://github.com/pgf-tikz/pgf>

<sup>d</sup> VESTA: <https://jp-minerals.org/vesta/en/>

# Selbstständigkeitserklärung

---

Ich erkläre: Ich habe die vorgelegte Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Ich stimme einer evtl. Überprüfung meiner Dissertation durch eine Antiplagiat-Software zu. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten.

Braunfels, den 17. November 2021, .....

Pascal Henkel



# Danksagung

---

Ich danke allen, die durch ihre fachliche und persönliche Unterstützung meiner Person zum Umsetzen dieser Arbeit in den vergangenen vier Jahren beigetragen haben.

Insbesondere danke ich

Frau **Prof. Dr. Doreen Mollenhauer** für die Bereitschaft diese Arbeit in der theoretischen Chemie in ihrer Arbeitsgruppe schreiben zu dürfen und mich darin fachlich zu unterstützen, vor allem auch bei der Bewerbung um ein DAAD Stipendium. Ferner danke ich ihr für die Möglichkeit, neue Erkenntnisse in anderen Arbeitsgruppen sammeln zu dürfen. Besonders danken möchte ich für das in mich gesetzte Vertrauen, um sogar Erfahrungen auf nationalen und internationalen Kongressen mit Fachbeiträgen oder Postern sammeln zu können.

Herrn **Prof. Dr. Jürgen Janek** für die Übernahme der Zweitbetreuung und die anregenden fachlichen Gesprächen zu physikalisch-chemischen Fragestellungen. Ferner danke ich ihm für die Unterstützung und das Gutachten für meine Bewerbung um ein DAAD Stipendium.

Herrn **Prof. Dr. Christian Heiliger** und Frau **PD Dr. Angelika Polity** für die Bereitschaft meiner Prüfungskommission anzugehören.

Ms **Assoc. Prof. Nicola Gaston** for granting me twice the opportunity (during my master and my doctoral studies) for a research visit in her group at the University of Auckland in New Zealand and the assistance in modelling of surfaces and interfaces/interphases.

Herrn **Prof. Dr. Timo Jacob** für den Forschungsaufenthalt in seiner Arbeitsgruppe an der Universität Ulm und für die Hilfestellung im Bereich der *ab initio* Molekulardynamik-Simulationen sowie für den guten fachlichen Austausch.

Herrn **Prof. Dr. Peter Schwerdtfeger** für die anregenden fachlichen Gespräche zu physikalisch-theoretischen Fragestellungen, die ich mit ihm an der Massey University während meines Forschungsaufenthaltes in Neuseeland führen durfte.

Ms **Stephanie Grace Lambie, MSc.** for her friendly and warm welcome during my second research visit at the University of Auckland and for the many enjoyable discussions.

Herrn **Dennis Stefan Pietruschka, MSc.**, Herrn **Sebastian Schwan, MSc.** und Herrn **Jan-Matthis Waack, MSc.** für ihre stets lockere und fröhliche Art und die Vielzahl von fruchtbaren Gesprächen bei einer Tasse Kaffee/Tee. Auch der *Lockdown* konnte uns von einem intensiven Austausch nicht abhalten, dank virtueller Treffen. Eure stete Bereitschaft zu persönlichen und fachlichen Diskursen war eine große Motivation in den letzten vier Jahren und hat wesentlich zur Durchführung meiner Arbeit beigetragen.

Herrn **Markus Kilian Kremer, MSc.**, Herrn **Jan-Matthis Waack, MSc.**, Herrn **Kiyan Linus Haiko Pohl, BSc.** und Herrn **Moritz René Schäfer, BSc.** für das in mich gesetzte Vertrauen, um sie bei der Erstellung ihrer Abschlussarbeiten begleiten zu dürfen. Auch ich konnte persönlich von euch viel lernen.

meinen Arbeitskollegen innerhalb der Arbeitsgruppe Mollenhauer: Herrn **Dr. Andreas Johannes Achazi**, Frau **Dr. Olena Lenchuk** (Alumni), Herrn **Dr. Aleksandr Zaichenko**, Herrn **Jannis Jung, MSc., MEng.**, Frau **Lara Alix Kaczmarek, MSc.**, Herrn **Dennis Stefan Pietruschka, MSc.** und Herrn **Sebastian Schwan, MSc.** für den stets kollegialen Austausch in der Kaffeeküche, die stete Unterstützung und das gute Arbeitsklima.

den Mitwirkenden des Zentrums für Materialforschung (ZfM/LaMa) sowie des Graduiertenkollegs 2204 „Substitutionsmaterialien für nachhaltige Energietechnologien“ und den technisch-administrativen Mitarbeitern am Physikalisch-Chemischen Institut, im speziellen bei Herrn **Prof. Dr. Bernd Smarsly**, Herrn **PD Dr. Marcus Rohnke**, Herrn **Dr. Bjoern Luerßen**, Herrn **Harald Weigand** und Frau **Gabi Scheller** für ihre unermüdliche Unterstützung.

meinen Kommilitonen im MaWi-Studium, besonders Frau **Yvette Fuchs, MSc.**, Herrn **Hendrik Hemmelmann, MSc.** und Herrn **Woldemar Niedenthal, MSc.** für die gemeinsame Kraftanstrengungen im Bachelor- und Masterstudium und die gegenseitige Unterstützung.

Zudem danke ich meiner Familie für die großzügige Unterstützung und die ermutigenden Gespräche in den letzten zehn Jahren.



# Zusammenfassung

---

Lithium-Ionen-Batterien (LIBs) haben sich seit ihrer Markteinführung vor 30 Jahren durch die *Sony Group Corporation* als effizienter und zuverlässiger Energiespeicher im Bereich der mobilen Endgeräte und der Elektromobilität etabliert. LIBs sollen dabei einen flächendeckenden Wechsel auf Elektromobilität zeitnah ermöglichen, unter der Voraussetzung einer Erhöhung der Reichweite und einer Verringerung der Ladezeiten. Ein Wechsel zu Festkörperbatterien (SSBs) wäre eine Möglichkeit zur Steigerung der Energie- und Leistungsdichte. Hierfür geeignete Materialsysteme sind der Festkörperelektrolyt Lithium-Phosphor-Oxinitrid (LIPON) sowie das Anodenmaterial Lithium-Titanat (LTO), deren hohe Potentiale durch quantenchemische und experimentelle Studien nachgewiesen wurden. Unterschiedliche strukturelle Eigenschaften beeinflussen den Transport von Ladungsträgern und damit die Festkörperbatterieleistung. Für LIPON ist bekannt, dass die ionische Leitfähigkeit mit steigender Amorphizität des Materials zunimmt. Bei Lithium-armem LTO hingegen wird durch unterschiedliche Diffusionsprozesse der Li-Leerstellen Transport beeinflusst. Die vollständige Erklärung für die dahinterstehenden Mechanismen steht noch aus. Daher ist die Motivation dieser Arbeit ein detailliertes Verständnis für die Transporteigenschaften in LIPON und LTO auf atomarer Ebene für Li-Leerstellen und Li-Zwischengitter-Ionen zu erlangen, um zur Grundlagenforschung von leistungseffizienten SSBs beizutragen. Hierfür wurden unterschiedliche quantenchemische Methoden zum Abtasten der Potentialhyperflächen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie verwendet wie die *climbing image nudged elastic band*-Methode oder die *first principles* Molekulardynamik-Simulation.

Für LIPON konnte der Einfluss verschiedener Austausch-Korrelations-Funktionale sowie der von anionischen Gittern auf die Bildung und den Transport von Li-Leerstellen gezeigt werden. Zudem werden bei Li-Zwischengitter-Ionen die kinetischen und thermodynamischen Eigenschaften durch das anionischen Gitter beeinflusst. Die Abhängigkeit des Li-Leerstellen Transportes in Lithium-armen LTO von verschiedenen Diffusionspfaden und Wyckoff-Positionen wurde bestimmt. Die Modellierung und Berechnung von Energiewerten am Beispiel von LIPON zeigt, dass in Abhängigkeit vom verwendeten Austausch-Korrelations-Funktional eine Schwankungsbreite mit den Energiewerten einhergeht, genannt Unsicherheit  $\tilde{U}$ . Zur Berechnung der Unsicherheit  $\tilde{U}$  für (beliebige) ausgedehnte Festkörpersysteme wurde eine neue Methode entwickelt, welche als Diskussionsgrundlage für die zukünftige Darstellung absoluter Energiewerte dient. Außerdem wurde gezeigt, dass die unterschiedlichen Verknüpfungen der anionischen  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ -Struktureinheiten in LIPON sowohl die Bildung als auch den Transport von Li-Leerstellen und Li-Zwischengitter-Ionen beeinflussen. Dabei findet die Bildung von energetisch günstigsten Ladungsträgern in LIPON bevorzugt an isolierten  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ -Struktureinheiten und der Li-Ionen Transport an ausgedehnten periodischen 2- oder 3-dimensionalen Ebenen statt. In Lithium-armen LTO findet der Li-Leerstellen Transport überwiegend zwischen zwei  $8a$  Wyckoff-Position statt und zudem ist die  $16d$  Wyckoff-Position eine Art „Fallenzustand“ für Li-Leerstellen, was in guter Übereinstimmung mit theoretischen und experimentellen Studien steht.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse zu Transporteigenschaften in LIPON und LTO bilden eine Grundlage für die Entwicklung zukünftiger SSBs. Zusätzlich leistet diese Arbeit einen Beitrag und eine Diskussionsgrundlage für die Vergleichbarkeit von Energiewerten durch die Entwicklung der Methode zur Bestimmung der Unsicherheit  $\tilde{U}$ .



# Abstract

---

Lithium-ion batteries (LIBs) have established themselves as efficient and reliable energy storage devices in the field of mobile devices and electric vehicles since their commercial launch by *Sony Group Corporation* 30 years ago. The LIBs technology is designed to enable an across-the-board switch to electric vehicles in the near future, provided that the electric range is increased and the times for recharging are reduced. One way to increase energy and power density is to switch to solid-state batteries (SSBs). Suitable material systems for this purpose are the solid electrolyte lithium phosphorus oxynitride (LIPON) and the anode active material lithium titanate (LTO) whose high potential for such applications has been demonstrated by quantum chemical and experimental studies. Different structural properties affect the transport of charge carriers and thus the solid-state battery performance. It is known that the ionic conductivity in LIPON increases with rising amorphicity, and the transport of Li vacancies in lithium-poor LTO is affected by several diffusion steps. However, mechanisms are not yet fully understood. Therefore, the motivation of this thesis is to gain a detailed understanding of the transport properties in LIPON and LTO on an atomic scale for both Li vacancies and Li interstitial ions, in order to contribute to fundamental research of power efficient SSBs. For this purpose, different quantum chemical methods were applied to scan the potential energy surfaces based on density functional theory, such as *climbing image nudged elastic band*-method or *first principles* molecular dynamic simulations.

For LIPON, the influence of different exchange-correlation-functionals as well as that of the anionic lattice on the formation and transport of Li vacancies is demonstrated. In addition, it was found that the anionic lattice also affected the kinetic and thermodynamic properties of Li interstitial ions. The dependence of Li vacancy transport in lithium-poor LTO on different diffusion paths and Wyckoff positions was determined. The modelling and the calculation of energy values using LIPON as an example system show a fluctuation range of the energy values which depends on the exchange-correlation-functional used. This fluctuation range is termed uncertainty  $\tilde{U}$ . A new method has been developed for calculating the uncertainty  $\tilde{U}$  for (arbitrary) extended solid state systems, which serves as a basis for discussion for the future presentation of absolute energy values. Moreover it was also shown that the different linkage of the anionic  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  structural units in LIPON affects the formation as well as the transport of Li vacancies and Li interstitial ions. As a result the formation of energetically favourable charge carriers in LIPON takes place preferentially at isolated  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  structural units and the Li ions transport occurs at extended periodic 2- or 3-dimensional planes. In lithium-poor LTO, the Li vacancy transport occurs predominantly between two  $8a$  Wyckoff positions, while the  $16d$  Wyckoff-position is a kind of „trapping site“ for Li vacancies. The obtained results are in good agreement with theoretical and experimental studies.

The findings on transport properties in LIPON and LTO presented in this thesis provide a basis for the development of future SSBs. In addition, this thesis provides a basis for discussion on the comparability of energy values by introducing a method for determining the uncertainty  $\tilde{U}$ .

Die folgenden Publikationsbeiträge sind während meines Promotionsvorhabens im Zeitraum von 2018 bis 2021 entstanden:

## a) Publierte Arbeiten:

- [1] D. Ebeling, Q. Zhong, T. Schlöder, J. Tschakert, **P. Henkel**, S. Ahles, L. Chi, D. Mollenhauer, H. A. Wegner, A. Schirmeisen, Adsorption Structure of Mono- and Diradicals on a Cu(111) Surface, Chemoselective Dehalogenation of 4-Bromo-3''-iodo-p-terphenyl, *ACS Nano*, **13**(1), 324–336 (2019).
- [2] J. Tschakert, Q. Zhong, D. Martin-Jimenez, J. Carracedo-Cosme, C. Romero-Muniz, T. Schlöder, **P. Henkel**, S. Ahles, D. Mollenhauer, H. A. Wegner, P. Pou, R. Pérez, A. Schirmeisen, D. Ebeling, Surface Controlled Tuning of Halogen Bonds in Molecular Assemblies, *Nat. Commun.* **11**(1), 5630 (2020).
- [3] **P. Henkel**, D. Mollenhauer, Uncertainty of exchange-correlation functionals in density functional theory calculations for lithium-based solid electrolytes on the case study of LIPON, *J. Comput. Chem.* **42**(18), 1283-1295 (2021).
- [4] **P. Henkel**, J. Janek, D. Mollenhauer, Influence of the  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  structural units on the formation energies and transport properties of lithium phosphorus oxynitride: a DFT study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23**, 22567-22588 (2021).
- [5] **P. Henkel**, S. Zahn, J. Lorenz, T. Jakob, J. Janek, D. Mollenhauer, Temperature-dependent Li vacancy diffusion in  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  by means of first principles molecular dynamic simulations, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2022), akzeptiert.
- [6] J.-N. Luy, **P. Henkel**, D. Grigjanis, J. Jung, D. Mollenhauer, R. Tonner-Zech, Bonding character of intermediates in on-surface Ullmann reactions revealed with energy decomposition analysis, *eingereicht bei J. Comput. Chem.*

## b) Manuskripte in Bearbeitung:

- [7] **P. Henkel**, K. L. H. Pohl, D. Mollenhauer, Influence of the coinage metal(111) surface on the orientation of the sigma hole and the halogen bonding strength of bromo/iodobenzene
- [8] M. K. Kremer, **P. Henkel**, W. G. Zeier, D. Mollenhauer, Comparison of diffusion mechanisms and bonding nature of  $\beta$ -lithiumphosphate and  $\gamma$ -lithiumthiophosphate
- [9] M. R. Schäfer, **P. Henkel**, D. Mollenhauer, A density functional theory study of the reactions at the Lithium-LiPON interface

# Fachkonferenzbeiträge

---

Die Fachkonferenzbeiträge, welche im Rahmen meines Promotionsvorhabens von 2018 bis 2021 entstanden sind, wurden auf den nachfolgenden Konferenzen vorgestellt und diskutiert:

- [I] O. Lenchuk, A. Zaichenko, **P. Henkel**, D. Mollenhauer, Quantum chemical modelling of battery materials, *Posterpräsentation* beim Mittelhessische Materialforschungstag in Marburg am 16.05.2018, Deutschland.
- [II] **P. Henkel**, D. Mollenhauer, Effects of various functionals and basis sets on different structures of Lithium Phosphorus Oxynitride, *Posterpräsentation* beim Third Bunsen Colloquium on Solid-State Batteries in Frankfurt am Main vom 14.11.-16.11.2018, Deutschland.
- [III] **P. Henkel**, D. Mollenhauer, Density functional theory study of lithium-vacancy diffusion in various LIPON-structures, *Posterpräsentation* beim Mittelhessische Materialforschungstag in Gießen am 05.06.2019, Deutschland.
- [IV] **P. Henkel**, D. Mollenhauer, AIMD-simulations of lithium-vacancy diffusion in lithium titanate, *Vortragspräsentation* bei der 18th International Conference on Density-Functional Theory and its Applications in Alicante vom 22.07.-26.07.2019, Spanien.
- [V] **P. Henkel**, D. Mollenhauer, Study of lithium transport in LIPON as a function of  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  structural units, *Posterpräsentation* beim 55th Symposium on Theoretical Chemistry in Rostock vom 22.09. - 26.09.2019, Deutschland.
- [VI] **P. Henkel**, D. Mollenhauer, Investigation of lithium-vacancy diffusion in lithium titanate: A FPMD simulation study, *Vortragspräsentation* beim 44th Condensed Matter and Materials Meeting in Rotorua vom 04.02.-07.02.2020, Neuseeland.
- [VII] **P. Henkel**, D. Mollenhauer, Influence of  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ -structural units in LIPON on the formation and transport of Li-vacancies: A DFT study, *Vortragspräsentation* bei der Bunsen-Tagung 2021 - Multi-Scale Modelling & Physical Chemistry of Colloids, Online Konferenz vom 10.05.-12.05.2021, Deutschland.



# Inhaltsverzeichnis

---

<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>XVII</b>
<b>1 Motivation</b>	<b>1</b>
<b>2 Einleitung und Zielsetzung</b>	<b>2</b>
<b>3 Grundlagen der Lithium-Ionen-Batterie und der Modellierung</b>	<b>5</b>
3.1 Lithium-Ionen-Batterie (LIB) . . . . .	5
3.2 Grundlage der theoretischen Modellierung . . . . .	7
3.3 Festkörperelektrolyt - Lithium-Phosphor-Oxinitrid (LIPON) . . . . .	9
3.4 Anoden-Material - Lithium-Titanat (LTO) . . . . .	13
3.5 Diffusion in Festkörpern . . . . .	16
<b>4 Theoretische Beschreibungsmethoden von Festkörpern</b>	<b>18</b>
4.1 Vielteilchenproblem . . . . .	18
4.2 Dichtefunktionaltheorie (DFT) . . . . .	20
4.2.1 Hohenberg-Kohn-Theoreme . . . . .	20
4.2.2 Kohn-Sham-Formalismus . . . . .	21
4.2.3 Austausch-Korrelationspotential . . . . .	23
4.2.4 Berücksichtigung von Dispersionswechselwirkungen . . . . .	24
4.3 Anwendung der DFT auf Festkörper . . . . .	26
4.3.1 Iteratives Lösen der Kohn-Sham-Gleichung . . . . .	26
4.3.2 Pseudopotential-Formalismus, ebene Wellen-Ansatz und Integrationsmethode in der Brillouin Zone . . . . .	27
4.3.3 Hellmann-Feynman-Theorem - Beschreibung von Kräften . . . . .	29
4.3.4 Strukturoptimierung . . . . .	30
4.4 Bildungsenergie von Li-Leerstellen und Li-Zwischengittern . . . . .	30
4.5 Diffusion mittels <i>nudged elastic band</i> (NEB)-Methode . . . . .	31
4.6 Diffusion mittels <i>first principles</i> Molekulardynamik (FPMD)-Simulation . . . . .	33
4.6.1 Statistische Physik, <i>NVT</i> -Ensemble und Ergodentheorem . . . . .	34
4.6.2 Grundlagen der <i>first principles</i> Molekulardynamik (FPMD) . . . . .	35
4.6.3 Kontrolle der Simulationstemperatur - Thermostate . . . . .	35
<b>5 Modellsysteme von LIPON und LTO</b>	<b>38</b>
5.1 Strukturmodelle von Lithium-Phosphor-Oxinitrid . . . . .	38
5.2 Strukturmodell von Lithium-Titanat . . . . .	40
<b>6 Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>41</b>
6.1 Publikation I: Uncertainty of exchange-correlation functionals in density functional theory calculations for lithium-based solid state electrolytes on the case study of LIPON . . . . .	41

6.2	Publikation II: Influence of the $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ structural units on the formation energies and transport properties of lithium phosphorus oxynitride: a DFT study	56
6.3	Publikation III ( <i>akzeptiert</i> ): Temperature-dependent Li vacancy diffusion in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ by means of first principles molecular dynamic simulations . . . . .	80
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>107</b>
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>109</b>
<b>Anhang</b>		<b>123</b>



# Abkürzungsverzeichnis

---

<b>AIMD</b>	<i>ab initio</i> Molekulardynamik (engl. <i>ab initio molecular dynamics</i> )
<b>AM05</b>	Armient-Mattsson-Funktional (2005)
<b>BOA</b>	Born-Oppenheimer-Näherung (engl. <i>Born-Oppenheimer approximation</i> )
<b>BOMD</b>	Born-Oppenheimer Molekulardynamik
<b>BZ</b>	Brillouin-Zone
<b>CA</b>	Ceperley-Alder-Funktional
<b>CC</b>	<i>Coupled Cluster</i>
<b>CCSD(T)</b>	<i>Coupled Cluster</i> mit einfachen und zweifachen Anregungen sowie störungstheoretisch berechneten dreifachen Anregungen
<b>cNEB</b>	<i>climbing image nudged elastic band</i>
<b>CPMD</b>	Car-Parrinello Molekulardynamik
<b>CP2K</b>	CP2K Programmpaket
<b>DFT</b>	Dichtefunktionaltheorie (engl. <i>density functional theory</i> )
<b>DFT-D</b>	DFT mit additiver Dispersionskorrektur
<b>DFT-D2</b>	DFT mit der 2. Generation Null-Dämpfung-Dispersionskorrektur der Grimme-Gruppe
<b>DFT-D3</b>	DFT mit der 3. Generation Null-Dämpfung-Dispersionskorrektur der Grimme-Gruppe
<b>DFT-D3(BJ)</b>	DFT mit der 3. Generation Dispersionskorrektur der Grimme-Gruppe mit Becke-Jonsen Dämpfung
<b>TEM</b>	Transmissionselektronenmikroskop (engl. <i>transmission electron microscop</i> )
<b>DFT-TS</b>	DFT mit Null-Dämpfung-Dispersionskorrektur von Tkatchenko und Scheffler
<b>DFT-TSH</b>	DFT mit Dispersionskorrektur von Tkatchenko und Scheffler mit schrittweiser Hirschfeld-Aufteilung
<b>EDX</b>	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. <i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i> )
<b>FPMD</b>	<i>first principles</i> Molekulardynamik (engl. <i>first principles molecular dynamics</i> )
<b>GC</b>	konjugierter Gradient (engl. <i>conjugate-gradient</i> )
<b>GGA</b>	verallgemeinerte Gradientennäherung (engl. <i>generalized gradient approximation</i> )

<b>HF</b>	Hartree-Fock
<b>HK</b>	Hohenberg-Kohn
<b>HL</b>	Hedin-Lundqvist-Funktional
<b>HSE03</b>	1. Generation der Heyd-Scuseria-Ernzerhof-Hybridfunktional
<b>HSE06</b>	2. Generation der Heyd-Scuseria-Ernzerhof-Hybridfunktional
<b>KS</b>	Kohn-Sham
<b>LDA</b>	Lokale Dichtenäherung (engl. <i>local density approximation</i> )
<b>LE</b>	Flüssigelektrolyt (engl. <i>liquid electrolyte</i> )
<b>LIB</b>	Lithium-Ionen-Batterie
<b>LIPO</b>	Lithiumphosphat
<b>LIPON</b>	Lithium-Phosphor-Oxinitrid, auch nitriertes Lithium-Phosphat (Glas)
<b>LIPSON</b>	Lithium-Schwefel-Phosphor-Oxinitrid
<b>LISON</b>	Lithium-Schwefel-Oxinitrid
<b>LTO</b>	Lithium-Titanat
<b>MC</b>	Monte-Carlo
<b>MD</b>	Molekulardynamik
<b>MEP</b>	minimaler Energiepfad (engl. <i>minimum energy path</i> )
<b>MOPAC</b>	<i>Molecular Orbital Package</i>
<b>MP</b>	Møller-Plesset-Störungstheorie
<b>MSD</b>	mittlere quadratische Verschiebung (engl. <i>mean squared displacement</i> )
<b>NEB</b>	<i>nudged elastic band</i>
<b>NMR</b>	Kernspinresonanz (engl. <i>nuclear magnetic resonance</i> )
<b>optB86b</b>	optimiertes B86b-Funktional
<b>optB88</b>	optimiertes B88-Funktional
<b>optPBE</b>	optimiertes PBE-Funktional
<b>PAW</b>	<i>Projector augmented wave</i>
<b>PBE</b>	Perdew-Burke-Ernzerhof-Funktional
<b>PBEsol</b>	verbessertes PBE-Funktional für Festkörper

<b>PBE0</b>	Hybridfunktional mit $3/4$ PBE- und $1/4$ HF Austauschbeitrag sowie PBE-Korrelationsbeitrag
<b>PES</b>	Potentialhyperfläche (engl. <i>potential energy surface</i> )
<b>PM7</b>	parametrische Methode 7 (engl. <i>parametric method 7</i> )
<b>PW91</b>	Perdew-Wang-Funktional
<b>PZ</b>	Ceperley-Alder-Funktional mit Parametrisierung von Perdew-Zunger
<b>qN</b>	Quasi-Newton
<b>revPBE</b>	verbessertes PBE-Funktional
<b>rev-vdw-DF2</b>	verbessertes vdw-DF2-Funktional
<b>rPBE</b>	verbessertes PBE-Funktional mit Pade-Näherung
<b>SCF</b>	selbstkonsistentes-Feld (engl. <i>self-consistent-field</i> )
<b>SE</b>	Festkörperelektrolyt (engl. <i>solid electrolyte</i> )
<b>SEI</b>	Festkörper-Elektrolyt-Zwischenphase (engl. <i>solid electrolyte interphase</i> )
<b>SGL</b>	Schrödinger-Gleichung
<b>SHGO</b>	globale Optimierung der vereinfachten Homologie (engl. <i>simplicial homology global optimization</i> )
<b>SSB</b>	Festkörperbatterie (engl. <i>solid-state battery</i> )
<b>TFB</b>	Lithium-Ionen-Dünnschichtbatterie (engl. <i>thin-film lithium-ion battery</i> )
<b>TST</b>	Theorie des Übergangszustandes (engl. <i>transition state theory</i> )
<b>USPEX</b>	<i>Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography</i>
<b>VASP</b>	Vienna <i>Ab initio</i> Simulation Package
<b>vdW-DF</b>	van-der-Waals-Dichtefunktional
<b>vdw-DF2</b>	vdw-DF2-Funktional
<b>vdW-WW</b>	van-der-Waals Wechselwirkung
<b>VE</b>	Valenzelektron
<b>VWN</b>	Vosko-Wilk-Nusair-Funktional
<b>WI</b>	Wigner-Funktional
<b>XC</b>	Austausch-Korrelation (engl. <i>exchange-correlation</i> )
<b>XPS</b>	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> )



Das kollektive Bewusstsein für Klima- und Umweltschutz in der deutschen Bevölkerung nimmt nach der letzten Umweltbewusstseinsstudie von 2018 kontinuierlich zu. 64% der Befragten gaben an, dass sie dieses für eines der zentralen Themen unserer Zeit halten.<sup>[1]</sup> Die daraus resultierende gesellschaftliche Bedeutung reflektiert sich in globalen Bewegungen wie *Fridays for Future* oder in lokalen Aktionen wie der Rettung des Dannenröder Forstes. Der Einfluss des Menschen auf das globale, aber auch lokale Klima hat etwa die im Jahr 2020 begonnene Covid-19 Pandemie aufgezeigt. Die in weiten Teilen der Welt erlassenen Beschränkungen zur Reduzierung der Mobilität führten zu einer Abnahme des globalen CO<sub>2</sub> Ausstoßes im Jahr 2020 um etwa 7% bzw. 2,3 Gt.<sup>[2]</sup> Die Vereinten Nationen schätzen jedoch, dass die jährliche Reduzierung für das nächste Jahrzehnt zum Erreichen des im Übereinkommen von Paris getroffenen 1,5°C Zieles etwa 8% betragen müsste.<sup>[3]</sup> Dies zeigt, dass selbst die zur Eindämmung der Covid-19 Pandemie getroffenen Mobilitätseinschränkungen nicht effizient genug waren. Es bedarf somit, neben einem bewussteren Umgang mit Mobilität, vor allem im Tourismussektor der im Jahr 2018 für etwa 8% des globalen CO<sub>2</sub> Ausstoßes verantwortlich war,<sup>[4]</sup> weiterer Instrumente wie etwa effizientere Nutzung und Speicherung von Energie. Die Präsidentin der Europäischen Kommission, Ursula von der Leyen hat am 11.12.2019 in ihrer Rede vor dem Europäischen Parlament den *European Green Deal* angekündigt. Ein zentraler Punkt hierin ist, dass

„... die EU zu einer [...] ressourceneffizienten und wettbewerbsfähigen Wirtschaft werden soll, in der im Jahr 2050 keine Netto-Treibhausgasemissionen mehr freigesetzt werden ...“<sup>[5]</sup>

Ein integraler Bestandteil des *European Green Deals* ist die Dekarbonisierung des Transport- und Energiesektors.<sup>[5]</sup> Ein entscheidender Faktor ist neben der Erzeugung von Sekundärenergie, etwa aus regenerativen Energiequellen, auch die effiziente Nutzung und Speicherung von Sekundärenergie. Im Hinblick auf den kontinuierlich wachsenden Markt für Elektromobilität sowie für mobile Endgeräte ist eine effiziente Energiespeicherung unerlässlich.<sup>[6-10]</sup> In diesem Kontext eignen sich Lithium-Ionen-Batterien (LIBs), aufgrund ihrer Energiedichte, ihrer Zuverlässigkeit und ihrer Zyklisierbarkeit besonders als effiziente Energiespeicher. Es ist jedoch absehbar, dass in naher Zukunft deren Energiedichtemaximum erreicht wird. Daher wird intensiv etwa an der nächsten LIB Generation geforscht. Ein vielversprechender Ansatz, zur Erfüllung dieser Anforderungen an einen kontinuierlich steigenden Bedarf an höheren Energiedichten, sind Festkörperbatterien.<sup>[7,11-13]</sup> Deren wahre „Achillesferse“, wie Janek *et al.* es bezeichnen, ist die Kinetik in einem Festkörper.<sup>[7]</sup> Die Leistung wird maßgeblich durch den ionischen (Lithium) Transport, beeinflusst. Dies betrifft sowohl den (Li)-Ionen Transport durch den Festkörperelektrolyten sowie durch die Anode und Kathode und die dazugehörigen Grenzflächen.<sup>[14-16]</sup>

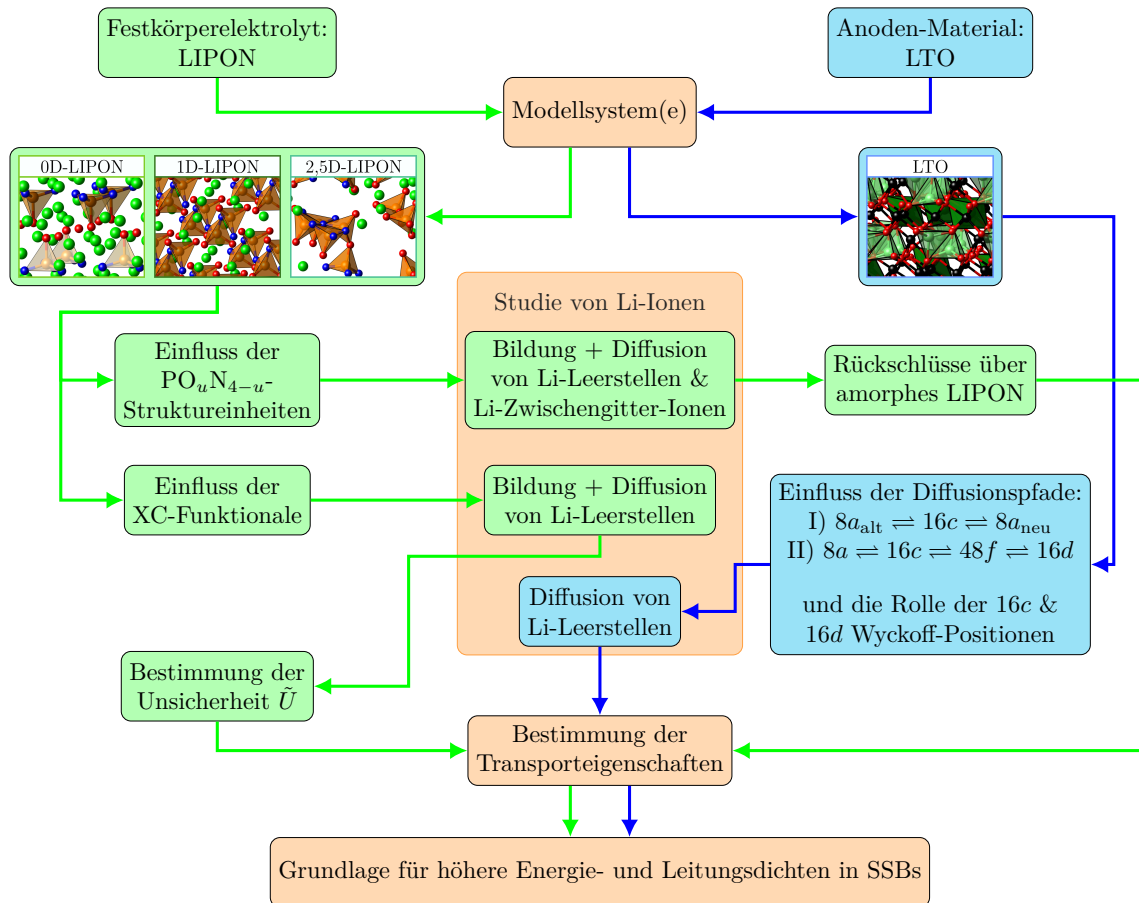
Daher ist die Motivation für diese Arbeit den Li-Ionen Transport auf atomarer Ebene in dem Festkörperelektrolyten Lithium-Phosphor-Oxinitrid (LIPON) und dem Anoden-Material Lithium-Titanat (LTO) mittels quantenchemischer Methoden zu untersuchen. Ziel ist einen Beitrag zur effizienten Energiespeicherung zu leisten und detaillierte Erkenntnisse für zukünftige Festkörperbatterien zu erlangen.

Der Übergang von konventionellen LIBs mit Flüssigelektrolyten (LEs) hin zu Festkörperbatterien (SSBs) mit Festkörperelektrolyten (SEs) geht mit einer Steigerung der Energie- und Leistungsdichte einher. Ferner wird der Sicherheitsaspekt gesteigert, durch den Wechsel von entflammaren LEs hin zu nicht-entflammaren SEs.<sup>[7,17–20]</sup> Nachteile dagegen sind z.B. die nicht unendliche Miniaturisierbarkeit des aktuellen planaren SSB Zeldesigns, aufgrund der gegensätzlichen Kopplung von Energie- und Leistungsdichte.<sup>[21,22]</sup> Der größte Nachteil von SSBs stellt die langsame Kinetik in einem Festkörpersystem dar,<sup>[7]</sup> da die Leistung maßgeblich durch den ionischen Transport beeinflusst wird. Das betrifft den (Li)-Ionen Transport durch die Anode und die Kathode als auch den in der Grenzfläche zwischen Elektrode und Festkörperelektrolyt.<sup>[14–16]</sup> Geforscht wird aktuell an unterschiedlichen Ansätzen zur Steigerung des ionischen Transportes, vor allem innerhalb des Festkörperelektrolyten, wie etwa die Erforschung neuer Li-haltiger (leistungsfähigerer) Materialsysteme<sup>[18,23,24]</sup> oder der Austausch der mobilen Kationen von  $\text{Li}^+$  hin zu  $\text{Na}^+$  oder  $\text{Mg}^{2+}$ .<sup>[9,25]</sup> Gleichzeitig wird für ein besseres Verständnis des (Li)-Ionen Transportes an bestehenden Materialsystemen kontinuierlich weiter geforscht, um gegebenenfalls Modifikationen an den Transportprozessen bzw. deren Eigenschaften vorzunehmen.<sup>[14,16,26–28]</sup> In diesem Kontext wird aktuell unter anderem an dem Festkörperelektrolyten Lithium-Phosphor-Oxinitrid (LIPON)<sup>[26–33]</sup> und dem Anodenmaterial<sup>1</sup> Lithium-Titanat (LTO) geforscht.<sup>[35–39]</sup> Für die Beschreibung von Transporteigenschaften in Festkörpersystemen sind quantenchemische Modellierungen und Simulationen fest etabliert und hierfür findet überwiegend die Dichtefunktionaltheorie (DFT) Anwendung. Auf Grundlage dieser werden dann thermodynamische und kinetische Eigenschaften berechnet.<sup>[26–31,35,36,38,39]</sup> Dabei bleibt der Einfluss des gewählten Austausch-Korrelation (XC)-Funktional auf die berechneten Ergebnisse meist unberücksichtigt, durch die Festlegung auf ein XC-Funktional zu Beginn der Modellierung. Für LIPON ist etwa aus quantenchemischen DFT Rechnungen<sup>[30]</sup> und experimentellen Messungen wie z.B. Impedanzmessungen bekannt, dass die ionische Leitfähigkeit mit steigender Amorphizität zunimmt.<sup>[40–45]</sup> Das charakteristische Merkmal von LIPON sind die  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ -Struktureinheiten, welche je nach Art ihrer Verknüpfung kristalline oder amorphe Strukturen aufweisen.<sup>[26–28,30,42,45,46]</sup> Bisherige theoretische Studien für LIPON beschränken sich im Wesentlichen auf die Bestimmung von Diffusionsbarrieren von Li-Leerstellen und Li-Zwischengitter-Ionen mittels DFT in Kombination mit der *nudged elastic band* (NEB)-Methode,<sup>[27,28,47–49]</sup> oder auf die Modellierung von „pseudo-kristallinen“ Modellsystemen mittels eines evolutionären Algorithmus,<sup>[26]</sup> oder anhand von *first principles* Molekulardynamik (FPMD)-Simulationen.<sup>[30]</sup> Diese „pseudo-kristallinen“ Modelle sind gekennzeichnet durch das Fehlen einer klaren Fernordnung,<sup>[26,30]</sup> dieses ist jedoch das wesentliche Merkmal von amorphen Verbindungen. Der exakte Zusammenhang zwischen strukturellen Merkmalen wie etwa der  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ -Struktureinheiten in LIPON und den Transporteigenschaften wie etwa der ionischen Leitfähigkeit ist dabei noch nicht vollständig verstanden.

<sup>1</sup> Dies wird teilweise auch als Anodenaktivmaterial (engl. *anode active material*) bezeichnet.<sup>[34]</sup>

Für kristallines, Lithium-armes LTO ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) hingegen sind die Diffusionspfade für die Li-Leerstellen vor allem aus experimentellen Kernspinresonanz (NMR),<sup>[50–52]</sup> aber auch aus quantenchemischen DFT Studien bekannt.<sup>[35,38,39]</sup> Bisherige theoretische Studien untersuchen überwiegend die Diffusionsbarrieren der bekannten Diffusionspfade mittels der DFT/NEB-Methode,<sup>[35,38,39]</sup> seltener den Einfluss der Besetzung der  $16d$  Wyckoff-Position mit Lithium Atomen auf die Energetik der LTO Struktur<sup>[36,37]</sup> oder gar der Aktivierungsenergie  $E_A$ , dem Diffusionskoeffizienten  $D(T)$  oder der Sprungfrequenz  $\Gamma(T)$ . Unbeantwortet ist der exakte Einfluss der bekannten Diffusionspfade sowie der von den  $16c$  und  $16d$  Wyckoff-Positionen auf den Li-Leerstellen Transport.

In der Arbeit werden daher Berechnungen von Transporteigenschaften auf atomarer Ebene in Bezug zu I) den XC-Funktionalen in LIPON, II) der Verknüpfung der anionischen  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ -Struktureinheiten in LIPON und III) der Diffusionspfade und Wyckoff-Positionen in LTO durchgeführt. Ziel dieser Arbeit ist einen Beitrag zum detaillierten Verständnis der Transporteigenschaften in LIPON und LTO im Hinblick auf die Steigerung der Energie- und Leistungsdichte in SSBs zu leisten. Die grundsätzliche Fragestellung dieser Arbeit nach den Transporteigenschaften in verschiedenen Modellsystemen am Beispiel von LIPON und LTO wird unter verschiedenen Aspekten erläutert, siehe Abbildung 2.1.



**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen. Die relevanten Beiträge für die beiden untersuchten Materialsysteme LIPON und LTO sind gekennzeichnet durch: hellgrün: LIPON, hellblau: LTO und orange: beides.

Dazu wird der Einfluss unterschiedlicher XC-Funktionale auf die Bildung und den Transport von Li-Leerstellen in (amorphem) LIPON untersucht. Hierfür wird zunächst eine Methode entwickelt, mit welcher Schwankungsbreiten von Energiewerten berechnet werden können, die sich aus der Verwendung der DFT-Methode und den ausgewählten XC-Funktionalen ergeben. In „herkömmlichen *benchmarking* Methoden“ kann diese Methode auch auf („pseudo-kristalline“) Systeme wie LIPON angewendet werden. Am Beispiel von LIPON wird die Schwankungsbreite, welche als Unsicherheit  $\tilde{U}$  eingeführt wird, sowie die maximale Unsicherheit  $\tilde{U}_{\max}$  hinsichtlich thermodynamischer und kinetischer Eigenschaften von Li-Leerstellen bestimmt. Die Diffusionsbarrieren werden mittels der DFT/NEB-Methode bestimmt und der „amorphe Charakter“ von LIPON wird entgegen der gängigen Praxis anhand von verschiedenen Modellsystemen [siehe Abb. 5.1] mit unterschiedlichen  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ -Struktureinheiten [siehe Abb. 3.2] wie etwa Monomere, Ketten und Ebenen berücksichtigt. Diese Methode kann verwendet werden, um die Ergebnisse von DFT Rechnungen mit der maximalen Unsicherheit  $\tilde{U}_{\max}$  anzugeben. Dies führt zu einer Abkehr von der Darstellung absoluter Werte ohne Schwankungsbreite, siehe Publikation I in Abschnitt 6.1. Ein weiteres Ziel ist den Einfluss unterschiedlicher  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ -Struktureinheiten auf die Bildung und Diffusion von Li-Leerstellen sowie der Li-Zwischengitter-Ionen, in (amorphem) LIPON zu untersuchen. Dies geschieht anhand von unterschiedlichen Modellsystemen, siehe Abbildung 5.1. Die Bildung und Diffusion von neutralen und geladenen Li-Leerstellen und Li-Zwischengitter-Ionen sowie die Bildung von gebundenen und isolierten Frenkel-Paaren werden anhand der  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ -Struktureinheiten erläutert, wobei die DFT/NEB-Methode zur Beschreibung der Diffusion verwendet wird. Die erhaltenen Bildungsenergien und Diffusionsbarrieren bilden die Berechnungsgrundlage für die Transporteigenschaften wie Aktivierungsenergie  $E_A$ , Diffusionskoeffizient  $D(T)$  und ionische Leitfähigkeit  $\sigma(T)$  bezogen auf die einzelnen  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ -Struktureinheiten. Die Unsicherheit  $\tilde{U}$  wird bei den erhaltenen Energiewerten und Transporteigenschaften als Schwankungsbreite angegeben. Mit den gewonnenen Erkenntnissen werden Rückschlüsse auf den Li-Ionen Transport in amorphem LIPON anhand der verschiedenen  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ -Struktureinheiten gezogen, siehe Publikation II in Abschnitt 6.2.

Eine Alternative zur Beschreibung der Diffusion von Ladungsträgern in einem Festkörper ist die FPMD-Simulation, welche im Rahmen der Untersuchung des Li-Leerstellen Transportes in Lithium-armen LTO verwendet wird. Der Einfluss der bekannten Diffusionspfade sowie der  $16c$  und der  $16d$  Wyckoff-Position auf den Li-Leerstellen Transport wird untersucht. Ferner werden Transporteigenschaften, wie die Aktivierungsenergie  $E_A$ , der Selbst-Diffusionskoeffizient  $D_{\text{selbst}}(T)$ , die Sprungfrequenz  $\Gamma(T)$  sowie die temperaturunabhängigen Vorfaktoren  $D_0$  und  $\Gamma_0$  (Versuchsfrequenz) bestimmt. Hierfür wurden fünf FPMD-Simulationen im Temperaturbereich von 800 K bis 1000 K (in 50 K Schritten), die im Vorfeld dieser Arbeit innerhalb der Arbeitsgruppe durchgeführt wurden, zur Verfügung gestellt und im Rahmen dieser Arbeit ausgewertet. Es wird eine Methode entwickelt, die Li-Leerstellen innerhalb einer FPMD-Simulation lokalisieren kann, sodass deren Position zu jedem Zeitschritt detektiert werden kann. Anschließend wird die Rolle der  $16c$  Wyckoff-Position auf den  $8a_{\text{Start}} \rightleftharpoons 16c \rightleftharpoons 8a_{\text{Ende}}$  Diffusionspfad analysiert [siehe Pfad I] sowie die Rolle der  $16d$  Wyckoff-Position und des  $8a \rightleftharpoons 48f \rightleftharpoons 16c \rightleftharpoons 16d$  Diffusionspfades [siehe Pfad II] auf den Li-Leerstellen Transport. Auch wird die Temperaturabhängigkeit der Li-Leerstellen Diffusion bestimmt, wodurch der Li-Leerstellen Transport in Lithium-armen LTO sehr detailliert untersucht werden kann, siehe Publikation III in Abschnitt 6.3.



# Grundlagen der Lithium-Ionen-Batterie und der Modellierung

---

Im Rahmen dieses Kapitels 3 werden die Grundlagen der Lithium-Ionen-Batterie (LIB) [siehe Abschnitt 3.1] sowie der theoretischen Modellierung [siehe Abschnitt 3.2] diskutiert. Anschließend werden die untersuchten Materialsysteme, zum einen der Festkörperelektrolyt Lithium-Phosphor-Oxinitrid (LIPON) [siehe Abschnitt 3.3] und zum anderen das Anoden-Material Lithium-Titanat (LTO) [siehe Abschnitt 3.4], vorgestellt und der aktuelle Forschungsstand dargelegt. Außerdem wird in Abschnitt 3.5 die Diffusion in Festkörpern beschrieben.

## 3.1 Lithium-Ionen-Batterie (LIB)

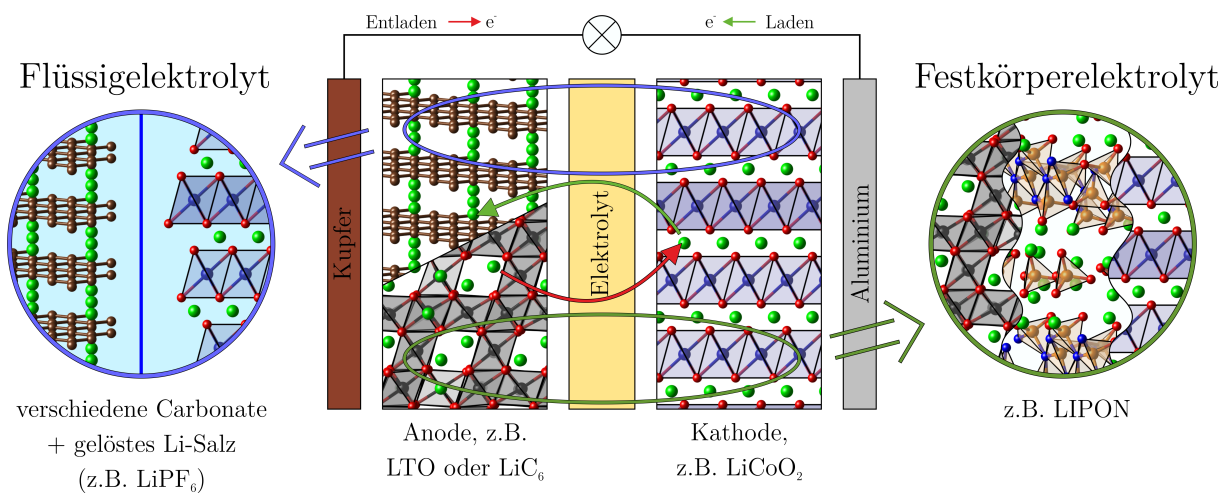
Die Speicherung von Sekundärenergie in Batterien gewinnt kontinuierlich an Bedeutung und wird vor allem durch die schnell wachsenden Märkte wie etwa der für mobile Endgeräte oder für Elektromobilität vorangetrieben. Der zentrale Punkt einer Batterie ist dabei die Umwandlung von chemischer in elektrische Energie auf Basis von Redoxreaktionen. Unterschieden wird zwischen Primär- und wiederaufladbaren Sekundärbatterien. Ihre gemeinsame Geschichte geht auf die Volta'schen Säulen um 1800 zurück. Seither gibt es eine Vielzahl von Entwicklungen unterschiedlicher Batteriesysteme, wie Primärbatterien auf Basis von z.B. Zink-Luft, Alkali-Mangan oder Sekundärbatterien auf Basis von z.B. Blei-Gel, Nickel-Cadmium, Natrium-Schwefel, Redox-Flow oder Lithium-Ionen.<sup>[53,54]</sup> Im Hinblick auf mobile Endgeräte und Elektromobilität haben sich Lithium-Ionen-Batterien (LIBs) fest etabliert und sind seit ihrer kommerziellen Markteinführung im Jahr 1991 von der *Sony Group Corporation* ein integrales Energiespeichermedium,<sup>[11,54,55]</sup> wegen der deutlich höheren Energiedichte im Vergleich zu anderen Bauformen von Sekundärbatterien.<sup>[11]</sup> Die Anfänge der LIB gehen auf die späten 1960'iger und frühen 1970'iger zurück, in denen erste kommerziell erhältliche Primär-LIBs auf Basis von metallischem Lithium als Anode und Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ), Graphitfluoride ( $\text{CF}_x$ )<sub>n</sub> oder Manganoxid ( $\text{MnO}_2$ ) als Kathode erhältlich waren.<sup>[56,57]</sup> Die erste kommerzielle Sekundär-LIB (nachfolgend nur noch als LIB bezeichnet) wurde 1985 von der Firma *Moli Energy* auf Basis von metallischem Lithium (Anode) und Molybdänsulfid ( $\text{MoS}_2$ ) eingeführt, die jedoch wegen Sicherheitsproblemen, aufgrund der Ausbildung von Lithium-Dendriten<sup>1</sup> und den daraus resultierenden Kurzschlüssen, zurück gerufen wurden.<sup>[54,58]</sup> Die *Sony Group Corporation* hingegen verwendete ein LIB-Design basierend auf Graphit als Anode, Lithiumcobaltoxid ( $\text{LiCoO}_2$ ) als Kathode, einem Separator, welcher einen direkten Kontakt zwischen Anode und Kathode unterbindet, sowie aus einem (Flüssig)-Elektrolyten, womit der kommerzielle Durchbruch erfolgte. Der Flüssigelektrolyt (LE) besteht aus Lithium-haltigen Salzen wie Lithiumphosphorhexafluorid ( $\text{LiPF}_6$ ) und organischen Carbonaten (e.g. Ethylencarbonat ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$ )). Diese fördern die Bildung einer Festkörper-Elektrolyt-Zwischenphase (SEI), einer Passivierungsschicht zwischen den Elektroden und dem Elektrolyt, die die Zersetzung des LEs verhindert. Diese Bauform

---

<sup>1</sup> Hierbei handelt es sich um (elektrochemische) Ablagerungen von Lithium, welche nadelförmige Strukturen durch den Elektrolyten bilden und gegebenenfalls zu Kurzschlüssen führen können.

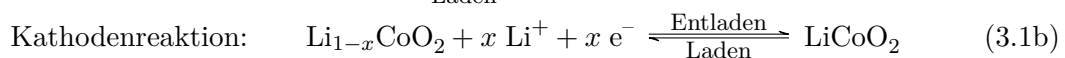
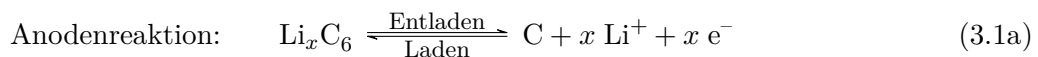
zeichnet sich durch gute elektrochemische Eigenschaften und eine hohe Reversibilität der  $\text{Li}^+$ -Ionen während der Lithiierung aus und damit einer geringen Neigung zum dendritischen Lithiumwachstum.<sup>[8, 11, 54, 59, 60]</sup> Wegweisend für diese Bauform sind die Arbeiten von Whittingham, Goodenough und Yoshino, welche dafür im Jahr 2019 den Nobelpreis für Chemie erhielten.<sup>[61]</sup>

Einen maßgeblichen Einfluss auf die Leistung einer Batterie, unabhängig von deren Bauform, hat der ionische Transport zwischen Anode und Kathode.<sup>[14–16]</sup> Innerhalb einer LIB ist die diffundierende Spezies das Lithium-Ion. Beim Entladen wird Lithium aus der Anode ausgebaut und ionisiert. Während das Elektron über den „Verbraucher“ zur Kathode übergeht, diffundiert das  $\text{Li}^+$ -Ion durch den Lithium-haltigen Elektrolyten zur Kathode, wo es mit dem Elektron rekombiniert und in das Kathodenmaterial eingebaut wird.<sup>[62]</sup> Für den Ladeprozess findet dieser Prozess umgekehrt statt, siehe schematische Darstellung in Abbildung 3.1.



**Abbildung 3.1:** Schematische Darstellung einer Lithium-Ionen-Batterie mit Flüssig- und Festkörperelektrolyt sowie die Darstellung des Lade- und Entlademechanismus.

Das Entladen bzw. Laden ist eine Redox-Reaktion, welche exemplarisch für die von der *Sony Group Corporation* vorgestellte LIB, auf Basis von Graphit und  $\text{LiCoO}_2$  wie folgt abläuft:<sup>[11]</sup>



Das aktuelle LIB-Zellendesign auf Basis von Flüssigelektrolyten (LEs) stellt wegen der guten Zyklisierbarkeit, der Energie- und Leistungsdichte sowie dessen Zuverlässigkeit einen effizienten Energiespeicher dar. Ein wesentlicher Nachteil durch die Verwendung des LEs ist die leichte Entflammbarkeit und ein damit einhergehendes Sicherheitsrisiko,<sup>[7, 17–20]</sup> ferner ist der physikochemische Grenzwert der Energiedichte für diese Bauform in absehbarer Zukunft erreicht.<sup>[7, 12]</sup> Im Hinblick auf die immer höheren Anforderungen an die maximale Reichweite etwa von Elektroautos stellt dies ein Problem dar.<sup>[63]</sup> Eine Möglichkeit um die Energie- sowie Leistungsdichte einer LIB zu steigern ist die Verwendung von Festkörperelektrolyten (SEs), welche entweder als SSBs bzw. je nach Bauform als Lithium-Ionen-Dünnschichtbatterien (TFBs) bezeichnet werden.<sup>[7]</sup> Weitere Vorteile von SEs sind etwa deren mechanische Steifigkeit, wodurch das dendritische Lithiumwachstum verhindert wird und somit metallische Lithium Anoden verwendet werden können. In der Literatur werden diese teilweise als der „Heilige Gral der Anodenmaterialien“

bezeichnet, aufgrund ihrer theoretischen spezifischen Kapazität von  $3850 \text{ mA h g}^{-1}$ .<sup>[7,64–66]</sup> Im Vergleich dazu haben etwaige aktuell genutzte Graphitanoden eine spezifische Kapazität von  $372 \text{ mA h g}^{-1}$ .<sup>[67]</sup> Zudem sind im SE die  $\text{Li}^+$ -Ionen die einzigen mobilen Spezies, was Polarisierungseffekte im Volumenmaterial unterbindet. Dadurch sind höhere Stromdichten als auch schnellere Ladezeiten möglich.<sup>[7,18]</sup> Zudem wird SSBs ein höherer Sicherheitsaspekt nachgesagt, da diese auch bei höheren Temperaturen, in Abhängigkeit des verwendeten SE-Materials, stabil sind.<sup>[7,68]</sup> SEs werden unterteilt in organische Festkörperpolymere und in anorganische (kristalline, glasartige oder glaskeramische) Festkörper. Die „Achillesferse“ der SEs, ist die Kinetik in einem Festkörper, der den ionischen Transport maßgeblich beeinflusst.<sup>[7]</sup> Die ionische Leitfähigkeit für organische Festkörperpolymere ist gegenwärtig mit  $< 1 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  zu gering. Zudem zersetzen sich diese bei Temperaturen von  $> 80^\circ\text{C}$ . Anorganische Festkörper hingegen weisen eine geringe thermodynamische Stabilität auf und können sich bei niedrigen Potentialen zersetzen z.B. bei Verwendung einer metallischen Lithium Anode. Analog zu den LEs ist die Bildung einer SEI zwischen Festkörperelektrolyt und Elektrode als Passivierungsschicht zwingend erforderlich zur Vermeidung einer weiteren Zersetzung des SEs.<sup>[7,68,69]</sup>

Für eine breite Markteinführung von SSBs ist eine Vielzahl von Hürden zu überwinden. Dazu gehören deren chemische und thermische Stabilität sowie die Steigerung der mechanischen Stabilität in Bezug auf den Kontakt zwischen Festkörperelektrolyt und Elektroden. Beim Überwinden dieser Hürden werden SSBs etwa mit höheren Energie- und Leistungsdichten und damit einhergehend schnellere Ladezeiten erhalten.<sup>[7]</sup>

## 3.2 Grundlage der theoretischen Modellierung

Seit über einem halben Jahrhundert ist die Computer-gestützte Forschung in den Bereichen der Chemie, der Physik und der Materialwissenschaften ein integraler Bestandteil etwa zur Modellierung von Systemeigenschaften von Festkörpern, Molekülen, Gasen und Flüssigkeiten.<sup>[70]</sup> Dabei können Systemeigenschaften evaluiert werden wie etwa: a) Strukturinformationen, b) Energien, c) (chemische) Reaktionen d) Spektren, e) Interaktionen zwischen Molekülen und/oder Festkörpern oder f) physikalische Eigenschaften.<sup>[71,72]</sup> Trotz der Tatsache, dass Modellierungen immer nur einen Teil der Realität abbilden, können diese dazu beitragen: a) ein detailliertes Verständnis von Prozessen zu erhalten - z.B. auf atomistischer Ebene, b) den Einfluss verschiedener (äußerer oder innerer) Parameter auf ein System zu bestimmen, c) (neue) Reaktionswege und/oder Systeme/Verbindungen zu charakterisieren - welche z.B. experimentell zu toxisch/gefährlich sind oder d) eine Vorauswahl von Synthesen/Reaktionen und/oder Systemen/Verbindungen zu treffen.<sup>[73,74]</sup> Die wesentliche Herausforderung ist dabei die multiskalige Natur realer Probleme, welche je nach Fragestellung mehrere Größenordnungen innerhalb der Längenskala (etwa von Ångstrom bis Millimeter) und/oder der Zeitdimension (etwa von Femtosekunden bis Millisekunden) abdeckt.<sup>[72]</sup> Die Methoden sind je nach Anforderung an die betrachteten Längen- und Zeitskalen unterschiedlich wie etwa: den *ab initio/first principles* Methoden zur Modellierung von  $\sim \text{Å}$  bzw.  $\sim \text{fs}$  bis  $\text{ps}$  über b) semiempirischen Methoden hin zu c) Kraftfeld-basierten Methoden wie molekulare Mechanik oder Molekulardynamik (MD)-Simulationen zur Modellierung von bis zu  $\sim \mu\text{m}$  bzw.  $\sim \text{s}$ .<sup>[71,72]</sup> Die Qualität der gewonnen Erkenntnisse hängt dabei von der Wahl einer geeigneten Methode sowie eines repräsentativen Modell(systems) ab.

### a) Modellierung von Lithium-Ionen-Batterien

Im Kontext der Modellierung von LIBs/SSBs stehen eine Vielzahl von Methoden zur Verfügung, wobei zunächst zwischen der Modellierung einer LIB/SSB als Gesamtsystem und der Modellierung etwa des Elektrolyten, der Anode, etc. zu unterscheiden ist. Die Modellierung einer LIB/SSB als Gesamtsystem kann dabei grob in vier Methoden unterteilt werden; a) die empirischen Modelle, b) die Ersatzschaltbild Modelle, c) die elektrochemischen Modelle und d) die Daten gesteuerten Modelle.<sup>[75]</sup> Für eine weiterführende Diskussion siehe Meng *et al.* in Referenz 75. Für die Modellierung der einzelnen Komponenten einer LIB/SSB können unter anderem die eingangs diskutierten Methoden (*ab initio*, etc.) verwendet werden.

Im Rahmen dieser Arbeit werden ausschließlich die Transporteigenschaften eines Festkörperelektrolyten (LIPON) und eines Anoden-Materials (LTO) auf atomarer Ebene untersucht, wofür sich *ab initio/first principles* Methoden fest etabliert haben. Die Grundlagen der verwendeten Methoden zur Modellierung der Bildungs- und Diffusionsprozesse werden in Kapitel 4 beschrieben.

### b) Modellierung von amorphen Festkörpern

Im Hinblick auf die Modellierung der Transporteigenschaften von (amorphen) LIPON auf atomarer Ebene mittels der DFT-Methode, wird zunächst die Modellierung von amorphen Festkörpern beschrieben. Das charakteristische Merkmal von amorphen Festkörpern ist, dass zwar eine Nahordnung, aber keine Fernordnung gegeben ist.<sup>[76]</sup> Dabei beschreibt die Nahordnung die räumliche Anordnung der Atome zu ihren nächsten und ggfs. übernächsten Nachbarn, wohingegen die Fernordnung die periodische Wiederholung der Atome beschreibt.<sup>[76,77]</sup> Für amorphes LIPON gilt, dass die Koordination von Phosphor zu Sauerstoff bzw. Stickstoff wohl definiert ist [siehe Abb. 3.2], darüber hinaus gibt es keine periodische (Fern-)Ordnung. Modelliert werden können solche „amorphen“ Strukturen etwa durch einen *simulated annealing* Prozess auf Grundlage von MD-Simulationen.<sup>[78,79]</sup> Hierbei wird ein Aufheizen und anschließendes Abkühlen simuliert, wodurch vorhandene Bindungen aufbrechen und neu geknüpft werden können. Diese Methode hat sich fest etabliert zur Erzeugung von „amorphen“ Strukturen, wie etwa die Studien von Lacivita *et al.* und Li *et al.* für LIPON zeigen.<sup>[30,80]</sup> Eine Alternative ist die Verwendung eines evolutionären Algorithmus, bei welchem Strukturen erzeugt und kontinuierlich verändert werden, siehe Abschnitt B.1 im Anhang B für die Strukturierung einer „amorphen“ LIPON Struktur. Für LIPON haben Siculo *et al.* eine solche „amorphe“ Struktur mittels evolutionärem Algorithmus erzeugt und diese anschließend mittels *simulated annealing* Prozessen (mittels FPMD) verfeinert.<sup>[26]</sup> Die wesentlichen Herausforderungen bei der Modellierung einer „amorphen“ Struktur mittels quantenchemischer Methoden sind die Begrenzung der Systemgröße pro Superzelle und die periodischen Randbedingungen, wodurch nicht physikalisch-chemische Effekte an den Rändern der Superzelle vermieden werden. Ist innerhalb der Superzelle eine „amorphe“ Struktur erzeugt worden, so führen die periodischen Randbedingungen dennoch zu einer gewissen Fernordnung, womit die erhaltene Struktur nur bedingt „amorph“ ist. Zur besseren Abgrenzung werden im Rahmen dieser Arbeit solche modellierten Strukturen statt amorph „pseudo-kristallin“ genannt.

### c) Bestimmung der Genauigkeit von theoretischen Ergebnissen

Ein weiterer integraler Bestandteil von theoretischen/quantenchemischen Untersuchungen neben der Modellierung von Struktur- und Systemeigenschaften ist die Bestimmung der Genauigkeit der

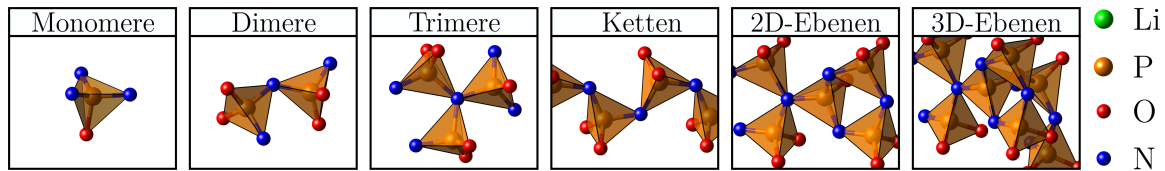
berechneten Werte. Die Ergebnisse solcher Rechnungen sind keineswegs als absolute Werte anzusehen, sondern beinhalten immer eine gewisse Unsicherheit. Die Genauigkeit und die Zuverlässigkeit von theoretischen/quantenchemischen Ergebnissen wird dabei von einer Vielzahl von Parametern beeinflusst wie etwa dem Modellsystem, dem Theorieniveau, dem verwendeten Programmpaket und den dazugehörigen Rechenparametern oder von numerischen Fehlern. Um die Genauigkeit zu bestimmen gibt es im wesentlichen zwei Ansätze: ein Vergleich zu a) höheren Theorieniveaus (theoretisches *benchmarking*) oder b) experimentellen Ergebnissen (experimentelles *benchmarking*).<sup>[81]</sup> Die theoretische *benchmarking* Methode beruht auf der Annahme einer hierarchischen Verbesserung. Dies ist etwa für Wellenfunktion-basierte Methoden gegeben wie der *Coupled Cluster* (CC)- oder Møller-Plesset-Störungstheorie (MP)-Methode.<sup>[81]</sup> Dadurch können Ergebnissen niedrigerer mit denen höherer Theorieniveaus verglichen werden. In dem Kontext wird in der Literatur die CCSD(T)-Methode als „Goldstandard“ bezeichnet.<sup>[82,83]</sup> Weit verbreitet ist, die Ergebnisse unterschiedlicher XC-Funktionale miteinander zu vergleichen und anschließend einzuordnen, wofür etwa CCSD(T)-Rechnungen als Referenz dienen.<sup>[84]</sup> Der Nachteil hierbei ist, dass solche Studien nur für kleine (molekulare) Systeme möglich sind, da der Rechenaufwand der CCSD(T)-Methode mit dem Faktor  $N^7$  (mit  $N$  der Basisfunktionsanzahl) skaliert. Alternativ können experimentelle Werte als Vergleich dienen, dies wird als experimentelle *benchmarking* Methode bezeichnet.<sup>[81]</sup> Der Vorteil ist, dass die Genauigkeit von deutlich größeren Systemen bestimmt werden kann. Der Nachteil ist jedoch, dass ein Vergleich nur dann möglich ist, wenn die Eigenschaften auch experimentell messbar sind. Solche Vergleiche sind weit verbreitet, um die Genauigkeit von XC-Funktionalen zu untersuchen.<sup>[85,86]</sup>

Ein Problem der „herkömmlichen *benchmarking* Methoden“ ist, wie eingangs bereits erwähnt, dass nur dann die Genauigkeit bestimmt werden kann, wenn ein Vergleich zu höheren Theorieniveaus oder zu experimentellen Ergebnissen möglich ist. Dies schließt aber weiterhin eine Vielzahl von Systemen aus wie etwa amorphe Festkörper. Daher wird im Rahmen dieser Arbeit eine Methode entwickelt, um die Schwankungsbreite auf Energiewerte, die sich aus der Verwendung der DFT-Methode ergibt, für Systeme zu bestimmen, die mit „herkömmlichen *benchmarking* Methoden“ nicht untersucht werden können. Für eine detaillierte Beschreibung der Methode (welche als Unsicherheit  $\tilde{U}$  eingeführt wird) sei auf Abschnitt 2 *Computational Details and Structural Models* in Publikation I in Abschnitt 6.1 verwiesen.

### 3.3 Festkörperelektrolyt - Lithium-Phosphor-Oxinitrid (LIPON)

Ein bekannter Festkörperelektrolyt ist das 1992 von Bates *et al.* entdeckte nitrierte Lithium-Phosphat (Glas), welches überwiegend als Lithium-Phosphor-Oxinitrid (LIPON) bezeichnet wird. In diesem Zusammenhang bezeichnet LIPON eine ganze Klasse von unterschiedlichen glasartigen (amorphen) Verbindungen mit der Summenformel  $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ , wobei die stöchiometrischen Koeffizienten  $x$ ,  $y$  und  $z$  über die Ladungsneutralität  $x = 2y + 3z - 5$  miteinander verknüpft sind.<sup>[40,87–95]</sup> Die Struktur besteht aus dem anionischen Gitter, welches von den Phosphor-Oxinitrid Struktureinheiten mit der Summenformel  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  (mit  $u \in \{0, 1, 2, 3, 4\}$ ) und dem kationischen Gitter, welches aus den Li-Ionen gebildet wird. Dabei sind unterschiedliche Verknüpfungen der anionischen  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ -Struktureinheiten möglich wie z.B. monomere, dimere, trimere, 2- oder 3-dimensionale Netzwerke,<sup>[26–28,30,46]</sup> siehe Abbildung 3.2. Die Vielzahl von Verknüpfungen bedingt unterschiedliche kristalline sowie amorphe LIPON Systeme, siehe Abschnitt 5.1.





**Abbildung 3.2:** Darstellung möglicher  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ -Verknüpfungseinheiten in LIPON.

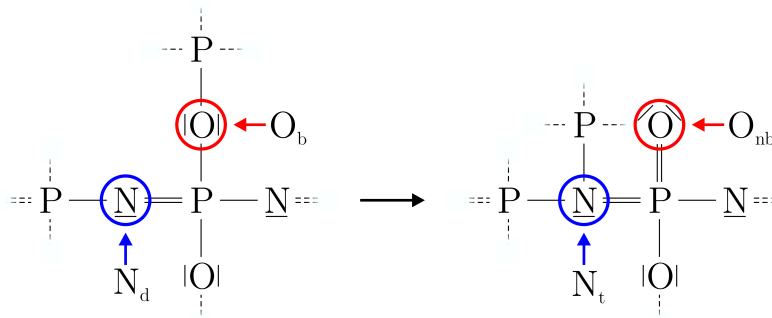
LIPON wird experimentell überwiegend aus kristallinem Lithiumphosphat (LIPO)  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  synthetisiert, in welches Stickstoff eingebunden wird (Nitrierung).<sup>[32,96–100]</sup> Dabei wird davon ausgegangen, dass der vorhandene Stickstoff, die guten elektrochemischen Eigenschaften von amorphem LIPON bedingt. Bates *et al.* zeigen, dass die ionische Leitfähigkeit  $\sigma$  von  $7 \cdot 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$  auf  $3,3 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$  gesteigert werden kann, wenn der Stickstoffgehalt in LIPON von 0 at% auf bis zu 6 at% gesteigert wird.<sup>[88]</sup> Amorphes LIPON zeichnet sich durch eine gute ionische Leitfähigkeit von  $\sim 2 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ , eine geringe elektrische Leitfähigkeit von  $8 \cdot 10^{-14} \text{ S cm}^{-1}$  sowie durch eine Aktivierungsenergie von 0,55 eV bei Raumtemperatur aus.<sup>[32,40,94,101,102]</sup> Andererseits zeigen Schwöbel *et al.* mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) Messungen, dass LIPON nicht, wie lange angenommen, stabil gegenüber metallischem Lithium ist. Im direkten Kontakt bildet sich zwischen beiden Systemen eine dünne SEI aus, welche als Passivierungsschicht fungiert und die weitere Zersetzung von LIPON unterbindet.<sup>[29,103]</sup>

Der exakte Einfluss des Stickstoffgehalts auf die ionische Leitfähigkeit in LIPON ist nicht vollständig bekannt, wobei zwei mögliche Ansätze, auf Basis einer strukturellen und elektronischen Argumentation, diskutiert werden, welche sich auf die Nitrierung von Metaphosphatgläsern beziehen. Hinsichtlich der durchaus signifikanten Unterschiede zwischen LIPON und Metaphosphatgläsern sind die beiden Ansätze mit Vorsicht zu betrachten.<sup>[30,42,44,104–106]</sup>

Das zentrale Argument des strukturellen Ansatzes ist die Koordination von Stickstoff und Sauerstoff, wobei zwischen zweifach- ( $\text{N}_d$ ) und dreifach-kordiniertem ( $\text{N}_t$ ) Stickstoff sowie zwischen Brücken- ( $\text{O}_b$ ) und Nicht-Brücken-verknüpftem ( $\text{O}_{nb}$ ) Sauerstoff unterschieden wird, siehe Abbildung 3.3. Während der Nitrierung wird die Bildung von  $\text{N}_d$  und  $\text{N}_t$  gefördert, wobei  $\text{N}_t$  essentiell für die Ausbildung eines 3-dimensionalen Netzwerkes sei, wodurch der amorphe Charakter von LIPON gesteigert würde. Die Annahme ist, dass ein Anstieg von  $\text{N}_t$  eine Reduzierung von  $\text{N}_d$  zur Folge hat, weshalb oftmals das  $\text{N}_t/\text{N}_d$ -Verhältnis als ein Maß für den amorphen Charakter dient.<sup>[40–45]</sup> Durch einen gesteigerten amorphen Charakter würde die Ausprägung des „gemischten Anioneneffektes“ begünstigt, welcher die Li-Ionen Mobilität fördere, indem neue, miteinander verknüpfte Diffusionspfade mit geringer Diffusionsenergie gebildet würden.<sup>[30,107–109]</sup> Diese Annahme ist nicht ganz unumstritten und noch nicht vollständig verstanden.<sup>[30,93,110]</sup>

Der elektronische Ansatz bezieht sich auf die höhere Kovalenz der P-N- im Vergleich zur P-O-Bindung, wodurch die gesamte elektrostatische Wechselwirkung auf die Li-Ionen reduziert würde. Hierdurch nähme die Diffusionsbarriere ab und die ionische Leitfähigkeit der Li-Ionen zu. Auch dieser Ansatz ist umstritten, da experimentelle Messungen an Phosphatgläsern zeigen, dass durch die Nitrierung die Anzahl an Li-O-Wechselwirkungen zunimmt, welche der Reduzierung der elektrostatischen Wechselwirkung der P-N-Bindung entgegenwirkt.<sup>[30,44,92,111–113]</sup>

Eine weiterführende strukturelle Betrachtung des  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ -Gitters in LIPON kann dazu beitragen den Einfluss des Stickstoffs auf die elektrochemischen Eigenschaften näher zu verstehen. Im Rahmen dieser Arbeit werden daher die Transporteigenschaften in Abhängigkeit der  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ -Struktureinheiten untersucht, siehe Publikation I und II in den Abschnitten 6.1 und 6.2.



**Abbildung 3.3:** Schematische Modellreaktion für den Übergang einer LIPON Struktur mit  $N_d$  sowie  $O_b$  zu einer LIPON Struktur mit  $N_t$  sowie  $O_{nb}$ . Abbildung ist angelehnt an *Figure 8* aus Referenz 45. blaue Kreise: Stickstoff; rote Kreise: Sauerstoff.

### Stand der aktuellen theoretischen Forschung zu Lithium-Phosphor-Oxinitrid

Für ein detailliertes und genaues Verständnis des Einflusses des Stickstoffs auf die ionischen Transporteigenschaften von LIPON, liegt der Fokus aktueller theoretischer Studien überwiegend auf der Untersuchung I) der Bildung und Diffusion von Li-Leerstellen und Li-Zwischengitter-Ionen in einzelnen LIPON Strukturen<sup>[26–28]</sup> oder II) des amorphen Charakters von LIPON [für eine detaillierte Diskussion der Modellierung von amorphen (LIPON) Strukturen sei auf Unterpunkt b) in Abschnitt 3.2 verwiesen] in (mehreren) LIPON Verbindungen.<sup>[26,30,31,80]</sup>

Die Bildung und Diffusion von Li-Leerstellen und Li-Zwischengitter-Ionen wurde etwa von Senevirathne *et al.* und Al-Qawasmeh *et al.* in kristallinen LIPON Systemen untersucht. Beide LIPON Systeme wurden im Vorfeld experimentell synthetisiert und anschließend theoretisch untersucht.<sup>[27,28,114]</sup> Sicolo *et al.* dagegen modellierten zunächst eine „pseudo-kristalline“ LIPON Struktur mit dem von Oganov *et al.* entwickelten *Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography* (USPEX) Algorithmus,<sup>[115–117]</sup> in welcher die Autoren anschließend die Bildung und Diffusion von Li-Leerstellen und Li-Zwischengitter-Ionen untersuchten.<sup>[26]</sup> Die „pseudo-kristalline“ Struktur von Sicolo *et al.* beinhaltet als einzige dreifach-koordinierten ( $N_t$ ) Stickstoff, wobei experimentelle Untersuchungen darauf hindeuten, dass der  $N_t$  Stickstoff das entscheidende Merkmal für amorphes LIPON sei.<sup>[40–45]</sup> Zur Beschreibung der Diffusion verwenden alle drei Studien die DFT/NEB-Methode bei 0 K.<sup>[26–28]</sup> Senevirathne *et al.* verwenden für ihre Studie eine LIPON Struktur mit der Summenformel  $Li_2PO_2N$  und zeigen, dass die Diffusion der Li-Leerstellen ( $\Delta E = 0,4\text{ eV}$  bis  $0,6\text{ eV}$ ) energetisch der von Li-Zwischengitter-Ionen ( $\Delta E = 0,8\text{ eV}$  bis  $0,9\text{ eV}$ ) bevorzugt ist. Die Aktivierungsenergie<sup>2</sup> beträgt  $\geq 1,4\text{ eV}$ <sup>[27]</sup> und stellt damit eine eindeutige Abweichung von der experimentell bestimmten Aktivierungsenergie von  $\sim 0,55\text{ eV}$  für amorphes LIPON dar.<sup>[32,40,94,101,102]</sup> Al-Qawasmeh *et al.* hingegen untersuchten die Li-Ionen Diffusion in einer kristallinen  $Li_{14}P_2O_3N_6$  Verbindung. Analog zu Senevirathne *et al.* zeigen Al-Qawasmeh *et al.*, dass die Diffusion von Li-Leerstellen energetisch bevorzugt ist. Je nach Diffusionspfad, variiert die Diffusionsenergie für die Li-Leerstellen im Bereich von  $0,3\text{ eV}$  bis  $1,6\text{ eV}$  und beträgt

<sup>2</sup> Für die Berechnung der Aktivierungsenergie auf Basis von Diffusionsbarrieren ( $\Delta E$ ) wird zwischen dem „extrinsischen Fall“ und dem „intrinsischen Fall“ unterschieden. Der „extrinsischen Fall“ besagt, dass die freien Ladungsträger, etwa Li-Leerstellen und Li-Zwischengitter-Ionen, von außen in das System eingebracht werden, weshalb  $E_A = \Delta E$  entspricht. Beim „intrinsischen Fall“ werden die bevorzugten Ladungsträger im System gebildet, sodass  $E_A$  auch von der Bildungsenergie der freien Ladungsträger wie etwa den Frenkel-Paaren ( $E_{FP}$ ) abhängt. Für den „intrinsischen Fall“ gilt:  $E_A = 1/2 E_{FP} + \Delta E$ .<sup>[118]</sup> Für LIPON ist anzunehmen, dass die freien Ladungsträger bevorzugt über den Frenkel-Paar Mechanismus gebildet werden („intrinsischen Fall“).<sup>[28,45,119]</sup>

für direkte Li-Zwischengitter-Ionen 0,6 eV und  $> 2$  eV für indirekte. Die Aktivierungsenergie<sup>2</sup> beträgt 0,4 eV<sup>[28]</sup> und stimmt eher mit dem experimentellen Wert von  $\sim 0,55$  eV für amorphes LIPON überein.<sup>[32, 40, 94, 101, 102]</sup> Sicolo *et al.* hingegen berücksichtigen den amorphen Charakter von LIPON anhand ihrer „pseudo-kristallinen“  $\text{Li}_5\text{P}_4\text{O}_8\text{N}_3$  Struktur. Die Autoren zeigen, dass zwar die Bildung von Li-Zwischengitter-Ionen denen der Li-Leerstellen energetisch bevorzugt ist, nicht aber die Diffusion. Die Diffusionsenergie für Li-Leerstellen bestimmen Sicolo *et al.* auf 0,53 eV und für Li-Zwischengitter-Ionen auf 0,65 eV. Die Autoren argumentieren, dass aufgrund der bevorzugten Bildung von Li-Zwischengitter-Ionen deren Diffusion in LIPON bevorzugt sei.<sup>[26]</sup> Außerdem untersuchten Lacivita *et al.* und Li *et al.* den amorphen Charakter von LIPON bzw. den Stickstoffeinfluss auf die Transporteigenschaften und modellierten hierfür (mehrere) „pseudo-kristalline“ LIPON Verbindungen anhand von (FP)MD-Simulationen (mittels *simulated annealing*). Lacivita *et al.* verwendeten FPMD-Simulationen, wohingegen Li *et al.* MD-Simulationen in Kombination mit der *Density Functional Based Tight Binding*-Methode verwendeten.<sup>[30, 80]</sup> Lacivita *et al.* zeigen, dass abhängig von der LIPON Zusammensetzung (von  $\text{Li}_{2,94}\text{PO}_{3,50}\text{N}_{0,31}$  bis  $\text{Li}_{2,83}\text{PO}_{3,67}\text{N}_{0,17}$ ) die Aktivierungsenergie  $E_A$  sowie die ionische Leitfähigkeit  $\sigma(T)$  und der Diffusionskoeffizient  $D(T)$  bei Raumtemperatur im Bereich von 0,41 eV bis 0,57 eV,  $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  bis  $5,6 \cdot 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$  und  $7 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  bis  $2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  variieren. Vergleichbares bestimmen Li *et al.* für das  $\text{Li}_{2,83}\text{PO}_{3,67}\text{N}_{0,17}$  System, hierbei beträgt die Aktivierungsenergie 0,51 eV und der Diffusionskoeffizient  $D(T)$  bei 1400 K ist  $5,59 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .<sup>[80]</sup> Dabei beinhalten die LIPON Strukturen von Lacivita *et al.* als auch Li *et al.* weder  $\text{N}_t$  noch ausgedehnte  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ -Strukturen.<sup>[30, 80]</sup> Lacivita *et al.* als auch Li *et al.* hinterfragen die Notwendigkeit von  $\text{N}_t$  für die Ausbildung einer amorphen LIPON Struktur. Diese Aussage steht im Widerspruch zur gegenwärtigen Meinung, dass der dreifach-koordinierte Stickstoff zwingend notwendig für amorphes LIPON ist.<sup>[40–45]</sup> Dabei zeigt sich, dass der Einfluss des Stickstoffs bzw. des  $\text{N}_t$  und damit der  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ -Struktureinheiten in Bezug auf die Bildung von amorphem LIPON noch nicht vollständig verstanden ist. Dabei ist folgendes anzumerken: Erstens, dass die gegenwärtige Meinung bezüglich  $\text{N}_t$  überwiegend auf experimentelle XPS Messungen beruht, wobei Muñoz darauf hinweist, dass XPS Messungen einem gewissen Interpretationsspielraum unterliegen. Zweitens, die Strukturen von Lacivita *et al.* [5 oder 6 Stickstoffatome von  $\sim 130$  Atome (Anzahl variiert je nach Zusammensetzung) in der Superzelle] als auch von Li *et al.* [2 Stickstoffatome von 92 Atomen in der Superzelle] beinhalten im Vergleich zu Sicolo *et al.* [12 Stickstoffatome von 80 Atomen in der Superzelle] deutlich weniger Stickstoffatome.<sup>[26, 30, 31, 80]</sup> Zudem ist das N/O-Verhältnis bei Lacivita *et al.* mit  $< 0,10$  und bei Li *et al.* mit  $< 0,05$  deutlich geringer als die typisch experimentellen Werte von 0,20 bis 0,30.<sup>[120]</sup> Für eine detaillierte Diskussion der Unterschiede der Strukturen von Lacivita *et al.*, Li *et al.* und Sicolo *et al.* sei auf Abschnitt B.1 im Anhang B verwiesen.

Daneben untersuchten Al-Qawasmeh *et al.*, Sicolo *et al.* und Leung *et al.* die Li/LIPON-Grenzfläche hinsichtlich ihrer Stabilität. Alle drei Studien bestätigen die Erkenntnisse von Schwöbel *et al.*, dass eine Zersetzung an der Grenzfläche eintritt und eine SEI gebildet wird.<sup>[28, 29, 103, 121]</sup> Leung *et al.* untersuchten ebenfalls die LIPON/ $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ -Grenzfläche und zeigen, dass aufgrund der komplexen Spin-/Ladungszustände der Cobaltionen eine solche Modellierung anspruchsvoll ist. In Kombination mit experimentellen Ergebnissen konnten Leung *et al.* aber dennoch zeigen, dass LIPON in Kontakt mit  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  (mit  $x$  nahe 1) oxidiert wird.<sup>[121]</sup> Zudem untersuchten Swift *et al.* das Potentialprofil eines Li/LIPON/ $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  Systems und zeigen, dass durch ein niedriges elektronisches Ionisierungspotential in LIPON der  $\text{Li}^+$  Transport bevorzugt wird.<sup>[122]</sup>

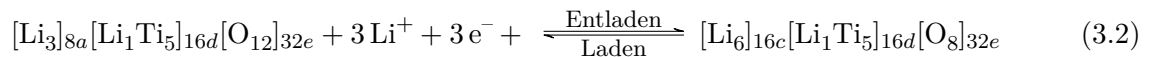


### 3.4 Anoden-Material - Lithium-Titanat (LTO)

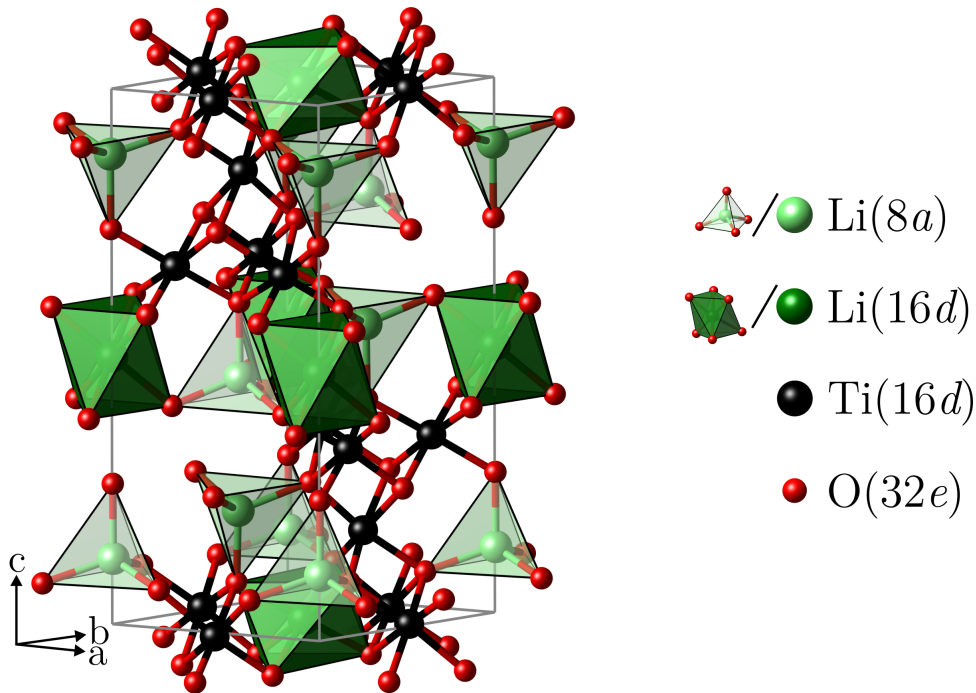
Ein vielversprechendes Anoden-Material für die nächste Generation von SSBs ist Lithium-Titanat (LTO) an dem seit mehr als zwei Jahrzehnten intensiv geforscht wird.<sup>[123–125]</sup> Ein entscheidendes Merkmal von LTO ist, dass während der Lithiierung von LTO  $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (mit  $0 \leq x \leq 3$ ) eine Phasenumwandlung von der Spinell-Struktur ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) zur Steinsalz-Struktur ( $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) stattfindet, wobei sich das Volumen nur minimal ändert. LTO wird daher ein „zero strain“ Verhalten nachgesagt,<sup>[124, 126–128]</sup> welches bezogen auf SSBs ein entscheidendes Sicherheitsmerkmal darstellt. Zudem kann die Verwendung von LTO als Anodenmaterial in SSBs von wirtschaftlichem Interesse sein. Zwar zeigen Berckmans *et al.*, dass LTO im Vergleich zu Graphit teurer ist und auch die theoretische spezifische Kapazität mit  $175 \text{ mA h g}^{-1}$ <sup>[129, 130]</sup> im Vergleich zu  $372 \text{ mA h g}^{-1}$ <sup>[67]</sup> geringer ist, jedoch prognostizieren die Autoren, höhere Lebenszeiten von SSBs mit LTO-Anode im Vergleich zur analogen Batterie mit Graphit-Anode.<sup>[131]</sup> Wegen des gesteigerten Umwelt-, Klima- und Nachhaltigkeitsbewusstseins in der (deutschen) Bevölkerung<sup>[1]</sup> sowie wirtschaftlicher Aspekte, könnte in der Zukunft LTO eine breite kommerzielle Verwendung finden. Zudem zeichnet sich LTO durch eine gute Ladung-Entladung-Stabilität aus. Das Gleichgewichtspotential von 1,55 V gegen eine  $\text{Li}^+/\text{Li}$ -Elektrode kann die Bildung von Lithium-Dendriten verhindern.<sup>[123, 124, 126, 132]</sup> Die geringe elektronische Leitfähigkeit von  $< 1 \cdot 10^{-13} \text{ S cm}^{-1}$  in LTO<sup>[133]</sup> sowie die ionische Leitfähigkeit von  $< 1 \cdot 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$  stellen einen Nachteil dar.<sup>[134–136]</sup>

Die Lithium-arme Spinell-Struktur ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) kristallisiert in der Raumgruppe  $Fd\bar{3}m/\#227$  aus. In dieser Struktur besetzen die Li-Ionen die  $8a$  Wyckoff-Position vollständig, wohingegen die  $16d$  Wyckoff-Position sowohl von Lithium als auch von Titan besetzt werden. Die Li-Ionen besetzen die  $16d$  Wyckoff-Position im Verhältnis 1:6, wohingegen die Ti-Ionen diese im Verhältnis 5:6 besetzen [siehe Abb. 3.4], wobei die Li/Ti-Verteilung innerhalb der  $16d$  Wyckoff-Position einen maßgeblichen Einfluss auf die Energetik der LTO Struktur nimmt.<sup>[36, 37]</sup> Dies zeigen etwa die Arbeiten von Zahn *et al.* (auf Basis von DFT)<sup>[36]</sup> und Heenen *et al.* (auf Basis von Monte-Carlo (MC)-Simulationen mit einem von Kerisit *et al.* erzeugten Kraftfeld).<sup>[37, 137]</sup> Beide Studien belegen, dass durch eine geeignete Wahl der Verteilung von Li- und Ti-Ionen innerhalb der  $16d$  Wyckoff-Position die energetisch günstigsten Strukturen erhalten werden können.<sup>[36, 37]</sup> Für eine ausführliche Diskussion sei auf die Arbeiten von Zahn *et al.* [siehe Ref. 36] und Heenen *et al.* [siehe Ref. 37] verwiesen. Die  $32e$  Position in LTO ist vollständig von Sauerstoff besetzt, wohingegen die  $16c$  und  $48f$  Wyckoff-Positionen in der Spinell-Struktur vollständig unbesetzt sind und nur während des Li-Ionen Transportes besetzt werden. In der Lithium-reichen Steinsalz-Struktur ( $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) hingegen besetzen die Lithium-Ionen die  $16c$  Wyckoff-Position vollständig und die  $8a$  sowie die  $48f$  Position sind unbesetzt. Die Li-Ionen in LTO sind entweder tetraedrisch wie innerhalb der  $8a$  und  $48f$  Wyckoff-Positionen oder oktaedrisch wie in der  $16d$  und  $16c$  Wyckoff-Positionen koordiniert,<sup>[126]</sup> siehe Abbildung 3.4.

Während der Lithiierung von LTO findet eine Phasenumwandlung von Lithium-armen ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) zu Li-reichen ( $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) LTO statt. Dabei tritt eine Umbesetzung der Li-Ionen von der  $8a$  auf die  $16c$ -Position auf,<sup>[126]</sup> siehe Gleichung (3.2).



Für den Li-Ionen Transport in Lithium-armen LTO wird ein Li-Leerstellen Mechanismus angenommen.<sup>[35]</sup> Bevorzugt hierbei sind zwei Diffusionspfade, die von Wilkening *et al.* mittels NMR



**Abbildung 3.4:** Exemplarische Darstellung einer hexagonalen Spinell LTO-Struktur mit der Summenformel  $\text{Li}_8\text{Ti}_{10}\text{O}_{24}$ . Die Strukturdaten ( $xyz$  Koordinaten) der Superzelle wurden aus Referenz 35 entnommen.

Messungen im Temperaturbereich von 318 K bis 423 K bestimmt wurden.<sup>[50]</sup> Zum einen kann die Li-Leerstellen Diffusion zwischen zwei  $8a$  Wyckoff-Positionen [siehe Pfad I] und zum anderen zwischen einer  $8a$  und einer  $16d$  Wyckoff-Position [siehe Pfad II] verlaufen.<sup>[50]</sup>

Pfad I  $8a_{\text{Start}}(\text{tet.}) \rightleftharpoons 16c(\text{okt.}) \rightleftharpoons 8a_{\text{Ende}}(\text{tet.})$

Pfad II  $8a(\text{tet.}) \rightleftharpoons 16c(\text{okt.}) \rightleftharpoons 48f(\text{tet.}) \rightleftharpoons 16d(\text{okt.})$

Die Diffusionspfade I und II wurden ebenfalls auf Basis von NMR Messungen von Wagemaker *et al.* ( $T = 148$  K bis 473 K) und Hain *et al.* ( $T = 298$  K bis 673 K) bestimmt,<sup>[51,52]</sup> wobei Wilkening *et al.* schlussfolgern, dass die Li-Leerstellen Diffusion bevorzugt über Pfad I verläuft.<sup>[50]</sup> Dies wird von einigen Autoren, etwa von Ziebarth *et al.* auf Basis von theoretischen Studien bestätigt.<sup>[35]</sup> Für eine detaillierte Diskussion der Diffusionspfade in Lithium-armen LTO sei auf den Abschnitt 1 *Introduction* in Publikation III in Abschnitt 6.3 verwiesen.

Beide Diffusionspfade werden im Rahmen der Modellierung der Li-Leerstellen Diffusion in Lithium-armen LTO berücksichtigt, um die Rolle der  $16d$  Position in Pfad II und um den Einfluss der  $16c$  Position auf Pfad I detaillierter zu untersuchen, siehe Publikation III in Abschnitt 6.3.

### Stand der aktuellen theoretischen Forschung zu Lithium-Titanat

Einer der zentralen Aspekte in Lithium-armen als auch Lithium-reichen LTO ist die Li/Ti-Ionenverteilung innerhalb der  $16d$  Wyckoff-Position. Dabei zeigen Studien etwa von Ouyang *et al.*, Tsai *et al.*, Ziebarth *et al.*, Zahn *et al.* und Heenen *et al.* das die Li/Ti-Ionenverteilung einen maßgeblichen Einfluss auf die Energetik des LTO Systems nimmt und durch eine geeignete Wahl der Li/Ti-Verteilung energetisch günstige (Lithium-arme) LTO Strukturen erzeugt

werden können.<sup>[35–37,138,139]</sup> Dies zeigen insbesondere die Studien von Zahn *et al.* und Heenen *et al.*<sup>[36,37]</sup> Insgesamt zeigt sich dabei, dass die Li/Ti-Ionenverteilung die elektronische Struktur beeinflusst<sup>[139]</sup> und damit ebenfalls die Diffusionsbarrieren der Li-Ionen, wie Ziebarth *et al.* anhand von Li-Leerstellen in  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  zeigen konnten.<sup>[35]</sup> Daraus folgt, dass die Auswahl eines geeigneten Modellsystems zur Beschreibung der Transporteigenschaften unerlässlich ist. Neben der Untersuchung des Li/Ti Einflusses werden die aus experimentellen NMR Messungen bekannten Diffusionspfade für Li-Leerstellen<sup>[50–52]</sup> [siehe Diffusionspfade I und II] auf Basis von quantenchemischen Methoden untersucht, wie etwa die Studien von Chen *et al.*, Bhattacharya *et al.* und Ziebarth *et al.* zeigen.<sup>[35,38,39]</sup> Alle drei Studien verwenden zur Beschreibung der Li-Leerstellen Diffusion bzw. der Bestimmung von Diffusionsbarrieren ausschließlich die NEB-Methode in Kombination mit der DFT-Methode bei einer Temperatur von 0 K. Dabei unterscheiden sich die verwendeten Modellsysteme in Bezug auf die untersuchte LTO-Verbindung sowie auf die Li/Ti-Ionenverteilung. Chen *et al.* und Ziebarth *et al.* verwenden jeweils ein Modellsystem auf Basis der  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Verbindung<sup>[35,38]</sup> und Bhattacharya *et al.* eins auf Basis der  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$  Verbindung (mit  $x \leq 1$ ).<sup>[39]</sup> Die 16d Wyckoff-Position in der von Bhattacharya *et al.* verwendeten  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$  Struktur ist vollständig mit Ti-Ionen besetzt, wohingegen in den  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Strukturen von Chen *et al.* als auch von Ziebarth *et al.* diese sowohl mit Li- als auch mit Ti-Ionen besetzt sind.<sup>[35,38,39]</sup> Der wesentliche Unterschied zwischen beiden  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Strukturen ist, dass bei Ziebarth *et al.* die 16d-Li-Ionen in der Superzelle maximal von einander entfernt sind,<sup>[35]</sup> wohingegen bei Chen *et al.* anzunehmen ist, dass die 16d-Li-Ionen direkt nebeneinander in der Superzelle angeordnet sind. Bedingt durch die unterschiedlichen Lithium-armen LTO-Modellsysteme variiert die auf Basis von theoretischen Studien beschriebene Diffusionsenergie für die Li-Leerstelle zwischen zwei 8a Positionen (Pfad I) im Bereich von 0,3 eV bis 0,7 eV.<sup>[35,38,39]</sup> Die Studien von Bhattacharya *et al.* als auch von Chen *et al.* untersuchten ausschließlich die Diffusion entlang Pfad I. Dabei zeigen Bhattacharya *et al.*, dass die Diffusionsenergie 0,375 eV für  $\text{Li}_{7/8}\text{Ti}_2\text{O}_4$  und 0,5 eV für  $\text{Li}_{1/8}\text{Ti}_2\text{O}_4$  beträgt,<sup>[39]</sup> wohingegen Chen *et al.* diese auf 0,7 eV bestimmen.<sup>[38]</sup> Ausschließlich Ziebarth *et al.* untersuchten die Li-Leerstellen Diffusion sowohl entlang Pfad I als auch entlang Pfad II. Dabei zeigen die Autoren, dass die Diffusionsenergie für Pfad I im Bereich zwischen 0,3 eV bis 0,48 eV variiert und die 16c Wyckoff-Position innerhalb des Pfades I metastabil ist. Weiter zeigen die Autoren, dass die Diffusionsenergie von Pfad I abhängig von der näheren Umgebung ist. Aufgrund der Li/Ti-Verteilung innerhalb der 16d Wyckoff-Position ergeben sich zwei unterschiedliche Sauerstoff-Koordinationen<sup>3</sup>, welche die Diffusionsenergie beeinflussen. Für die Diffusion entlang Pfad II bestimmen Ziebarth *et al.* die Diffusionsenergie abhängig von der Diffusionsrichtung auf 0,42 eV ( $8a \rightarrow 16d$ ) bzw. 0,92 eV ( $8a \leftarrow 16d$ ). Aufgrund der Diffusionsenergie von 0,92 eV für Pfad II schlussfolgern Ziebarth *et al.*, dass es sich bei der 16d Wyckoff-Position um eine Art „Li-Leerstellen-Fallenzustand“ handelt.<sup>[35]</sup> Insgesamt zeigt sich, dass die Diffusionsenergie für Pfad I von Bhattacharya *et al.* und Ziebarth *et al.* gut mit der von Wagemaker *et al.* experimentell prognostizierten Aktivierungsenergie von 0,41 eV übereinstimmen.<sup>[35,39,50,52]</sup> Die Abweichung der Diffusionsenergie entlang Pfad I von Chen *et al.* sowohl zu den Diffusionsbarrieren von Ziebarth *et al.* und Bhattacharya *et al.* als auch zu der experimentell prognostizierten Aktivierungsenergie ist vermutlich auf das verwendete Lithium-arme LTO-Modellsystem zurückzuführen.

<sup>3</sup> Ziebarth *et al.* zeigen, dass der Sauerstoff entweder a) von zwei Li- und zwei Ti-Ionen oder b) von einem Li- und drei Ti-Ionen koordiniert sein kann.<sup>[35]</sup>

### 3.5 Diffusion in Festkörpern

Der Transport von Materie wie etwa Atome, Ionen oder Moleküle innerhalb von Gasen, Flüssigkeiten und Festkörpern wird als Diffusion bezeichnet, wobei die Geschwindigkeit des Materialtransportes vom Medium abhängt und sehr langsam in Festkörpern, moderat in Flüssigkeiten und relativ schnell in Gasen ist. Die Diffusion in Festkörpern ist seit Jahrtausenden bekannt, aber erst mit den wegweisenden Arbeiten von Roberts-Austen und Hevesy im 19. Jahrhundert hat ein Paradigmenwechsel stattgefunden. Seitdem wird kontinuierlich am Verständnis der Festkörperdiffusion geforscht, wie etwa die Arbeiten von Flick, Brown, Frenkel und Schottky zeigen.<sup>[140–142]</sup> Die Diffusion in einem Festkörper hat dabei einen maßgeblichen Einfluss sowohl auf strukturelle als auch auf Transporteigenschaften. Strukturell bedeutet im Sinne einer Durchmischung der Atomspezies wie etwa bei Legierungen oder beim Sintern. Andererseits ist die Diffusion der fundamentale Mechanismus hinter Transporteigenschaften wie etwa der ionischen Leitfähigkeit. Hinsichtlich der Studie von Energiespeichermaterialien sind Transporteigenschaften wie z.B. der Diffusionskoeffizient  $D(T)$  oder davon abgeleitet die ionische Leitfähigkeit  $\sigma(T)$  eine der zentralen Charakterisierungsgrößen für die Beschreibung dieser Materialien bzw. deren ionischer Transport und können somit zum Vergleich von Materialsystemen verwendet werden. Der ionische Transport in einem Festkörper kann dabei über eine Vielzahl von Mechanismen stattfinden, etwa über Gitterdefekte, wie Leerstellen, direkte bzw. indirekte Zwischengitter-Atome/Ionen oder über Substitutionselemente bzw. Verunreinigungen innerhalb regulärer Gitterplätze oder Zwischengitterplätze.<sup>[118,140,141]</sup> Die Diffusion kann dabei in An- bzw. Abwesenheit eines Konzentrationsgradienten stattfinden. Bei Abwesenheit eines Konzentrationsgradienten gilt, dass die Diffusion von Leerstellen und Zwischengitter-Atomen/Ionen vollständig zufällig und ohne äußere Einflüsse stattfindet und ausschließlich durch die Temperatur getrieben und als Selbst-Diffusion bezeichnet wird. In Anwesenheit eines Konzentrationsgradienten wirkt auf die zu diffundierenden Atome/Ionen eine interne Kraft, die sogenannte Driftkraft, in Richtung des Konzentrationsgefälles und führt zu einer zusätzlichen Driftbewegung, welche die Diffusionsrichtung beeinflusst und als chemische Diffusion bezeichnet wird. Für eine detaillierte Diskussion der Selbst-Diffusion und der chemischen Diffusion sei auf den Abschnitt 7 *Li vacancy diffusion coefficient and activation energy in LTO* in Publikation III verwiesen, siehe Abschnitt 6.3.

#### Modellierung der Selbst-Diffusion in Festkörpern

Bei der Modellierung der Diffusion auf atomarer Ebene in Festkörpern wird überwiegend die Selbst-Diffusion untersucht. Zur Beschreibung dieser werden vor allem zwei Ansätze verwendet: Zum einen die DFT/NEB-Methode mit welcher die Diffusionsbarrieren für „bekannte“ Pfade bestimmt werden.<sup>[47,49]</sup> Dabei können für jeden Diffusionspfad einzeln die Barrieren bestimmt werden, sofern der Anfangs- und Endpunkt eines Pfades bekannt sind. Innerhalb dieser Methode wird zu Beginn der Modellierung ein erster Diffusionspfad interpoliert, welcher kontinuierlich verbessert wird, siehe für eine detaillierte Beschreibung Abschnitt 4.5. Die NEB-Methode kann sowohl in Kombination mit der DFT-Methode als auch mit empirischen Potential-Methoden verwendet werden, wodurch die NEB-Methode auf eine Vielzahl von Systemen und nicht nur auf Festkörper angewendet werden kann.<sup>[143]</sup> Hinzu kommt, dass diese Methode etwa direkt mit Untersuchungen an Defektstrukturen kombinierbar ist und der Rechenaufwand überschaubar ist, weshalb die NEB-Methode fest etabliert ist, um etwa Diffusionsbarrieren zu bestimmen.<sup>[143]</sup>

Alternativ kann die Diffusion in Festkörpern mittels MC- und MD-Methoden untersucht werden. Die Beschreibung der Bewegung von Atomen/Ionen erfolgt im Rahmen der MC-Methode innerhalb der Stochastik und bei der MD-Methode auf Grundlage der Newtonschen Bewegungsgleichung. Ein wesentlicher Unterschied zwischen beiden Methoden ist, dass die MD-Methode die zeitliche Entwicklung eines Systems beschreibt, wohingegen die klassische MC-Methode ausschließlich Zustandsgrößen bestimmt.<sup>[144–146]</sup> In beiden Methoden ist die Diffusion bzw. die Bewegung von Atomen/Ionen ein „zufälliger Prozess“. Zur Beschreibung der Diffusion mittels der MC-Methode werden überwiegend zwei Ansätze verwendet. Zum einen kann die MC-Methode mit vorhandenen Kraftfeldern kombiniert werden<sup>[146]</sup> und zum anderen wird die kinetische MC-Methode verwendet, bei der die Übergangsraten bzw. die Diffusionsbarrieren bekannt sein müssen.<sup>[147]</sup> Beide Ansätze ermöglichen dann die zeitliche Entwicklung eines Systems und damit der Diffusion.<sup>[144, 147]</sup> Alternativ kann die Diffusion mittels MD-Simulationen untersucht werden, bei welcher zwischen klassischer MD und FPMD unterschieden wird. Der Unterschied zwischen beiden Methoden liegt in der Berechnungsart der potentiellen Energie,<sup>[148]</sup> siehe Abschnitt 4.6 für eine detaillierte Diskussion vor allem der FPMD. Innerhalb der klassischen MD wird die potentielle Energie mittels Kraftfelder bestimmt, wohingegen bei der FPMD-Methode diese mittels *first principles* Methoden bestimmt wird.<sup>[148]</sup> Die klassische MD ist dabei deutlich schneller, wohingegen die Genauigkeit der FPMD-Methode etwa bei der Berechnung der Kräfte, höher ist. Analog zur MC-Methode, wird für die klassische MD-Methode ein Kraftfeld benötigt, welches vorher bekannt sein muss. Dies entfällt bei der FPMD-Methode, welche jedoch deutlich rechenintensiver ist. Im Rahmen dieser Arbeit wird zur Beschreibung der Diffusion die DFT/NEB-Methode für LIPON und für LTO FPMD-Simulationen verwendet. Ein Vorteil beider Methoden ist, dass für diese kein Kraftfeld oder eine vorherige Bestimmung der Übergangsraten bzw. Diffusionsbarrieren benötigt wird.

In Kapitel 4 werden die Grundlagen zur theoretischen Modellierung von strukturellen als auch energetischen Eigenschaften vorgestellt. Dazu gehört das allgemeine Vielteilchenproblem [siehe Abschnitt 4.1], die Dichtefunktionaltheorie (DFT) [siehe Abschnitte 4.2 und 4.3], die die Grundlage für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten quantenchemischen periodischen Festkörper-Rechnungen darstellt. Zum detaillierten Verständnis der in Abschnitt 3.5 vorgestellten Diffusion in LIPON und LTO wird zunächst die Bildung sowie die Bildungsenergie von Li-Leerstellen und Li-Zwischengitter diskutiert [siehe Abschnitt 4.4] und anschließend zwei unterschiedliche Methoden zur Beschreibung von Diffusion in Festkörpern vorgestellt, siehe Abschnitte 4.5 und 4.6. Dies ist zum einen die *nudged elastic band* (NEB)-Methode in Kombination mit der DFT-Methode und zum anderen die *first principles* Molekularynamik (FPMD)-Simulation.

## 4.1 Vielteilchenproblem

In der Quantenmechanik ist die zentrale Gleichung die zeitunabhängige, nicht-relativistische Schrödinger-Gleichung (SGL), dessen (näherungsweise) Lösung das Ziel der meisten quantenchemischen Methoden ist, welche gegeben ist durch:<sup>[149,150]</sup>

$$\hat{\mathcal{H}}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (4.1)$$

wobei  $\psi(\mathbf{r})$ <sup>1</sup> die zeitunabhängige Gesamtwellenfunktion und  $\hat{\mathcal{H}}$  der zeitunabhängige Hamiltonoperator, welcher ein Operator der Gesamtenergie  $E$ , ist. Die zeitunabhängige, nicht-relativistische Schrödinger-Gleichung entspricht daher einem Eigenwertproblem des Hamiltonoperators und wird in der Literatur als Eigenwertgleichung des Hamiltonoperators bezeichnet.<sup>[151]</sup> Diese wird auf die Gesamtwellenfunktion  $\psi(\mathbf{r})$  angewendet, weshalb zur Lösung von Gleichung (4.1) sowohl  $\psi(\mathbf{r})$  als auch  $\hat{\mathcal{H}}$  bekannt sein müssen. Der zeitunabhängige, nicht-relativistische Vielteilchen Hamiltonoperator in atomaren Einheiten<sup>2</sup> (in der 1. Quantisierung) ist gegeben durch:<sup>[152]</sup>

$$\hat{\mathcal{H}} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_i^2}}_{\hat{T}_e(\mathbf{r})} - \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N_K} \frac{1}{M_k} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_k^2}}_{\hat{T}_K(\mathbf{R})} + \underbrace{\sum_{i<j}^{N_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_{\hat{V}_{ee}(\mathbf{r})} + \underbrace{\sum_{k<l}^{N_K} \frac{Z_k Z_l}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l|}}_{\hat{V}_{KK}(\mathbf{R})} - \underbrace{\sum_{i=1}^{N_e} \sum_{k=1}^{N_K} \frac{Z_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|}}_{\hat{V}_{eK}(\mathbf{r}, \mathbf{R})} \quad (4.2)$$

mit den Laufindizes  $i$  und  $j$  für die Elektronen und  $k$  und  $l$  für die Kerne sowie mit  $N_e$  der Anzahl der Elektronen und  $N_K$  der Anzahl der Kerne.  $Z$  ist dabei die Kernladungszahl sowie  $\mathbf{r}$  die Koordinaten der Elektronen und  $\mathbf{R}$  die der Kerne. Der Operator  $\hat{T}_e(\mathbf{r})$  beschreibt die kinetische Energie der Elektronen und  $\hat{T}_K(\mathbf{R})$  die der Kerne. Wohingegen der Operator  $\hat{V}_{ee}(\mathbf{r})$  das Coulomb-Potential der Elektron-Elektron-Wechselwirkung<sup>3</sup>,  $\hat{V}_{KK}(\mathbf{R})$  das der Kern-Kern-Wechselwirkung

<sup>1</sup> Im Rahmen dieser Arbeit werden Vektoren und Tensoren in Übereinstimmung mit der ISO/IEC 80000-2:2019 durch fett gedruckte kursive Buchstaben gekennzeichnet.

<sup>2</sup> In atomaren Einheiten wird  $\hbar = m_e = e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1$  gesetzt.

<sup>3</sup> In der Literatur wird  $\hat{V}_{ee}(\mathbf{r})$  ebenfalls als inneres Potential  $\hat{V}_{\text{int}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = \sum_{i < j}^{N_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$  bezeichnet.<sup>[153]</sup>



und  $\hat{V}_{eK}(\mathbf{R})$  das der Elektron-Kern-Wechselwirkung<sup>4</sup> beschreibt. In Gleichung (4.2) sind die Beiträge  $\hat{V}_{ee}(\mathbf{r})$  und  $\hat{V}_{KK}(\mathbf{R})$  repulsiv, wohingegen der  $\hat{V}_{eK}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  Beitrag attraktiv ist.<sup>[152]</sup> Eine Lösung von Gleichung (4.1) wird erschwert durch die Gesamtwellenfunktion  $\psi(\mathbf{r})$ , da deren Komplexität mit der Systemgröße skaliert, nämlich mit  $3N$  (mit  $N$  der Teilchenanzahl). Die Separation der Elektronen vom Kernsystem führt zur Vereinfachung von  $\psi(\mathbf{r})$  und bildet die Grundlage der Born-Oppenheimer-Näherung (BOA). Der Ausgangspunkt für die BOA ist Gleichung (4.2), in welcher die kinetische Energie der Kerne  $\hat{T}_K(\mathbf{R})$  um das Massenverhältnis  $\frac{1}{M_k}$  verringert ist. Daher wird Gleichung (4.2) nach der kinetischen Energie der Kerne  $\hat{T}_K(\mathbf{R})$  entwickelt. In erster Näherung werden die Kerne als unbeweglich und die Bewegung der Elektronen in einem starren Gitter angenommen. Der Einfluss der Kerne wird daher störungstheoretisch berücksichtigt. Der zeitunabhängige, nicht-relativistische Vielteilchen Hamiltonoperator kann dann wie folgt dargestellt werden:<sup>[152, 154]</sup>

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T}_K(\mathbf{R}) + \hat{V}_{KK}(\mathbf{R}) + \underbrace{\hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{eK}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r})}_{\hat{\mathcal{H}}_{el}} \quad (4.3)$$

Unter der Annahme, dass das Elektronensystem der Kernbewegung instantan folgt, erfolgt in der BOA die Separation der zeitunabhängigen SGL für ein System in einen elektronischen ( $\hat{\mathcal{H}}_{el}$ ) und einen Kern-Anteil. Die Lösung der zu  $\hat{\mathcal{H}}_{el}$  gehörigen SGL entspricht einer Differenzialgleichung bezüglich der Elektronenpositionen  $\mathbf{r}$ , da die Kernpositionen  $\mathbf{R}$  nur als Parameter eingehen.  $\hat{\mathcal{H}}_{el}$  beschreibt das quantenmechanische System von  $N_e$  (wechselwirkenden) Elektronen im statischen Potential der (fixierten)  $N_K$  Atomkerne und somit gehen die Kernpositionen  $\mathbf{R}$  ausschließlich als Parameter in die elektronische Wellenfunktion  $\Phi_\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ <sup>5</sup> und in die Eigenwerte  $\epsilon_\alpha(\mathbf{R})$ <sup>5</sup> ein. Die Kern-Wellenfunktion  $\chi_\alpha(\mathbf{R})$ <sup>5</sup> hängt ausschließlich von den Kernpositionen  $\mathbf{R}$  ab. Daraus ergibt sich die Gesamtwellenfunktion  $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  zu:<sup>[152, 153]</sup>

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_{\alpha} \chi_{\alpha}(\mathbf{R}) \Phi_{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (4.4)$$

Für die SGL des elektronischen [siehe Gl. (4.5a)] und des Kern-Systems [siehe Gl. (4.5b)] gilt:<sup>[152]</sup>

$$\left[ \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{eK}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}) \right] \Phi_{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \epsilon_{\alpha}(\mathbf{R}) \Phi_{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (4.5a)$$

$$\left[ \hat{T}_K(\mathbf{R}) + \hat{V}_{kk}(\mathbf{R}) + \epsilon_{\alpha}(\mathbf{R}) \right] \chi_{\alpha}(\mathbf{R}) = E \chi_{\alpha}(\mathbf{R}) \quad (4.5b)$$

Die Eigenwerte des elektronischen Hamiltonoperators [ $\epsilon_{\alpha}(\mathbf{R})$ ] gehen in den Kern-Hamiltonoperator ein und beschreiben eine Potentialhyperfläche (PES) für die Kernbewegung.<sup>[152]</sup>

Die BOA führt insgesamt zu einer Separation des komplexen Hamiltonoperators in zwei getrennte Hamiltonoperatoren (je einer für das Elektron- und einer für das Kern-System), die getrennt voneinander gelöst werden. Die Kernbewegung wird oftmals semi-klassisch betrachtet und ausschließlich die SGL für das Elektronensystem [siehe Gl. (4.5a)] gelöst. In der Praxis stellt die BOA eine gute Näherung dar, solange die Abhängigkeit von  $\mathbf{R}$  innerhalb der elektronischen Wellenfunktion  $\Phi_{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  nach  $\mathbf{R}$  vernachlässigbar ist. Dies ist vor allem der Fall in energetischen Grundzuständen.<sup>[152]</sup> Bekannte Methoden zur Berechnung von Grundzustandsenergien sind etwa die DFT-Methode[siehe Abschnitt 4.2], oder die semi-empirischen Methoden.

<sup>4</sup> In der Literatur wird  $\hat{V}_{eK}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  ebenfalls als externes Potential  $\hat{V}_{ext}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_{i,k}^{N_e, N_k} V_k(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k)$  bezeichnet.<sup>[153]</sup>

<sup>5</sup>  $\alpha$  beschreibt dabei einen vollständigen Satz von elektronischen Quantenzahlen.

## 4.2 Dichtefunktionaltheorie (DFT)

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Methode ist ein essentielles quantenmechanisches Werkzeug zur Beschreibung von elektronischen und strukturellen Eigenschaften sowohl für Festkörpermateriale als auch für molekulare Systeme und bietet ein breites Anwendungsspektrum für chemische, physikalische und materialwissenschaftliche Fragestellungen. Mittels der DFT-Methode können unterschiedliche Struktureigenschaften beschrieben werden wie etwa Bildungsenergien von Defekten und deren Transport in einem Festkörper. Weitere Anwendungsbeispiele sind die Beschreibung der elektronischen Strukturen sowie der Bindungsnatur von Festkörpern oder Molekülen.

Post-Hartree-Fock (post-HF)-Methoden wie etwa die MP- oder die CC-Methode, sind im Vergleich zur DFT-Methode deutlich rechenintensiver, können jedoch höhere chemische Genauigkeit erzielen. Die CCSD(T)-Methode wird daher oftmals als „Goldstandard“ bezeichnet.<sup>[82,83]</sup> Der Vorteil der DFT-Methode liegt in der Möglichkeit auch Systeme mit mehreren hundert Atomen und einigen tausend Elektronen zu berechnen, auch unter Berücksichtigung der Periodizität, die mittels post-Hartree Fock-Methoden nicht beschreibbar sind. Aufgrund des breiten Anwendungsspektrums gilt die DFT-Methode als Standard etwa zur Beschreibung von Struktur- und Energieeigenschaften von Festkörpern. Dies ist darauf zurückzuführen, dass durch die kontinuierliche Zunahme der Rechenleistung beginnend in den letzten Jahrzehnten neue und auch größere Systeme mittels der DFT-Methode untersucht werden können.

### 4.2.1 Hohenberg-Kohn-Theoreme

Die Grundlage der DFT bildet das 1964 von Hohenberg und Kohn vorgestellte Hohenberg-Kohn (HK)-Theorem, welches aus zwei Teilen besteht und teilweise in der Literatur auch als 1. (HK1) und 2. (HK2) Hohenberg-Kohn-Theorem bezeichnet wird.<sup>[155]</sup> Die DFT wird als exakte Theorie von Vielteilchensystemen formuliert, wobei diese Formulierung für jedes System von wechselwirkenden Teilchen in einem externen Potential  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  gilt. Der Ausgangspunkt für das Hohenberg-Kohn-Theorem ist der elektronische Hamiltonoperator, auf dessen Basis die folgenden zwei Theoreme abgeleitet werden können:<sup>[152, 153, 155]</sup>

#### 1. Hohenberg-Kohn-Theorem (HK1):

Für jedes System von wechselwirkenden Teilchen in einem externen Potential  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  wird dieses, bis auf eine Konstante, eindeutig durch die Grundzustands-Teilchendichte  $n_0(\mathbf{r})$  festgelegt.

#### 2. Hohenberg-Kohn-Theorem (HK2):

Es kann ein universelles Energie-Dichte-Funktional  $E_{\text{HK}}\{n(\mathbf{r})\}$  definiert werden, welches die Abhängigkeit der Energie  $E$  von der Teilchendichte  $n(\mathbf{r})$  bei einem beliebigen externen Potential  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  beschreibt. Die exakte Grundzustandsenergie  $E_0$  ist dabei das globale Minimum von  $E_{\text{HK}}\{n(\mathbf{r})\}$  und die dazugehörige Teilchendichte  $n(\mathbf{r})$ , welche dieses Funktional minimiert, ist die exakte Grundzustands-Teilchendichte  $n_0(\mathbf{r})$ :  $E_0 = E_{\text{HK}}\{n_0(\mathbf{r})\}$ .

Die (Grundzustands-)Teilchendichte  $n(\mathbf{r})$  stellt dabei die grundlegende Vereinfachung der DFT-Methode dar, welche anstelle der komplexen, antisymmetrischen Gesamtwellenfunktion  $\psi(\mathbf{r})$  tritt. Die Teilchendichte selbst entspricht dem Betragsquadrat der Gesamtwellenfunktion.<sup>[152]</sup>

Aus dem **1. Hohenberg-Kohn-Theorem** folgt, dass die Gesamtwellenfunktion bestimmt werden kann, da der Hamiltonoperator  $\hat{\mathcal{H}}$ , bis auf eine konstante Verschiebung der Energie, vollständig



bekannt ist. Die gesamten Systemeigenschaften werden aus der Grundzustands-Teilchendichte  $n_0(\mathbf{r})$  bestimmt. Es wird daher auch vom Hohenberg-Kohn Pfad gesprochen:<sup>[153, 156]</sup>

$$n_0(\mathbf{r}) \rightarrow V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \rightarrow \hat{\mathcal{H}}$$

Aus dem **2. Hohenberg-Kohn-Theorem** folgt, dass die Grundzustandsenergie  $E_0$  und die Grundzustands-Teilchendichte  $n_0(\mathbf{r})$  aus dem Energie-Dichte-Funktional  $E_{\text{HK}}\{n(\mathbf{r})\}$  durch Variation der Teilchendichte  $n(\mathbf{r})$ , für die das Variationsprinzip gilt, erhalten werden.<sup>[153, 157]</sup> In seiner allgemeinen Form kann das Energie-Dichte-Funktional  $E_{\text{HK}}\{n(\mathbf{r})\}$  wie folgt dargestellt werden:<sup>[152]</sup>

$$E_{\text{HK}}\{n(\mathbf{r})\} = \langle \psi | \hat{\mathcal{H}}_{\text{el}} | \psi \rangle \quad (4.6)$$

Einsetzen des elektronischen Hamiltonoperators verdeutlicht die funktionale Abhängigkeit der Energie  $E$  von der Teilchendichte  $n(\mathbf{r})$ :<sup>[150, 152, 155]</sup>

$$E_{\text{HK}}\{n(\mathbf{r})\} = T\{n(\mathbf{r})\} + V\{n(\mathbf{r})\} + U\{n(\mathbf{r})\} \quad (4.7)$$

mit dem Funktional der kinetischen Energie  $T\{n(\mathbf{r})\}$ , dem der potentiellen Energie  $V\{n(\mathbf{r})\}$  sowie dem der Wechselwirkungsenergie  $U\{n(\mathbf{r})\}$ . Innerhalb Gleichung (4.7) ist ausschließlich die funktionelle Abhängigkeit der potentiellen Energie bzw. des Einteilchenpotentials  $V\{n(\mathbf{r})\}$  bekannt, da die Einteilchenpotentiale  $V(\mathbf{r})$  durch die Vorgabe der Teilchendichte  $n(\mathbf{r})$  als Grundzustands-Teilchendichte eindeutig festgelegt werden. Die funktionelle Abhängigkeit der kinetischen Energie  $T\{n(\mathbf{r})\}$  und die der Wechselwirkungsparameter  $U\{n(\mathbf{r})\}$  sind dagegen nicht explizit bekannt.<sup>[152]</sup> Der gewählte Ansatz zur Beschreibung des Wechselwirkungsenergie-Funktional  $U\{n(\mathbf{r})\}$  entspricht der klassischen elektrostatischen Wechselwirkungsenergie einer Ladungsdichteverteilung  $\rho(\mathbf{r}) = -e \cdot n(\mathbf{r})$  bzw. dem Hartree-Beitrag in der Quantenmechanik, wobei keine Selbstwechselwirkungseffekte der Elektronen sowie Austausch- und Coulomb-Korrelationen berücksichtigt werden. Diese nicht näher bestimmbarbeiträge, werden analog zur Hartree-Fock (HF)-Methode im Austausch-Korrelations-Funktional  $E_{\text{xc}}\{n(\mathbf{r})\}$  zusammengefasst, welches  $U\{n(\mathbf{r})\}$  erweitert:<sup>[150]</sup>

$$U\{n(\mathbf{r})\} = \frac{1}{2} \int \int d^3r d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{\text{xc}}\{n(\mathbf{r})\} \quad (4.8)$$

Einsetzen der Gleichung (4.8) in (4.7) zeigt, dass zum gegenwärtigen Zeitpunkt die funktionelle Abhängigkeit der Wechselwirkungsenergie und der potentiellen Energie von der Teilchendichte  $n(\mathbf{r})$  bekannt sind, nicht aber die der kinetischen Energie und die der Austausch-Korrelations-Energie. Zur Lösung des Energie-Dichte-Funktional  $E\{n(\mathbf{r})\}$  ist dessen Kenntnis jedoch essentiell. Nachfolgend wird daher die funktionale Abhängigkeit der kinetischen Energie [siehe Abschnitt 4.2.2] und der Austausch-Korrelations-Energie [siehe Abschnitt 4.2.3] detailliert betrachtet.

### 4.2.2 Kohn-Sham-Formalismus

Die funktionale Abhängigkeit der kinetischen Energie  $T\{n(\mathbf{r})\}$  von der Teilchendichte  $n(\mathbf{r})$  kann durch unterschiedliche Ansätze beschrieben werden wie etwa für ein homogenes Elektronengas die Thomas-Fermi-Näherung. Diese stellt jedoch für realistische quantenchemische Rechnungen eine zu große Vereinfachung dar.<sup>[152]</sup> Für den realistischen Fall des wechselwirkenden Elektronensystems schlugen Kohn und Sham (KS) 1965 vor, das komplexe Vielteilchen-Problem durch ein Einteilchen-Problem<sup>[152, 153]</sup> zu ersetzen, analog zum Hartree-Formalismus.<sup>[158]</sup> Dieser Ansatz führt

zu einer Reduzierung auf ein Problem von wechselwirkungsfreien Elektronen in einem effektiven Potential.<sup>[159]</sup> Das Funktional der kinetischen Energie  $T\{n(\mathbf{r})\}$  ist dann gegeben durch:<sup>[150, 152, 160]</sup>

$$T\{n(\mathbf{r})\} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \int d^3r \psi_i^2(\mathbf{r}) \nabla_i^2 \psi_i(\mathbf{r}) \quad (4.9)$$

sofern die Teilchendichte  $n(\mathbf{r})$  wie folgt dargestellt wird:<sup>[152, 160]</sup>

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (4.10)$$

mit der Einteilchen-Wellenfunktion  $\psi_i(\mathbf{r})$ . Dabei wird implizit vorausgesetzt, dass die Grundzustands-Teilchendichte des wechselwirkenden Hamiltonoperators ebenfalls eine Teilchendichte zu einem effektiven Einteilchen-Hamiltonoperator darstellt.<sup>[152]</sup> Einsetzen des Kohn-Sham Funktionals der kinetischen Energie  $T\{n(\mathbf{r})\}$  in das Hohenberg-Kohn Energie-Dichte-Funktional  $E_{\text{HK}}\{n(\mathbf{r})\}$  [siehe Gl. (4.7) unter Berücksichtigung von Gl. (4.8)] liefert:<sup>[152]</sup>

$$\begin{aligned} E_{\text{KS}}\{n(\mathbf{r})\} &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \int d^3r \psi_i^2(\mathbf{r}) \nabla_i^2 \psi_i(\mathbf{r}) + \int d^3r V(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \\ &+ \frac{1}{2} \int \int d^3r d^3r' \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}\{n(\mathbf{r})\} \end{aligned} \quad (4.11)$$

hierbei können neben Beiträgen zur Austausch-Korrelation der Wechselwirkungsenergie, auch Beiträge der Wechselwirkungs-Korrektur zur kinetischen Energie im Funktional der Austausch-Korrelations-Energie  $E_{xc}\{n(\mathbf{r})\}$  zusammengefasst werden.<sup>[152]</sup>

Der Grundzustand wird durch Minimierung des Energie-Dichte-Funktional  $E_{\text{KS}}\{n(\mathbf{r})\}$  erhalten. Hierzu werden die (noch unbekannt) Einteilchen-Wellenfunktionen  $\psi_i(\mathbf{r})$  variiert, unter der Nebenbedingung der Normierbarkeit. Daraus resultieren die Kohn-Sham-Gleichungen:<sup>[160]</sup>

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V(\mathbf{r}) + \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}\{n(\mathbf{r})\}}{\delta n(\mathbf{r})} \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (4.12)$$

wobei die Einteilchen-Energien  $\epsilon_i$  die Lösung der Kohn-Sham-Gleichung darstellen. Die effektiven Einteilchen-Wellenfunktionen  $\psi_i(\mathbf{r})$  haben dabei die Form einer Einteilchen-Schrödinger-Gleichung mit einem effektiven Einteilchen-Potential  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ , welches wie folgt dargestellt werden kann:<sup>[152]</sup>

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}\{n(\mathbf{r})\}}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (4.13)$$

Das effektive Einteilchen-Potential  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  setzt sich aus dem externen Potential<sup>4</sup> (1. Term), dem Hartree-Potential (2. Term) und dem Austausch-Korrelations-Potential (3. Term) zusammen.<sup>[153]</sup> Ausdrücklich zu beachten ist, dass die Einteilchen-Wellenfunktion  $\psi_i(\mathbf{r})$  (Kohn-Sham Orbitale) und die Einteilchen-Energien  $\epsilon_i$  (Kohn-Sham Eigenwerte) in Gleichung (4.12) keine physikalische Bedeutung haben, da es sich hierbei lediglich um Hilfsgrößen handelt, welche nicht mit post-Hartree-Fock Orbitalen und Energien gleichzusetzen sind.<sup>[150, 152]</sup>

Schlussendlich liegt ein Selbstkonsistenzproblem vor, da die zu bestimmende Dichte  $n(\mathbf{r})$  in das effektive Einteilchenpotential  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  eingeht. Die Dichte  $n(\mathbf{r})$  wird mittels numerisch iterativem Lösungsverfahren [siehe Abschnitt 4.3.1] bestimmt.<sup>[150, 152]</sup>

Der Kohn-Sham-Formalismus stellt das Standardverfahren zur Beschreibung der funktionalen Abhängigkeit der kinetischen Energie dar und wird in der Literatur als KS-DFT bezeichnet.

### 4.2.3 Austausch-Korrelationspotential

Zur vollständigen Beschreibung von quantenchemischen Effekten ist das Funktional der Austausch-Korrelationsenergie (kurz: XC-Funktional) essentiell, in welchem alle unbekanntem Energiebeiträge zusammengefasst sind, von denen eine exakte Lösung gegenwärtig nicht bekannt ist. Es werden daher verschiedene Näherungen verwendet, bei denen eine Korrelation zwischen erhaltener chemischer Genauigkeit und dem rechnerischen Aufwand besteht. Perdew und Schmidt verwendeten zur Darstellung dieses Zusammenhanges das biblische Bild der Jakobsleiter. Analog zum biblischen Kontext verbindet die Jakobsleiter die *Hartree-Welt* (Erde) mit dem *Himmel der chemischen Genauigkeit* (Himmel). Jede Stufe wägt dabei zwischen Komplexität und chemischer Genauigkeit ab. Auf der untersten Stufe stehen z.B. Funktionale der lokalen Dichtenäherung (LDA), gefolgt von verallgemeinerter Gradientennäherung (GGA), meta-GGA, hybrid-GGA und abschließend auf der höchsten Stufe die *generalized random phase approximation*. Im Kontext ausgedehnter Festkörper werden überwiegend XC-Funktionale der untersten Stufen der Jakobsleiter verwendet, etwa LDA und GGA, aber auch meta-GGA. Mit jeder weiteren Stufe kann davon ausgegangen werden, dass die chemische Genauigkeit aber auch gleichzeitig die Komplexität und damit der rechnerische Aufwand zunimmt.<sup>[161,162]</sup>

Die einfachste Möglichkeit den Austausch-Korrelations-Term zu beschreiben ist die 1965 von Kohn-Sham vorgestellte **Lokale-Dichtenäherung** (LDA). Ausgangspunkt für die LDA ist das homogene Elektronengas, bei welchem die Elektronen von den positiven Atomrümpfen gelöst und über das gesamte System homogen verteilt sind. Auszugehen ist dabei von einer unendlichen Anzahl von Elektronen  $N$  und dem unendlichen Volumen  $V$ , sodass die Elektronendichte überall einen konstanten Wert annimmt.<sup>[150,153]</sup> Gute Ergebnisse können hierbei für sehr einfache metallische Systeme wie z.B. Natrium erhalten werden, nicht jedoch für eine Vielzahl von chemischen Eigenschaften wie etwa von Bindungslängen in Molekülen. Für Festkörpersysteme hingegen können gute geometrische Strukturen erhalten werden.<sup>[163]</sup>

Innerhalb der LDA ist der Austausch-Korrelations-Term  $E_{xc}\{n(\mathbf{r})\}$  gegeben durch:<sup>[160]</sup>

$$E_{xc}^{\text{LDA}}\{n(\mathbf{r})\} = \int d^3r n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}\{n(\mathbf{r})\} \quad (4.14)$$

wobei  $\epsilon_{xc}\{n(\mathbf{r})\}$  die Austausch-Korrelations-Energie pro Partikel beschreibt, welche in einen Austausch- und einen Korrelationsbeitrag aufgeteilt wird:<sup>[160]</sup>

$$\epsilon_{xc}\{n(\mathbf{r})\} = \epsilon_x\{n(\mathbf{r})\} + \epsilon_c\{n(\mathbf{r})\} \quad (4.15)$$

Der erste Term ( $\epsilon_x\{n(\mathbf{r})\}$ ) gibt die Austauschenergie eines Elektrons in einem einheitlichen Elektronengas an und hängt von der Teilchendichte ab und folgt einem Faktor von  $n(\mathbf{r})^{\frac{4}{3}}$ ,<sup>[150]</sup> wohingegen der zweite Term ( $\epsilon_c\{n(\mathbf{r})\}$ ) den Korrelationsbeitrag beschreibt.<sup>[150,164]</sup>

Gleichung (4.14) zeigt, dass innerhalb der LDA der Austausch-Korrelations-Term  $E_{xc}^{\text{LDA}}\{n(\mathbf{r})\}$  am Ort  $\mathbf{r}$  von der Teilchendichte  $n(\mathbf{r})$  am gleichen Ort  $\mathbf{r}$  abhängt.<sup>[152]</sup> Dies vereinfacht die Realität jedoch zu stark, da die Teilchendichte  $n(\mathbf{r})$  nicht ausschließlich vom Ort  $\mathbf{r}$  abhängt, sondern ebenfalls von den Teilchendichten an allen anderen Orten. Diese Überlegung führt zur zweiten Stufe der Jakobsleiter, der von Perdew, Burke und Ernzerhof vorgestellten **verallgemeinerten Gradientennäherung** (GGA). Innerhalb dieser hängt der Austausch-Korrelations-Term ebenfalls von der Teilchendichte an den Orten  $\mathbf{r}'$  ab. Hierbei wird angenommen, dass das XC-Funktional auch

vom Gradienten  $\nabla n(\mathbf{r})$  abhängt.<sup>[152,165]</sup> Der Austausch-Korrelations-Term  $E_{xc}\{n(\mathbf{r})\}$  innerhalb der GGA wird wie folgt ausgedrückt:<sup>[166,167]</sup>

$$E_{xc}^{\text{GGA}}\{n(\mathbf{r})\} = \int d^3r f\{n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})\} \quad (4.16)$$

mit dem Funktional  $f\{n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})\}$ . Für  $f\{n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})\}$  existieren unterschiedliche Beschreibungen sowohl nicht-empirisch als auch semiempirisch woraus eine Vielzahl von unterschiedlichen GGA-Funktionalen resultiert. Eines der bekanntesten nicht-empirischen XC-Funktionale ist das 1996 von Perdew, Burke und Ernzerhof vorgeschlagene PBE-Funktional.<sup>[167,168]</sup>

Der GGA Austausch-Korrelations-Term  $E_{xc}^{\text{GGA}}\{n(\mathbf{r})\}$  wird analog zum LDA-Formalismus in einen Austausch- ( $E_x^{\text{GGA}}\{n(\mathbf{r})\}$ ) und einen Korrelationsbeitrag  $E_c^{\text{GGA}}\{n(\mathbf{r})\}$  aufgeteilt.<sup>[150]</sup> Dabei wird der Austauschbeitrag ( $E_x^{\text{GGA}}\{n(\mathbf{r})\}$ ) wie folgt dargestellt:<sup>[150]</sup>

$$E_x^{\text{GGA}}\{n(\mathbf{r})\} = E_x^{\text{LDA}}\{n(\mathbf{r})\} - \sum_{\sigma} \int d^3r F(s_{\sigma}(\mathbf{r})) n_{\sigma}^{4/3}(\mathbf{r}) \quad (4.17)$$

die Funktion  $F(s_{\sigma}(\mathbf{r}))$  beschreibt den reduzierten Dichtegradienten für den Spin  $\sigma$  und  $s_{\sigma}(\mathbf{r})$  ist der lokale Inhomogenitäts-Parameter. Der Parameter  $s_{\sigma}(\mathbf{r})$  beschreibt dabei die Inhomogenität der Dichte und für ein homogenes Elektronengas mit  $s_{\sigma}(\mathbf{r}) = 0$  gilt, dass der Austauschbeitrag von GGA dem von LDA entspricht, siehe Gl. (4.17).<sup>[150]</sup>

Für (ausgedehnte) Festkörper wird in der Literatur überwiegend ein LDA-Funktional oder ein PBE-Funktional verwendet.<sup>[26–31,35,36,38,39,169–171]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit wurden zur Untersuchung der Abhängigkeit der XC-Funktionale auf die Transporteigenschaften von Li-Leerstellen in LIPON [siehe Abschnitt 6.1] verschiedene XC-Funktionale innerhalb des LDA-, des GGA- und des vdW-DF-Formalismus [siehe Unterpunkt a) in Abschnitt 4.2.4] verwendet. Für die Untersuchung der Transporteigenschaften von Li-Leerstellen und Li-Zwischengitter in LIPON sowie für den Transport von Li-Leerstellen in LTO wurde ein PBE-Funktional verwendet, siehe Abschnitte 6.2 und 6.3. Alternativ kann eine weitere Stufe der Jakobsleiter zur Beschreibung von Festkörpern verwendet werden, nämlich die Hybrid-XC-Funktionale wie z.B. HSE03, HSE06 oder PBE0.<sup>[167,172–176]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit wurde keine Hybrid-XC-Funktionale verwendet, da aufgrund der Systemgröße (80 bis 100 Atome pro LIPON Superzelle und 168 Atome für die LTO Superzelle) keine Konvergenz in einem angemessenen Zeitraum erzielt werden.

#### 4.2.4 Berücksichtigung von Dispersionswechselwirkungen

Innerhalb des LDA und GGA-Formalismus haben die XC-Funktionale gemein, dass diese nicht-lokalen, mittel- und langreichweitigen Wechselwirkungen wie etwa die van-der-Waals Wechselwirkung (vdW-WW) unterschätzen.<sup>[72]</sup> Eine Vielzahl dieser XC-Funktionale bildet nicht die genaue  $-\frac{C_6}{R^6}$ -Abhängigkeit der Dispersions-Wechselwirkung in Abhängigkeit des interatomaren/intermolekularen Abstandes  $R$  ab.<sup>[177,178]</sup> Zur detaillierten Beschreibung der vdW-WW bzw. im speziellen der Londonschen Dispersionswechselwirkung, gibt es drei unterschiedliche Lösungsansätze.<sup>[177]</sup> Der erste Ansatz basiert auf der **Teilchendichte** und kann in zwei Methoden untergliedert werden. Zum einen die van-der-Waals-Dichtefunktionale (vdW-DFs), wobei zusätzlich zum Austausch- und Korrelationsterm ein dritter Term, der sogenannte nicht-lokale Term, welcher die Dispersionsenergie beinhaltet, berücksichtigt wird,<sup>[177–179]</sup> siehe Unterpunkt a). Zum anderen auf eine hohe Parametrisierung der XC-Funktionale, die direkt die Dispersionsenergie

beinhalten, wie etwa XC-Funktionale der MOXX Familie.<sup>[177,180]</sup> Der zweite Ansatz basiert auf der  **$C_6$ -Abhängigkeit** und wird als DFT-D-Methode bezeichnet, siehe Unterpunkt b). Hier wird die Dispersionsenergie als Korrektur additiv auf die Gesamtenergie der Kohn-Sham (KS)-DFT addiert.<sup>[177,181–186]</sup> Ein dritter Ansatz basiert auf **effektiven Ein-Elektronen-Potentialen**, da Dispersion grundsätzlich ein Elektronenkorrelationseffekt darstellt. Von Lilienfeld *et al.* [siehe Ref. 187] zeigten als erste, dass das Konzept von effektiven Kern-zentrierten-Potentialen zur Beschreibung der Londonschen Dispersions-Wechselwirkungen geeignet ist.<sup>[177,187]</sup> Die vdW-DF-Methode [siehe Unterpunkt a)] sowie die DFT-D-Methoden [siehe Unterpunkt b)] werden nachfolgend detaillierter diskutiert, da diese im Rahmen dieser Arbeit Anwendung finden.

### a) auf Basis der Teilchendichte (vdW-DF-Methode)

Die vdW-DF-Methode ist eine nicht-empirische Möglichkeit, die Dispersionsenergie für ein willkürliches System ausschließlich auf Grundlage der Teilchendichte  $n(\mathbf{r})$  zu bestimmen. Hierbei wird der Austausch-Korrelations-Term  $E_{xc}\{n(\mathbf{r})\}$  um den nicht-lokalen Beitrag erweitert:<sup>[177–179]</sup>

$$E_{xc}^{\text{vdw-DF}}\{n(\mathbf{r})\} = E_x^{\text{LDA/GGA}}\{n(\mathbf{r})\} + E_c^{\text{LDA/GGA}}\{n(\mathbf{r})\} + E_c^{\text{NL}}\{n(\mathbf{r})\} \quad (4.18)$$

die Beschreibung ist innerhalb des LDA und des GGA-Formalismus möglich. Dabei beinhaltet der nicht-lokale Energiebeitrag  $E_c^{\text{NL}}\{n(\mathbf{r})\}$  die Dispersionsenergie des Systems und im Rahmen der vdW-DF-Methode ist  $E_c^{\text{NL}}\{n(\mathbf{r})\}$  gegeben durch:<sup>[177–179]</sup>

$$E_c^{\text{NL}}\{n(\mathbf{r})\} = \frac{1}{2} \int \int d^3r d^3r' n(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')n(\mathbf{r}') \quad (4.19)$$

mit den unterschiedlichen Elektronenpositionen  $\mathbf{r}$  und  $\mathbf{r}'$  sowie dem nicht-lokalen Korrelationskern  $\phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ . Die verschiedenen vdW-DFs unterscheiden sich ausschließlich in der Wahl des nicht-lokalen Korrelationskerns  $\phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ , welches auf der lokalen Annäherung der gemittelten Dipolpolarisierbarkeit bei einer Frequenz  $\omega$  basiert. Aus der Frequenz kann die gesamte Polarisierbarkeit  $\alpha(\omega)$  erhalten werden. Der langreichweitige Anteil der Dispersionsenergie kann aus  $\alpha(\omega)$  mittels der Casimir-Polder-Relation bei bekannten Frequenzen bestimmt werden.<sup>[177,188]</sup> Die Dispersions-Wechselwirkungen folgen direkt aus der Teilchendichte und die Ladungstransferabhängigkeit der Dispersion wird direkt berücksichtigt, was ein entscheidender Vorteil der vdW-DF-Methode darstellt.<sup>[177]</sup>

### b) auf Basis der $C_6$ -Abhängigkeit (DFT-D-Methode)

Die DFT-D-Methode basiert auf der Idee die Dispersionswechselwirkungen semiklassisch zu berücksichtigen und das resultierende Potential mit einem quantenchemischen Ansatz zu kombinieren. Im Detail wird die Dispersionsenergie  $E_{\text{disp}}$  auf die erhaltene Gesamtenergie aus dem selbstkonsistenten-Feld (SCF)-Zyklus addiert:<sup>[177]</sup>

$$E_{\text{DFT-D}} = E_{\text{KS}} + E_{\text{disp}} \quad (4.20)$$

In der Literatur werden unterschiedliche DFT-D-Methoden beschrieben. Dabei beruhen alle auf einer atompaarweisen Betrachtung der Dispersionsenergie  $E_{\text{disp}}$ . Die Dispersionsenergie  $E_{\text{disp}}$  die zwischen Atom A und B wirkt ist gegeben durch:<sup>[177]</sup>

$$E_{\text{disp}} = - \sum_{\text{AB}} \sum_{n=6,8,10,\dots} s_n \frac{C_n^{\text{AB}}}{R_{\text{AB}}^n} f_{\text{dämpf}}(R_{\text{AB}}) \quad (4.21)$$

Dabei wird über alle Atompaaire im System summiert.  $C_n^{AB}$  ist der Dispersionskoeffizient  $n$ -ter Ordnung für das Atompaar AB,  $R_{AB}$  ist der interatomare/intermolekulare Abstand zwischen den Atomen AB und  $s_n$  ist ein XC-Funktional abhängiger Skalierungsfaktor, welcher die Korrektur zum repulsiven Verhalten des XC-Funktional anpasst.<sup>[177,189]</sup> Außerdem wird eine Dämpfungsfunktion  $f_{\text{dämpf}}(R_{AB})$  verwendet, um Singularitäten für kleine  $R_{AB}$  und die Doppelberücksichtigung der Elektronenkorrelation im mittleren Abstandsbereich zu vermeiden. Für den Fall, dass Gleichung (4.21) ungedämpft wäre, geht für  $R_{AB} \rightarrow 0$  die Dispersionsenergie  $E_{\text{disp}} \rightarrow -\infty$  und damit ebenfalls die Gesamtenergie  $E_{\text{DFT-D}}$ , siehe Gl. (4.20). Eine Dämpfung für kleine  $R_{AB}$  ist daher unerlässlich, wobei unterschiedliche Dämpfungsfunktionen verwendet werden können. Die meisten DFT-D-Methoden wie etwa die D3-Methode der Grimme-Gruppe verwenden einen Ansatz welcher vorsieht, dass für  $R_{AB} \rightarrow 0$  die Dispersionsenergie  $E_{\text{disp}} \rightarrow 0$  konvergiert. Der Ansatz von Becke und Johnson hingegen sieht vor, dass für  $R_{AB} \rightarrow 0$  die Dispersionsenergie  $E_{\text{disp}}$  statt gegen Null gegen einen kleinen konstanten Wert konvergiert.

Eine bekannte Dispersionskorrektur ist die von der Grimme-Gruppe vorgeschlagene D3-Methode mit Becke-Johnson-Dämpfung (D3(BJ)), bzw. DFT-D3(BJ) in Kombination mit der DFT,<sup>[182,183]</sup> welche überwiegend im Rahmen dieser Arbeit verwendet wird.

Der Vorteil der DFT-D-Methode ist, dass diese sowohl für Moleküle als auch für Festkörper Anwendung findet und mit einer Vielzahl von (DFT)-Programmpaketen kompatibel ist.<sup>[177,190,191]</sup>

## 4.3 Anwendung der DFT auf Festkörper

### 4.3.1 Iteratives Lösen der Kohn-Sham-Gleichung

Für allgemeine quantenchemische Systeme wie etwa Festkörper wird zur Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen [siehe Gl. (4.12)] ein numerisch iteratives Verfahren angewendet. Dieses wird kontinuierlich wiederholt, bis eine Selbstkonsistenz erhalten und als selbstkonsistente-Feld (SCF)-Methode bezeichnet wird.<sup>[150]</sup> Der Ablauf ist wie folgt:<sup>[152,153]</sup>

1. Bestimmung einer Startteilchendichte  $\tilde{n}(\mathbf{r})$
2. Bestimmung des effektiven Einteilchenpotentials  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  [siehe Gl. (4.13)] ausgehend von der Startteilchendichte  $\tilde{n}(\mathbf{r})$
3. Bestimmung der Einteilchen-Wellenfunktionen  $\psi_i(\mathbf{r})$  mittels der Kohn-Sham-Gleichungen [siehe Gl. (4.12)] unter Berücksichtigung des effektiven Einteilchenpotentials  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$
4. Bestimmung der Teilchendichte  $n(\mathbf{r})$  anhand der Einteilchen-Wellenfunktionen  $\psi_i(\mathbf{r})$ , siehe Gl. (4.10)
5. Vergleich der Startteilchendichte  $\tilde{n}(\mathbf{r})$  mit der Teilchendichte  $n(\mathbf{r})$ : sofern das Konvergenzkriterium nicht erfüllt ist, wird  $\tilde{n}(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})$  gesetzt und bei Punkt 2 wieder gestartet

Der Vorgang wird kontinuierlich wiederholt, sofern die Teilchendichten  $n(\mathbf{r})$  und  $\tilde{n}(\mathbf{r})$  (bzw.  $n - 1$ -te) nicht übereinstimmen (Punkt 5). Sobald das Konvergenzkriterium erreicht ist, ist die Lösung selbstkonsistent und die erhaltene Teilchendichte entspricht der Grundzustandsteilchendichte  $n_0(\mathbf{r})$  und kann zur Berechnung der Gesamtzustandsenergie, welche auch als Gesamtenergie (engl. *total energy*) bezeichnet wird und der Kraft [siehe Abschnitt 4.3.3] verwendet werden.<sup>[152,153]</sup>



### 4.3.2 Pseudopotential-Formalismus, ebene Wellen-Ansatz und Integrationsmethode in der Brillouin Zone

#### a) Der Pseudopotential-Formalismus

Die Elektronen-Kern-Wechselwirkung führt zu erheblichen rechnerischen Schwierigkeiten der Ein-Elektronen SGL bzw. der Kohn-Sham Gleichungen. Grund hierfür ist, dass die kinetische Energie der kernnahen Elektronen groß ist, was zu einer gesteigerten Oszillation der Wellenfunktionen führt, für deren numerische Lösung dann ein engmaschiges Gitter [siehe Unterpunkt c)] zur detaillierten Beschreibung benötigt wird. Eine große kinetische Energie hingegen führt dazu, dass die Änderung der Umgebung ausschließlich einen geringen Einfluss auf die Form der Wellenfunktionen nimmt. Im kernnahen Bereich ist daher ein minimaler Basissatz für die Beschreibung der Wellenfunktionen ausreichend. Im kernfernen Bereich dagegen (also im Überlappungsbereich der Valenzelektronen (VEs) und damit im Bereich der chemischen Bindung) ist die kinetische Energie der VEs gering und die Wellenfunktionen glatt. Damit sind die Wellenfunktionen flexibel und können schnell auf Veränderungen in der Umgebung reagieren. Daher wird zur Beschreibung der Wellenfunktionen im Bereich der VEs (nahezu) ein maximaler Basissatz benötigt. Die Grundidee des Pseudopotential-Konzeptes ist ein Problem durch ein vereinfachter Problem zu ersetzen.<sup>[153,159]</sup> Hierzu wird das Kern-Potential durch ein Pseudopotential und die dazugehörigen Wellenfunktionen durch geglättete pseudo Wellenfunktionen<sup>6</sup> ersetzt.<sup>[159]</sup> Im Detail werden im Pseudopotential-Formalismus die VEs und Atomkerne durch pseudo VEs und pseudo Atomkerne ersetzt.<sup>[153]</sup> Auf die pseudo VEs wirkt im VE-Bereich (außerhalb eines gewählten Kernradius) das exakte Potential, aber im kernnahen Bereich ein deutlich schwächeres. Damit werden Oszillationen der Wellenfunktionen vermieden, aber im kernnahen Bereich gehen die Informationen über die Teilchendichte verloren. Das schwächere Potential im kernnahen Bereich führt zu einer deutlich einfacheren Lösung der SGL, weil die Wellenfunktionen durch einen kleineren Basissatz repräsentiert werden könnten, siehe Unterpunkt b).<sup>[159]</sup> Die Rechtfertigung für den Pseudopotential-Formalismus liegt darin, dass die kernnahen Elektronen, im Vergleich zu den VE, kaum zur chemischen Bindung beitragen.<sup>[153]</sup>

Ein oft verwendeter Pseudopotential-Formalismus, welcher ebenfalls in dieser Arbeit verwendet wird, ist die *projector augmented wave* (PAW)-Methode, bei welcher der Pseudopotential-Formalismus mit dem ebene Wellen-Ansatz [siehe Unterpunkt b)] kombiniert wird.<sup>[192]</sup> Die PAW-Methode überführt die schnell oszillierenden Wellenfunktionen hin zu geglätteten pseudo Wellenfunktionen, aus denen dann die Teilchendichte  $n(\mathbf{r})$  bestimmt werden kann, welche sich aus drei Beiträgen zusammensetzt:<sup>[192]</sup>

$$n(\mathbf{r}) = \tilde{n}(\mathbf{r}) + n^1(\mathbf{r}) - n^2(\mathbf{r}) \quad (4.22)$$

Der erste Beitrag  $[\tilde{n}(\mathbf{r})]$  beschreibt den ebenen Wellen Anteil und ist analog zu Gleichung (4.10). Der zweite  $[n^1(\mathbf{r})]$  und dritte  $[n^2(\mathbf{r})]$  Beitrag beschreiben den Einzentren-Anteil, welcher aus der Beschreibung der Atomkerne herrührt; für eine detailliertere Beschreibung sei an dieser Stelle auf die Arbeit von Blöchl verwiesen, siehe Referenz 192.

<sup>6</sup> Die verwendeten pseudo Wellenfunktionen repräsentieren den Grundzustand und bilden die Wellenfunktionen der VE außerhalb des Kerneinflussbereiches ab.<sup>[159]</sup>

## b) Der ebene Wellen-Ansatz

Zur Lösung der Kohn-Sham Gleichungen [siehe Gl. (4.12)] wird eine Basis benötigt. Vor allem im Kontext des Pseudopotential-Formalismus (etwa bei der PAW-Methode) wird der ebene Wellen-Ansatz (eng. *plane wave*) häufig für periodische (Festkörper) Systeme verwendet. Aufgrund der formalen Äquivalenz zur Fourier-Reihe eignen sich ebene Wellen hervorragend als Basisfunktionen zur Entwicklung von geglätteten pseudo Wellenfunktionen. Ebene Wellen sind einfach und effizient im Hinblick auf schnelle Fourier-Transformation (engl. *fast Fourier transform*) und bilden zudem eine vollständige Basis, deren Genauigkeit über einen einzigen Parameter gesteuert wird [siehe Gl. (4.25)]. Außerdem können die auf die Kerne wirkenden Kräfte<sup>7</sup> direkt mittels Hellmann-Feynman Theorem bestimmt werden, siehe Abschnitt 4.3.3. Die ebenen Wellen sind untereinander orthogonal sowie unabhängig von der Kernposition und weisen keinen Basissatz-Superpositionsfehler auf. Der Nachteil von ebenen Wellen, analog etwa zu Gauß'schen-Orbitalen (engl. *Gaussian-type orbitals* (GTO)) oder zu Slater-Funktionen (engl. *Slater-type orbitals* (STO)), ist die Abhängigkeit der Konvergenz von der Basissatzgröße.<sup>[153,193]</sup>

Die Einteilchen-Wellenfunktionen  $\psi_n(\mathbf{r})$ <sup>8</sup> der Kohn-Sham-Gleichungen [siehe Gl. (4.12)] können durch einen Satz ebener Wellen dargestellt werden, siehe Gl. (4.23). Aus dem Bloch-Theorem<sup>9</sup> folgt, dass jede Einteilchen-Wellenfunktionen  $\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ <sup>8</sup> aus zwei Beiträgen zusammengesetzt ist, dem gitterperiodischen Beitrag [ $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ ] und dem Phasenfaktor [ $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ ]:<sup>[159,193,195]</sup>

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \cdot \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \quad (4.23)$$

durch Einsetzen von  $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}} \cdot \exp(i\mathbf{G}\mathbf{r})$  in Gleichung (4.23) folgt dann für  $\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ :

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}} \cdot \exp(i[\mathbf{k} + \mathbf{G}]\mathbf{r}) \quad (4.24a)$$

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \sum_{\mathbf{G}} c_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}} \cdot \underbrace{\exp(i\mathbf{G}\mathbf{r})}_{\phi_{n,\mathbf{G}}(\mathbf{r})} \quad (4.24b)$$

mit den reziproken Gittervektoren  $\mathbf{G}$ , den Wellenvektoren  $\mathbf{k}$  in der ersten Brillouin-Zone (BZ), einer Basisfunktion der ebenen Wellen  $\phi_{n,\mathbf{G}}(\mathbf{r})$  und  $c_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}}$  dem Ausdehnungskoeffizienten der Wellenfunktion in der Basis orthonormaler ebener Wellen (Fourier-Koeffizienten).

Die unendliche Summe ( $\sum_{\mathbf{G}}$ ) in Gleichung (4.24) wird in der Praxis abgebrochen. Dadurch werden im Basissatz ausschließlich ebene Wellen berücksichtigt, deren kinetische Energie kleiner als ein bestimmter Energiewert sind (der sogenannten *cutoff* Energie  $E_{\text{cut}}$ ):<sup>[193,195,196]</sup>

$$E_{\text{cut}} = \frac{\hbar^2}{2m_e} G_{\text{max}}^2 \quad (4.25)$$

mit  $G_{\text{max}} = |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2$ . Die *cutoff* Energie  $E_{\text{cut}}$  ist dabei der zentrale Parameter und definiert die Genauigkeit einer DFT Rechnung. Im Rahmen dieser Arbeit wird der ebene Wellen-Ansatz als Basissatz in Kombination mit der PAW-Methode verwendet und die *cutoff* Energie  $E_{\text{cut}}$  bildet das zentrale Kriterium zur Beschreibung der elektronischen Wellenfunktion.

<sup>7</sup> Ein deutlicher Vorteil von ebenen Wellen ist, dass im Vergleich zu anderen Basissätzen, keine Pulay-Kräfte auftreten, welche als Folge der Abhängigkeit eines Basissatzes von der Kernposition auftreten.<sup>[153,193]</sup>

<sup>8</sup> Anstelle des Laufindex  $i$  wird hier der Laufindex  $n$  verwendet, um nachfolgend eine Verwechslung mit der imaginären Einheit  $i$  zu vermeiden.

<sup>9</sup> Das Bloch-Theorem besagt, dass die Wellenfunktion eines Elektrons in einem periodischen Potential  $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R})$  als Produkt einer Funktion mit der gleichen Periodizität ( $\mathbf{R}$ ) wie das Potential und einem (imaginären) Phasenfaktor, welcher aus der Translationssymmetrie folgt, dargestellt werden kann.<sup>[193,194]</sup>



### c) Integrationsmethode in der Brillouin Zone (BZ)

Zur Bestimmung der Eigenschaften wie etwa der Gesamtzustandsenergie, der Kraft oder der Bandstruktur eines periodischen Festkörpers wird nun über die erste BZ integriert. Diese repräsentiert dabei die primitive Wigner-Seitz-Zelle des reziproken Gitters (die kleinst-mögliche Zelle bzw. Polyeder im reziproken Raum). Die Struktur des Festkörpers wiederholt sich periodisch nach der ersten BZ, sodass ihre Betrachtung ausreichend zur Evaluierung der Eigenschaften des Festkörpers ist. Einsetzen von Gleichung (4.24) in die Kohn-Sham Gleichungen [siehe Gl. (4.12)] führt zu einer Abhängigkeit der Eigenzustände (wie etwa dem Eigenwert  $\epsilon_n(\mathbf{k})^8$ ) des Wellenvektors  $\mathbf{k}$ . Damit sind alle möglichen Eigenzustände durch den Wellenvektor  $\mathbf{k}$  innerhalb einer primitiven Wigner-Seitz-Zelle, der ersten BZ, definiert und daher wird nun über alle  $\mathbf{k}$ 's innerhalb der ersten BZ integriert.<sup>[153]</sup> In der Praxis wird anstelle der Integration über die gesamte erste BZ ein Gitternetz mit einer begrenzten Anzahl von  $k$ -Punkten verwendet. Dies reduziert den rechnerischen Aufwand erheblich und ist gerechtfertigt, sofern ausschließlich eine minimale Variation der Einteilchen-Wellenfunktionen in Bezug auf  $\mathbf{k}$  auftritt. Die Kohn-Sham Gleichungen werden dann nur für die begrenzte Anzahl von  $k$ -Punkten gelöst und die Eigenschaften des Festkörpers wie etwa die Teilchendichte oder die Gesamtenergie werden durch die Summe aller  $k$ -Punkte innerhalb der ersten BZ erhalten.<sup>[153,197]</sup> Für die Teilchendichte  $n(\mathbf{r})$  folgt:<sup>[153]</sup>

$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{N_k} \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (4.26)$$

mit  $N_k$  der maximalen  $k$ -Punktzahl und der von  $\mathbf{k}$  abhängigen Teilchendichte  $n_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ .

Im Laufe der letzten Jahrzehnte wurden hierfür unterschiedliche Methoden entwickelt und eine häufig verwendete ist die von Monkhorst und Pack,<sup>[197]</sup> die in dieser Arbeit verwendet wird. Dabei liefert die Monkhorst-Pack-Methode eine gleichmäßige Punktmenge.<sup>[153,197]</sup> Für eine detaillierte Ausführung sei auf die Arbeit von Monkhorst und Pack verwiesen, siehe Referenz 197.

#### 4.3.3 Hellmann–Feynman-Theorem - Beschreibung von Kräften

Eine weitere elementare Größe im Rahmen der DFT sind die Kräfte, welche etwa benötigt werden, um im Kontext einer Strukturoptimierung die Kernpositionen oder Gitterparameter zu berechnen [siehe Abschnitt 4.3.4], oder um die Bewegung der Kerne im Rahmen einer MD-Simulation [siehe Abschnitt 4.6] zu bestimmen. Die auf einen Kern wirkende Kraft  $\mathbf{F}_k$  wird erhalten aus der negativen Ableitung der Energie  $E$  nach der Kernposition  $\mathbf{R}_k$ .<sup>[153,193]</sup>

$$\mathbf{F}_k = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_k} \quad (4.27)$$

Das Kraft-Theorem bzw. Hellmann–Feynman-Theorem<sup>10</sup> besagt, dass die Kraft  $\mathbf{F}_k$  ausschließlich von der Teilchendichte  $n(\mathbf{r})$  und dem Kern-Kern-Potential  $V_{\text{KK}}(\mathbf{R})$  abhängt:<sup>[153,193,198]</sup>

$$\mathbf{F}_k = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_k} = -\int d^3r n(\mathbf{r}) \frac{\partial V_{\text{ext}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_k} - \frac{\partial V_{\text{KK}}(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_k} \quad (4.28)$$

Gleichung (4.28) gilt nur dann, wenn sich die Energie bezüglich der Teilchendichte im Variationsminimum befindet, d.h. nur wenn die Grundzustandsteilchendichte  $n_0(\mathbf{r})$  bekannt ist.<sup>[153]</sup>

<sup>10</sup> Allgemein besagt das Hellmann–Feynman-Theorem, dass es einen Bezug zu jedem Parameter  $\lambda$  des zeitunabhängigen (elektronischen) Hamiltonoperators und den Eigenwerten  $\epsilon_i(\lambda)$  gibt:  $\frac{\partial \epsilon_i(\lambda)}{\partial \lambda} = \langle \psi_i | \frac{\partial \mathcal{H}_{\text{el}}}{\partial \lambda} | \psi_i \rangle$ . Für den Fall das  $\lambda = \mathbf{R}_k$  ist, folgt die spezielle Darstellung des Hellmann–Feynman-Theorem aus Gleichung (4.28).<sup>[153,193,198]</sup>

### 4.3.4 Strukturoptimierung

Die Optimierung von geometrischen Strukturen steht bei einer Vielzahl von DFT-Untersuchungen zunächst im Vordergrund. Die Gleichgewichtsstruktur bildet die Grundlage zur Betrachtung etwa der Gesamtenergie bzw. den davon abgeleiteten Bildungsenergien oder Reaktionsenergien sowie der Bandstrukturen und der Zustandsdichten oder weiterer Eigenschaften wie dem Elastizitätsmodul und dem Seebeck-Koeffizienten. Die Gleichgewichtsstruktur kann durch eine Strukturoptimierung erhalten werden, indem Spannungen und destruktive Wechselwirkungen durch nicht ideale Atompositionen der Ausgangsstruktur abgebaut werden. Gleiches gilt für Defektstrukturen, welche z.B. durch das Einbringen einer/mehrerer Leerstelle/n oder Zwischengitter-Ion/en in eine ungestörte, ideale Struktur, erzeugt werden. Die Atome in direkter Nachbarschaft zu der Störstelle relaxieren, um der durch die Störstelle hervorgerufenen strukturelle Spannung entgegenzuwirken. Bei einer Strukturoptimierung wird ausgehend von der Anfangsstruktur (den Kernpositionen) und der (Test)-Teilchendichte  $n(\mathbf{r})$  das effektive Potential  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  bestimmt und die Kohn-Sham-Gleichungen gelöst, bis eine selbstkonsistente Lösung erhalten wird, siehe Abschnitt 4.3.1. Im Anschluss wird die Gesamtenergie sowie die wirkenden Kräfte mittels Hellmann–Feynman-Theorem bestimmt, siehe Abschnitt 4.3.3. Mit Hilfe der Kräfte werden die Kernpositionen angepasst, um eine neue (verbesserte) Struktur, mit verringerter Spannung, zu generieren. Dieser Vorgang wird kontinuierlich wiederholt, bis die wirkenden Kräfte auf die Kerne kleiner als ein ausgewähltes Konvergenzkriterium sind. Daher wird dieser Vorgang auch als ionische Relaxationsschleife bezeichnet.

Für die ionische Relaxationsschleife wurden verschiedene numerische iterative Lösungsverfahren entwickelt, um eine Struktur in ein lokales Minimum zu überführen. Zwei verbreitete Algorithmen sind in diesem Kontext der Quasi-Newton (qN)-Algorithmus, welcher eine eigene Klasse darstellt, und der konjugierte Gradient (GC)-Algorithmus.<sup>[199]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit fand überwiegend der GC-Algorithmus Verwendung.

## 4.4 Bildungsenergie von Li-Leerstellen und Li-Zwischengittern

Eine Vielzahl von Materialeigenschaften ist auf Defekte und Verunreinigungen zurückzuführen. Um diese Eigenschaften wie etwa die Diffusion von Li-Leerstellen und Li-Zwischengitter-Ionen detailliert verstehen zu können, ist ein fundiertes Verständnis der Bildung solcher Defekte essentiell. Ausgehend von der Kröger-Vink-Notation<sup>[200,201]</sup> berechnet sich die Bildungsenergie für eine Störstelle  $M_S^C$  z.B. für eine Li-Leerstelle oder ein Li-Zwischengitter-Ion wie folgt:<sup>[202–204]</sup>

$$E_{\text{form}} [M_S^C] = E_{\text{ges}} [M_S^C] - E_{\text{ges}} [M_M^C] - \sum_i n_i \mu_i + q(E_F + E_{\text{VBM}}) + E_{\text{korrr}} \quad (4.29)$$

hierbei ist  $E_{\text{ges}} [M_M^C]$  die Gesamtenergie des idealen, defektfreien bzw. ungestörten Systems,  $E_{\text{ges}} [M_S^C]$  die Gesamtenergie des Systems mit Störstelle  $M_S^C$ ,  $\mu_i$  das chemische Potential der Atomsorte, welche eingebracht oder entfernt wurde und  $n_i$  die Anzahl der eingebrachten oder entnommenen Atome<sup>11</sup>. Der  $q(E_F + E_{\text{VBM}})$  Term in Gleichung (4.29) entfällt bei ungeladenen/neutralen Störstellen und ist ausschließlich bei geladenen Störstellen relevant, wobei  $q$  die Ladung der Störstelle angibt. Für geladene Störstellen hängt die Bildungsenergie linear vom

<sup>11</sup> Hierbei ist  $n_i > 0$  wenn Atome eingebracht und  $n_i < 0$  wenn Atome entnommen wurden.<sup>[202]</sup>

chemischen Potential der Elektronen, welches etwa durch die Fermi-Energie  $E_F$  beschrieben werden kann<sup>[202]</sup> und dem Valenzband Maximum  $E_{VBM}$  ab.<sup>[202-204]</sup> Der letzte Term ( $E_{\text{korr}}$ ) ist ein Korrekturterm, der etwa die elastischen und/oder elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen benachbarten Superzellen berücksichtigt.<sup>[202-204]</sup> Das chemische Potential  $\mu_{\text{Li}}$  in Gleichung (4.29) entspricht dabei der Energie des Reservoirs mit dem die Atome ausgetauscht werden. In erster Näherung entspricht dies der Bildungsenergie der eingebrachten/entnommenen Atomsorte:<sup>[202, 205]</sup>

$$\mu_i \leq E_{\text{ges}}[\text{Metall}]/N \quad (4.30)$$

wobei  $E_{\text{ges}}[\text{Metall}]$  die Gesamtenergie der Atomsorte in ihrer natürlichen Form ist und  $N$  die Anzahl der Atome innerhalb der Einheitszelle. Im Rahmen dieser Arbeit wird ausschließlich die Bildung von Li-Leerstellen und Li-Zwischengitter-Ionen berücksichtigt, wofür eine kubisch flächenzentrierte Lithium-Einheitszelle mit  $N = 2$  und der Raumgruppe  $Im\bar{3}m/\#229$  verwendet wird. Gleichung (4.30) stellt die obere Schranke für das chemische Potential dar.<sup>[205]</sup> Anstelle des chemischen Potentials aus Gleichung (4.30) kann dieses ebenfalls auf Basis der Kohäsionsenergie  $E_{\text{Koh}}$  abgeschätzt werden.<sup>[203]</sup>

Bei der Berechnung der Bildungsenergie mittels Gleichung (4.29) wird angenommen, dass ausschließlich eine Störstellen-Art wie etwa eine Li-Leerstelle oder ein Li-Zwischengitter-Ion, im System vorhanden ist. Andererseits kann ein reguläres (Li)-Atom von einem regulären (Lithium)-Gitterplatz auf ein Zwischengitterplatz diffundieren und erzeugt dabei sowohl eine (Li)-Leerstelle als auch ein (Li)-Zwischengitter-Ion. Diese Kombination wird als Frenkel-Paar bezeichnet. In der Literatur wird zwischen zwei verschiedenen Frenkel-Paaren unterschieden. Erstens, die gebundenen Frenkel-Paare, bei denen die (Li)-Leerstelle und das (Li)-Zwischengitter-Ion in der selben (Super)-Zelle vorhanden sind und somit die (Li)-Leerstellen-(Li)-Zwischengitter-Ion Wechselwirkung beschreiben. Zweitens, die isolierten Frenkel-Paare, bei denen die (Li)-Leerstelle und das (Li)-Zwischengitter-Ion maximal voneinander entfernt sind. Hierfür werden die (Li)-Leerstelle und das (Li)-Zwischengitter-Ion in getrennten (Super)-Zellen betrachtet. Die Bildungsenergie von gebundenen  $E_{\text{FP}}^{\text{b}}$  [siehe Gl. (4.31a)] und isolierten  $E_{\text{FP}}^{\text{i}}$  [siehe Gl. (4.31b)] Frenkel-Paaren wird oft als gebundene/isolierte Frenkel-Paar Energie bezeichnet.<sup>[206, 207]</sup>

$$E_{\text{FP}}^{\text{b}} = E_{\text{ges}} [V_M^C + M_I^C] - E_{\text{ges}} [M_M^C] \quad (4.31a)$$

$$E_{\text{FP}}^{\text{i}} = E_{\text{ges}} [V_M^C] + E_{\text{ges}} [M_I^C] - 2 \cdot E_{\text{ges}} [M_M^C] \quad (4.31b)$$

wobei  $E_{\text{ges}} [V_M^C]$  und  $E_{\text{ges}} [M_I^C]$  jeweils die Gesamtenergie des Systems mit (Li)-Leerstelle/(Li)-Zwischengitter-Ion und  $E_{\text{ges}} [V_M^C + M_I^C]$  die Gesamtenergie des Frenkel-Paar Systems in einer (Super)-Zelle ist. Im Rahmen dieser Arbeit wird sowohl die Bildung von einzelnen Li-Leerstellen und Li-Zwischengitter-Ionen als auch von gebundenen und isolierten Frenkel-Paaren untersucht.

## 4.5 Diffusion mittels *nudged elastic band* (NEB)-Methode

Die Diffusion von (Li)-Leerstellen, (Li)-Zwischengitter-Ionen in Festkörpern oder etwa die von Atomen oder Moleküle auf Oberflächen wird häufig durch die *nudged elastic band* (NEB)-Methode untersucht. Der NEB-Methode zugrunde liegend ist die Theorie des Übergangszustandes (TST) zur Beschreibung der Reaktionskinetik, welche auf einem statistischen Ansatz basiert,

der neben der BOA auf zwei wesentlichen Annahmen beruht: i) die Geschwindigkeit eines solchen Übergangsprozesses ist langsam genug, dass sich eine Boltzmann-Verteilung einstellt. ii) die Reaktionstrajektorie vom Anfangs- zum Endzustand, welche die PES überquert, ist einmalig.<sup>[47,208,209]</sup> Die Suche nach dem (optimalen) Übergangszustand ist gleichbedeutend mit der Suche nach dem günstigsten Sattelpunkt entlang der PES. Der Pfad mit der größten statistischen Gewichtung ist der minimale Energiepfad (MEP) und die Kraft, welche auf die Kerne wirkt, zeigt immer auf diesen Pfad. Dabei entspricht das (globale) Maximum des MEP einem Sattelpunkt erster Ordnung auf der PES. Ebenfalls sind mehrere Maxima bezüglich des Reaktionspfades möglich.<sup>[47,49]</sup> In diesem Kontext ist die NEB eine effiziente Methode, um den MEP zwischen einem gegebenen Anfangs- und Endzustand zu beschreiben. Es handelt sich bei der NEB um eine *chain-of-states*-Methode, bei der der MEP/Reaktionsweg anhand einer gewissen Anzahl von Bildern  $i$  beschrieben wird, die durch Federkräfte miteinander gekoppelt sind. Dies bewirkt, dass der Abstand zwischen den jeweiligen Bildern konstant bleibt, aber auch eine elastische Relaxation der Bilder an den eigentlichen MEP ermöglicht und deshalb oftmals von einem elastischem Band gesprochen wird.<sup>[47,49]</sup>

Ausgangspunkt einer NEB bilden die Strukturen des Anfangs- und Endzustandes die ein lokales Minimum darstellen. Anschließend wird zwischen diesen Zuständen eine Anzahl von Bildern  $i$  (linear) interpoliert. Die Kraft  $\mathbf{F}_i^{\text{NEB}}$ , die auf das  $i$ -te Bild wirkt, wird minimiert, sodass (bei einer Konvergenz) der interpolierte Pfad dem MEP entspricht. Die Kraft  $\mathbf{F}_i^{\text{NEB}}$ , die auf das  $i$ -te Bild wirkt, setzt sich aus der Federkraft  $F_i^{\parallel}$  und einer senkrecht zum Band stehenden Potentialkraft  $\nabla E(\mathbf{R}_i)^{\perp}$  zusammen und ist gegeben durch:<sup>[47]</sup>

$$\mathbf{F}_i^{\text{NEB}} = \underbrace{k(|\mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_i| - |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i+1}|)}_{F_i^{\parallel}} \cdot \hat{\tau}_i - \underbrace{\nabla E(\mathbf{R}_i) + \nabla E(\mathbf{R}_i)}_{\nabla E(\mathbf{R}_i)^{\perp}} \cdot \hat{\tau}_i \quad (4.32a)$$

$$F_i^{\text{NEB}} = F_i^{\parallel} - \nabla E(\mathbf{R}_i)^{\perp} \quad (4.32b)$$

wobei  $\mathbf{R}_i$  die Position des  $i$ -ten Bildes ist und  $\hat{\tau}_i$  die normalisierte Tangente zum  $i$ -ten Bild, welche gegeben ist durch  $\hat{\tau}_i = \frac{\mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_{i-1}}{|\mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_{i-1}|}$ . Dabei zeigt die Federkraft  $F_i^{\parallel}$  parallel zum elastischen Band bzw. parallel zur normalisierten Tangente  $\hat{\tau}_i$  und nimmt damit keinen Einfluss auf die Relaxation des MEP. Für die Relaxation des elastischen Bandes auf den MEP ist ausschließlich die senkrecht zu  $\hat{\tau}_i$  stehende Potentialkraft  $\nabla E(\mathbf{R}_i)^{\perp}$  verantwortlich.<sup>[47-49]</sup> Eine Konvergenz der NEB wird nur dann erhalten, wenn der Beitrag zur Potentialkraft gegen null geht und somit der Gradient der potentiellen Energie am Punkt  $\mathbf{R}_i$  verschwindet ( $F_i^{\perp} = \nabla E(\mathbf{R}_i)^{\perp} = 0$ ).<sup>[210]</sup> Die anschließende Bestimmung des vollständigen energetischen Verlaufes des MEP wird mit einem kubischen Spline<sup>12</sup> bestimmt. Dafür wird der Sattelpunkt des MEP aus dem kubischen Spline entnommen. Dies hat zur Folge, dass die maximale Energie des MEP von der Kraft der benachbarten Bilder abhängt. Anstelle der NEB-Methode wird daher oft die *climbing image nudged elastic band* (cNEB)-Methode verwendet, welche eine geringfügige Modifikation der herkömmlichen NEB darstellt. Der Vorteil liegt darin, dass das Maximum des MEP bzw. der Sattelpunkt direkt dem energetisch höchsten Bild entspricht und die Form des MEP erhalten

<sup>12</sup> Der hierfür verwendete kubische Spline hat dabei folgende Form:<sup>[48]</sup>

$$E_i(x) = \left( \frac{2E_{i+1} - E_i}{r^3} - \frac{F_i + F_{i+1}}{r^2} \right) \cdot x^3 + \left( \frac{3E_{i+1} - E_i}{r^3} + \frac{2F_i + F_{i+1}}{r^2} \right) \cdot x^2 - F_i \cdot x + E_i$$

mit der Position  $x$  entlang der Reaktionskoordinate, dem Abstand  $r$  zwischen dem  $i$ - und dem  $i + 1$ -ten Bild sowie der Energie und der parallel wirkenden Kraft  $E_i$ ,  $F_i$  als auch  $E_{i+1}$ ,  $F_{i+1}$  des  $i$ - bzw. des  $i + 1$ -ten Bildes.

bleibt. Das energetisch höchste Bild wird nach einigen Iterationen identifiziert und von den wirkenden Federkräften entlang des MEP entkoppelt. Die wahren invertierten Kräfte  $\mathbf{F}_{i,\max}^{\text{NEB}}$  entlang der Tangente wirken nun auf dieses Bild und daher wird die Energie dieses Bildes entlang des MEP maximiert und entlang aller anderen Richtungen minimiert. Nach der Konvergenz der cNEB entspricht die Energie dieses Bildes daher direkt dem Sattelpunkt und damit dem Maximum. Die wahren invertierten Kräfte  $\mathbf{F}_{i,\max}^{\text{NEB}}$  die auf dieses Bild wirken sind gegeben durch:<sup>[47]</sup>

$$\mathbf{F}_{i,\max}^{\text{NEB}} = -\nabla E(\mathbf{R}_{i,\max}) + 2\nabla E(\mathbf{R}_{i,\max}) \cdot \hat{\tau}_{i,\max} \hat{\tau}_{i,\max} \quad (4.33)$$

Für alle  $i$ -ten Bilder außer desjenigen mit maximaler Energie wirken die Kräfte aus Gleichung (4.32). Im Anschluss wird auch bei der cNEB der vollständige energetische Verlauf des MEP durch einen kubischen Spline beschrieben, der jedoch nicht zur Bestimmung des Sattelpunktes verwendet wird. Aus den so erhaltenen energetischen Verläufen wird etwa im Rahmen dieser Arbeit die Diffusionsbarriere/Aktivierungsenergie der Li-Leerstellen und die Li-Zwischengitter-Ionen Diffusion berechnet, welche dabei der Differenz zwischen dem Sattelpunkt und dem Anfangs- bzw. Endzustand entspricht. Je nachdem ob Anfangs- bzw. Endzustand energetisch äquivalent oder unterschiedlich sind, wird entweder eine Diffusionsbarriere für die Diffusion von Anfangszustand  $\rightleftharpoons$  Endzustand oder eine Diffusionsbarriere für Anfangszustand  $\rightarrow$  Endzustand und eine für Anfangszustand  $\leftarrow$  Endzustand erhalten.

## 4.6 Diffusion mittels *first principles* Molekulardynamik (FPMD)-Simulation

Eine weitere Möglichkeit zur Beschreibung der Diffusion etwa von Li-Leerstellen und Li-Zwischengitter-Ionen oder auf Oberflächen, ist die Berücksichtigung der zeitlichen Entwicklung eines Systems. Eine Methode die zeitliche Entwicklung eines Vielteilchensystems zu berücksichtigen ist die Molekulardynamik (MD). Dabei wird die Bewegung der Kerne durch die klassische Bewegungsgleichung beschrieben. In dem Zusammenhang wird ein quantenchemisches Problem mittels klassischer Mechanik gelöst. Mit MD-Simulationen können eine Vielzahl von thermodynamischen Gleichgewichtseigenschaften, Spektren oder Transporteigenschaften eines Vielteilchen-Systems bestimmt werden,<sup>[144,148,211]</sup> ausgehend von der Newtonschen Bewegungsgleichung:

$$\mathbf{F}_i = m_i \mathbf{a}_i = -\nabla_i V(\mathbf{R}) \quad (4.34)$$

mit der auf den  $i$ -ten Kern wirkenden Kraft  $\mathbf{F}_i$ , der Beschleunigung des  $i$ -ten Kerns  $\mathbf{a}_i$  und der potentiellen Energie des Systems  $V(\mathbf{R})$ . Durch Integration von Gleichung (4.34) können Informationen des mikroskopischen Zustandes, z.B. der Kernposition, der Geschwindigkeit oder der kinetischen und potentiellen Energie, erhalten werden. Unter anderem werden die Kernpositionen und die Energien in eine Trajektorie geschrieben, in der diese Informationen für jeden berechneten Zeitpunkt der MD-Simulation stehen. Mit den so erhaltenen mikroskopischen Informationen können makroskopische Observablen wie z.B. der Druck, die Energie, die Wärmekapazität, der Spannungstensor etc. mittels der statistischen Mechanik/Physik berechnet werden [siehe Abschnitt 4.6.1], wozu die Integration der Newtonschen Bewegungsgleichung notwendig ist.<sup>[148]</sup> Hierfür wurden in der Vergangenheit eine Vielzahl von Algorithmen entwickelt wie z.B. der Verlet<sup>[212,213]</sup> bzw. der Geschwindigkeit-Verlet Algorithmus<sup>[214]</sup> oder das Leapfrog-Verfahren.<sup>[144]</sup> Aus Gleichung (4.34) folgt, dass die Beschreibung des mikroskopischen Zustandes auf Basis der

klassischen Mechanik nur erfolgen kann, wenn die potentielle Energie  $V(\mathbf{R})$  bekannt ist.<sup>[148]</sup> Die bekanntesten Methoden zur Bestimmung der potentielle Energie  $V(\mathbf{R})$  sind zum einen die Kraftfeld-Methode, welche hoch parametrisiert ist, wodurch effizient große Systeme (mehrere tausend bis hunderttausend Atome) beschrieben werden können und zum anderen die *first principles* Molekulardynamik (FPMD)-Methode, welche auch als *ab initio* Molekulardynamik (AIMD) bezeichnet wird. Der wesentliche Vorteil der FPMD liegt in der Genauigkeit der Berechnung von elektronischen Strukturen sowie der Kräfte. Hinzu kommt, dass nahezu jedes System, welches mittels *first principles* Methoden zugänglich ist, auch mittels FPMD beschrieben werden kann, sofern kleine Zeitskalen (von einigen ps) betrachtet werden. Dies ist ein wesentlicher Vorteil gegenüber den Kraftfeld-Methoden, bei denen das Kraftfeld im Vorfeld bekannt sein muss, führt aber zur Begrenzung der Systemgröße,<sup>[148]</sup> weshalb je nach Aufgabenstellung zwischen beiden Methoden abgewogen wird. Im Rahmen dieser Arbeit wird ausschließlich die FPMD-Methode angewendet und detailliert in Abschnitt 4.6.2 beschrieben.

#### 4.6.1 Statistische Physik, $NVT$ -Ensemble und Ergodentheorem

Zum Erhalt makroskopischer Eigenschaften aus den mikroskopischen Informationen durch MD-Simulationen wird die statistische Physik benötigt, welche auf dem Gibbsschen Ensemble Konzept basiert und besagt, dass eine Vielzahl von mikroskopischen Zuständen eines ausgedehnten Systems zu den gleichen makroskopischen Eigenschaften führt. Dies impliziert, dass eine genaue Kenntnis der exakten Bewegung jedes einzelnen Teilchens im System nicht erforderlich ist, um die Eigenschaften des Systems zu kennen. Es ist somit effizienter über eine Vielzahl von identischen Systemen, wobei sich jedes davon in einem unterschiedlichen mikroskopischen Zustand befindet, zu mitteln. Die makroskopischen Observablen eines Systems werden somit aus gemittelten Ensemblewerten  $\langle \mathcal{O} \rangle_E$  entwickelt.<sup>[148,215–217]</sup>

Ein solches thermodynamisches/statistisches Ensemble wird typischerweise charakterisiert durch die Energie  $E$ , die Temperatur  $T$ , die Teilchenanzahl  $N$ , dem Volumen  $V$  oder dem chemischen Potential  $\mu$ .<sup>[148,218]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit wird ausschließlich das **kanonisches Ensemble** ( $NVT$ -Ensemble) verwendet, bei welchem die Teilchenzahl  $N$  und die Temperatur  $T$  konstant gehalten werden, wobei es sich hierbei um ein geschlossenes System handelt und die Energie  $E$  mit der Außenwelt wechselwirkt. Im Rahmen einer (periodischen) MD-Simulation wird diese Kopplung des geschlossenen Systems mit der Außenwelt durch einen Thermostaten geregelt, wobei es sich hierbei um einen Algorithmus zum Energieaustausch handelt,<sup>[196,219]</sup> siehe Abschnitt 4.6.3. Eine MD-Simulation betrachtet ausschließlich ein thermodynamisches Ensemble, wodurch die makroskopischen Observablen nicht einem gemittelten Ensemblewert  $\langle \mathcal{O} \rangle_E$  entsprechen, sondern dem zeitlichen Mittel  $\langle \mathcal{O} \rangle_t$ .<sup>[148,216,217,220]</sup> Deshalb gilt, dass die Werte für die makroskopischen Observablen, welche einerseits aus experimentellen Messungen und andererseits aus MD-Simulationen folgen, nicht übereinstimmen, da das Experiment das Ensemblemittel  $\langle \mathcal{O} \rangle_E$  und die MD-Simulation das zeitliche Mittel  $\langle \mathcal{O} \rangle_t$  beschreiben. Unter der Annahme, dass die Simulationszeit  $t \rightarrow \infty$  geht, deckt das System jeden möglichen Zustand ab und damit ist das Ensemblemittel gleich dem zeitlichen Mittel, welches dem Ergodentheorem ( $\langle \mathcal{O} \rangle_{tE} \stackrel{!}{=} \langle \mathcal{O} \rangle_t$ ) entspricht.<sup>[148,216,217,220]</sup> Die experimentellen Eigenschaften sind dann mit einer MD vergleichbar, sofern durch eine hinreichend große Simulationszeit möglichst viele Zustände berücksichtigt werden.<sup>[148]</sup>



### 4.6.2 Grundlagen der *first principles* Molekulardynamik (FPMD)

Im Vordergrund von FPMD-Simulationen steht die *on-the-fly* Berechnung der interatomistischen Kräfte [siehe Gl. (4.34)] mittels *first principles* elektronischer Struktur Methoden wie z.B. der DFT. Unterschiedliche FPMD-Methoden stehen dabei zur Verfügung wie z.B. die Ehrenfest Molekulardynamik, die Born-Oppenheimer Molekulardynamik (BOMD), die Car-Parrinello Molekulardynamik (CPMD) (1. Generation und 2. Generation), etc.<sup>[196, 221, 222]</sup> Im Nachfolgenden wird im Detail auf die BOMD eingegangen, da diese im Rahmen dieser Arbeit verwendet wird.

Die Grundüberlegung der **Born-Oppenheimer Molekulardynamik** ist die Separation der Kern- von der Elektronenbewegung, entsprechend der BOA. Innerhalb der BOMD wird zu jedem MD Schritt die potentielle Energie  $V(\mathbf{R})$  minimiert unter der Annahme, dass die Einteilchen-Wellenfunktion bzw. die Kohn-Sham Orbitale  $\psi_i(\mathbf{r})$  orthonormierbar sind ( $\langle \psi_i(\mathbf{r}) | \psi_j(\mathbf{r}) \rangle = \delta_{ij}$ ). Dies führt zu folgender Lagrange-Funktion  $(\psi_i, \mathbf{R}, \mathbf{R}')$ :<sup>[221]</sup>

$$\mathcal{L}_{\text{BOT}}(\psi_i, \mathbf{R}, \mathbf{R}') = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N M_k \mathbf{R}'_k - \min_{\psi_i} V(\mathbf{R}) + \sum_{i,j} \Lambda_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}) \quad (4.35)$$

mit der hermiteschen Lagrangesche-Multiplikationsmatrix  $\Lambda$ . Mittels der Euler-Lagrange-Gleichungen kann folgende Bewegungsgleichung erhalten werden [analog zu Gleichung (4.34)]:<sup>[221]</sup>

$$M_k \mathbf{R}''_k = \underbrace{-\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_k}}_{\mathbf{F}_{\text{HF}}} + \underbrace{\sum_{i,j} \Lambda_{ij} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_k} \langle \psi_i | \psi_j \rangle}_{\mathbf{F}_{\text{WF}}} - 2 \sum_i \frac{\partial \langle \psi_i |}{\partial \mathbf{R}_k} \underbrace{\left[ \frac{\delta E}{\delta \langle \psi_i |} - \sum_j \Lambda_{ij} | \psi_j \rangle \right]}_{\mathbf{F}_{\text{NSC}}} \quad (4.36)$$

Dabei ist der erste Beitrag ( $\mathbf{F}_{\text{HF}}$ ) in Gleichung (4.36) die Hellmann-Feynman Kraft [siehe Abschnitt 4.3.3], der Zweite ( $\mathbf{F}_{\text{WF}}$ ) die Pulay-Kraft oder auch Wellenfunktionskraft, welche eine Folge der orthonormierbaren Einteilchen-Wellenfunktionen ist. Die Pulay-Kraft geht gegen null, wenn die Basisfunktionen nicht von den Kernpositionen  $\mathbf{R}$  abhängen wie etwa für ebene Wellen, siehe Fußnote 7. Der dritte Beitrag ( $\mathbf{F}_{\text{NSC}}$ ) tritt unabhängig vom Basissatz auf, da eine implizite Abhängigkeit der Einteilchen-Wellenfunktionen  $\psi_i(\mathbf{R})$  von der Kernposition  $\mathbf{R}$  besteht. Dieser Beitrag geht gegen null, sobald  $\psi_i(\mathbf{R})$  eine Eigenfunktion des entsprechenden Hamiltonoperators ist. Dies ist der Fall beim Erreichen der exakten selbstkonsistenten Lösung, was aufgrund des numerischen Lösungsverfahrens nicht immer eintritt. Daher wird dieser Beitrag auch als Nicht-selbstkonsistente Kraft bezeichnet.<sup>[221]</sup>

Die Kräfte innerhalb der BOMD können unter Vernachlässigung der Beiträge zur Pulay-Kraft und zur Nicht-selbstkonsistente Kraft direkt aus dem Hellmann-Feynman Theorem abgeschätzt werden, siehe Abschnitt 4.3.3 und Gleichung (4.36). Innerhalb der BOMD werden keine weiteren Einschränkungen oder Näherungen bis auf die BOA verwendet und ist daher für eine Vielzahl von Materialsysteme anwendbar.<sup>[221]</sup>

### 4.6.3 Kontrolle der Simulationstemperatur - Thermostate

Infolge der Limitierung des ergodischen Abtastens ist das mikrokanonische bzw. *NVE*-Ensemble das Standardensemble einer (FP)MD, in welcher der Gesamtimpuls zusätzlich eine Erhaltungsgröße darstellt. Die Temperatur ist keine zu kontrollierende Größe innerhalb des Newtonschen Ansatzes zur MD und kann daher nicht konstant gehalten werden. Im Experiment wird hingegen

nicht die Energie kontrolliert, sondern die Temperatur (bzw. hält diese konstant), indem das zu beobachtende System im Wärmeaustausch mit einem viel größeren System, dem Wärmebad, steht. Dabei nimmt das zu betrachtende System die definierte Temperatur des Wärmebades an, ohne diese zu beeinflussen. Mikroskopisch findet der Wärmeaustausch zwischen System und Wärmebad durch das Kollidieren der Systemteilchen bzw. deren Kerne mit den Systemwänden statt, wodurch eine Zu- oder Abnahme der kinetischen Energie auftritt.<sup>[196,219]</sup>

Damit eine (FP)MD-Simulation mit der experimentellen Praxis übereinstimmt wird anstelle des „natürlichen“  $NVE$ -Ensemble ein  $NVT$ -Ensemble betrachtet, bei welchem die mittlere Temperatur des Systems kontrolliert werden kann. Die mittlere kinetische Energie  $\langle E_{\text{kin.}} \rangle = \langle \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i^2 \rangle$  (mit  $N$  Anzahl der Teilchen sowie mit  $m_i$  der Masse und  $\mathbf{v}_i$  der Geschwindigkeit des  $i$ -ten Kerns) der Kerne korreliert über das Äquipartitionstheorem bzw. den Gleichverteilungssatz [siehe Gl. (4.37)] mit der (mittleren) Temperatur  $T$ :<sup>[196,219,223]</sup>

$$\langle E_{\text{kin.}} \rangle = \frac{1}{2} k_B N_F T \quad (4.37)$$

mit  $k_B$  der Boltzmann-Konstante und  $N_F$  der Gesamtanzahl der Freiheitsgrade. Aus Gleichung (4.37) folgt die Abhängigkeit der mittleren Temperatur des Systems von der Geschwindigkeit der Kerne. Zur Kontrolle der Temperatur innerhalb einer (FP)MD-Simulation bedarf es Algorithmen, die einen Austausch von (kinetischer) Energie ermöglichen. Bei Gewährleistung eines solchen Wärmeaustausches wird ein  $NVT$ -Ensemble mit einer ergodischen Dynamik erzeugt.<sup>[196,223]</sup> Ein solcher Algorithmus zur Temperaturkontrolle wird als Thermostat bezeichnet, wobei verschiedene Methoden zur Kontrolle der Kerngeschwindigkeiten zur Verfügung stehen wie z.B.: i) *Neuskallierung der Kerngeschwindigkeiten* (z.B. Berendsen-Thermostat),<sup>[224]</sup> ii) *Addieren von stochastischen Kräften und/oder Geschwindigkeiten* (z.B. Anderson-Thermostat, Langevin-Thermostat)<sup>[213,225,226]</sup> oder iii) *Erweitern der Lagrange-Funktion* (z.B. Nosé-Hoover-Thermostat).<sup>[227–229]</sup>

Die ausschließliche Verwendung des **Nosé-Hoover-Thermostaten** bzw. im speziellen des **Nosé-Hoover-Ketten-Thermostaten** innerhalb dieser Arbeit basiert auf dem Nosé-Ansatzes von 1984, in welchem das Wärmebad eindeutig in Form eines einzigen Freiheitsgrades  $s$  in das System eingebunden wird. Die Grundidee dabei ist, die Geschwindigkeit der Kerne durch einen zusätzlichen Reibungsfaktor zu steuern, der vom Freiheitsgrad  $s$  abhängt. Dafür werden in Abhängigkeit des Freiheitsgrades  $s$  künstliche Variablen für die Kernposition  $\mathbf{q}_i$ , den Impuls  $\mathbf{p}_i$  und die Zeit  $t$  eingeführt, die mit den realen Variablen  $\mathbf{q}'_i$ ,  $\mathbf{p}'_i$  und  $t'$  verbunden sind<sup>13</sup>. Der Hamiltonoperator des erweiterten Systems ist dann gegeben durch:<sup>[219,223,227,228]</sup>

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{Nosé}}(\mathbf{q}, \mathbf{p}, s, \pi) = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i s^2} + \frac{\pi^2}{2Q} + \Phi(\mathbf{q}_i) + g k_B T \ln(s) \quad (4.38)$$

mit  $\mathbf{q}_i$ ,  $\mathbf{p}_i$  und  $m_i$  der Position, dem Impuls und der Masse des  $i$ -ten Teilchens, der potentiellen Energie  $\Phi(\mathbf{q}_i)$  für  $\mathbf{q}_i$ ,  $\pi$  dem konjugierten Impuls,  $g$  die Anzahl der unabhängigen Impulsfreiheitsgrade des Systems und  $Q$  der effektiven Masse des Wärmebades. Dabei ist  $Q$  mit dem Freiheitsgrad  $s$  assoziiert und bestimmt die effektive Stärke des Nosé-Hoover-Thermostaten. Aus der  $1/Q$ -Abhängigkeit folgt, dass je größer  $Q$  ist, desto schwächer ist die Kopplung des

<sup>13</sup> Für die Verbindung der künstlichen  $(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i, t)$  mit den realen  $(\mathbf{q}'_i, \mathbf{p}'_i, t')$  Variablen gilt:<sup>[227,228]</sup>

$$\mathbf{q}'_i = \mathbf{q}_i; \quad \mathbf{p}'_i = \mathbf{p}_i/s; \quad t' = \int_0^t \frac{dt}{s}$$



realen Systems mit dem Wärmebad.<sup>[227,228,230]</sup> Hoover hat 1985 die von Nosé vorgeschlagenen Bewegungsgleichungen, die sich aus Gleichung (4.38) ableiten lassen, teilweise umformuliert (im Detail sei auf die Arbeit von Hoover verwiesen, siehe Ref. 231) und die heute als Nosé-Hoover-Thermostat bezeichnet werden.<sup>[227,228,230,231]</sup> Die Nosé-Hoover-Thermostat-Methode liefert unter der Annahme der Ergodizität die Trajektorien zur Abdeckung der gesamten kanonischen Verteilung im Phasenraum. Für kleine und steife Systeme jedoch ist angenommene Ergodizität innerhalb der Standard Nosé-Hoover-Thermostat-Methode nicht erfüllt,<sup>[196,230,231]</sup> deshalb sind unterschiedliche Modifizierungen an dem von Nosé vorgeschlagenen Hamiltonoperator [siehe Gl. (4.38)] vorgenommen worden. Dazu gehört das zusätzliche Addieren von Thermostat Variablen, weshalb dieses auch als Mehrfachthermostatensystem bezeichnet wird, wodurch ein ergodisches Abtasten des Phasenraums sichergestellt wird.<sup>[196,230]</sup> Eine der bekanntesten Methoden ist der von Martyna *et al.* vorgeschlagene **Nosé-Hoover-Ketten-Thermostat**, indem ein Thermostat von einem anderen Thermostat thermostatisiert wird.<sup>[229]</sup> Dieses Thermostatisieren führt zu einer kettenartigen Kopplung der Thermostate. Neben der Wiederherstellung der Ergodizität mit einer geringen Anzahl von gekoppelten Thermostaten, erweist sich der Nosé-Hoover-Ketten-Thermostat als eine effiziente Methode zur Temperaturkontrolle.<sup>[196,229,230]</sup> Für eine detaillierte Ausführung des Nosé-Hoover-Ketten-Thermostat sei auf die Arbeit von Martyna *et al.* verwiesen, siehe Referenz 229.

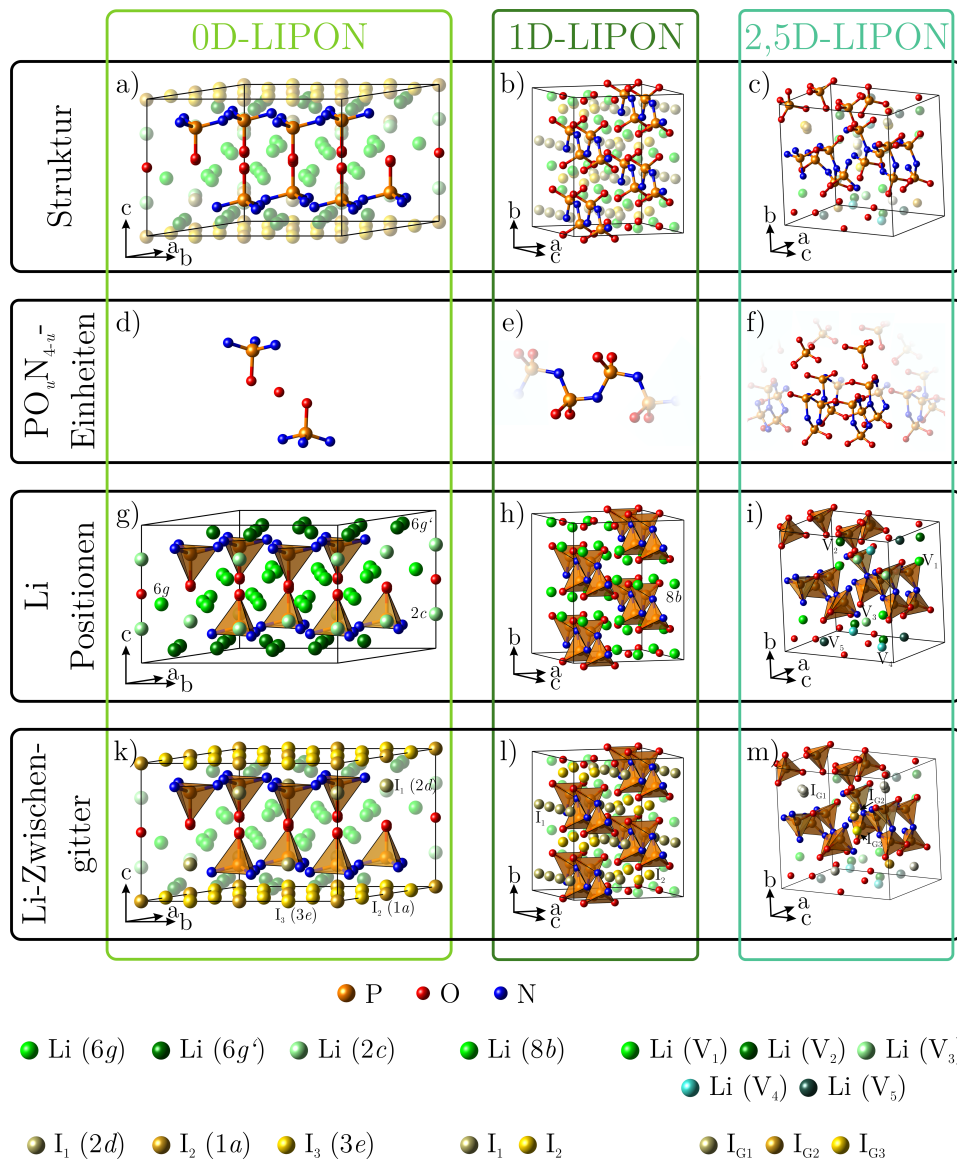
Im Rahmen dieses Kapitels 5 werden die in dieser Arbeit verwendeten Modellsysteme für LIPON [siehe Abschnitt 5.1] und für LTO [siehe Abschnitt 5.2] vorgestellt und auf die besonderen Strukturmerkmale eingegangen.

## 5.1 Strukturmodelle von Lithium-Phosphor-Oxinitrid (LIPON)

Damit der Einfluss des amorphen Charakters von LIPON auf die Bildung und Diffusion von Li-Leerstellen und Li-Zwischengitter-Ionen adäquat bestimmt werden kann, werden drei LIPON Modellsysteme verwendet. Die Bildung und Diffusion wird daher in Abhängigkeit der  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  Struktureinheiten studiert, wodurch schlussendlich Rückschlüsse auf amorphes LIPON gezogen werden können. Als LIPON Modellsysteme werden verwendet: zwei kristalline (0D- und 1D-LIPON) und ein „pseudo-kristallines“ System (2,5D-LIPON), welche sich in ihrer Art der Vernetzung der  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ -Struktureinheiten unterscheiden, siehe Abbildung 3.3. Dabei werden diese entgegen der in Abschnitt 3.3 diskutierten experimentellen Praxis, nicht anhand des  $N_t/N_d$ - bzw.  $O_b/O_{nb}$ -Verhältnissen charakterisiert,<sup>[40–45]</sup> sondern anhand der  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ -Struktureinheiten. In diesem Kontext wird zwischen 0D-LIPON mit isolierten  $\text{PON}_3^{x-}$ -Tetraedern, 1D-LIPON mit periodischen  $\text{PO}_2\text{N}_2$ -Ketten und 2,5D-LIPON mit isolierten  $\text{PO}_4^{3-}$ -Tetraedern und periodischen  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ -Ebenen unterschieden, siehe Abbildung 5.1.

Die kristalline 0D-LIPON Struktur wurde 2015 von Baumann *et al.* experimentell validiert<sup>[114]</sup> und 2017 von Al-Qawasmeh *et al.* theoretisch untersucht. Diese Struktur zeichnet sich durch die isolierten  $\text{PON}_3^{x-}$ -Tetraeder aus, welche zusammen mit zusätzlichen isolierten  $\text{O}^{2-}$ -Ionen das anionische Gitter bilden, siehe Abbildung 5.1 a) und d). Die Summenformel ist  $\text{Li}_{14}\text{P}_2\text{O}_3\text{N}_6$  und die Raumgruppe ist  $P\bar{3}/\#147$ . Innerhalb der 0D-LIPON Struktur besetzen das Lithium/die Li-Leerstellen die  $6g$ ,  $6g'$  und  $2c$  Wyckoff-Positionen sowie die zusätzlichen Li-Zwischengitter-Ionen die  $1a$ ,  $2d$  und  $3e$  Wyckoff-Positionen, der Phosphor die  $2d$  Wyckoff-Position, der Sauerstoff die  $1b$  und  $2d$  Wyckoff-Positionen und der Stickstoff die  $6g$  Wyckoff-Position,<sup>[28, 114]</sup> siehe Abbildung 5.1 g) und k). Das anionische Gitter der kristallinen 1D-LIPON Struktur, welche 2013 von Senevirathne *et al.* sowohl experimentell als auch theoretisch validiert wurde, wird hingegen ausschließlich aus periodischen  $\text{PO}_2\text{N}_2$ -Ketten gebildet, welche parallel zur  $c$ -Achse verlaufen. Die Grundstruktur der  $\text{PO}_2\text{N}_2$ -Ketten ist  $\text{P}=\text{N}-\text{P}=\text{N}$ , welche durch  $sp^2$  hybridisierte Stickstoff-Ionen verbunden werden, siehe Abbildung 5.1 b) und e). Die Summenformel ist  $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$  und die Raumgruppe ist  $Cmc2_1/\#36$ . Im Gegensatz zu 0D-LIPON, besetzen hier das Lithium/die Li-Leerstellen die  $8b$  Wyckoff-Position, der Phosphor die  $4a$  Wyckoff-Position, der Sauerstoff die  $8b$  Wyckoff-Position und der Stickstoff die  $4a$  Wyckoff-Position und die zusätzlichen Li-Zwischengitter-Ionen unbestimmte Positionen,<sup>[27]</sup> siehe Abbildung 5.1 h) und l). Die „pseudo-kristalline“ 2,5D-LIPON Struktur beinhaltet als einzige der drei LIPON Modellsysteme dreifach-koordinierten Stickstoff und bildet damit den aus experimentellen Untersuchungen be-

kannten amorphen Charakter am ehesten ab.<sup>[40–45]</sup> Diese Struktur wurde von Sicolo *et al.* mittels des USPEX-Algorithmus erzeugt. Die Summenformel ist  $\text{Li}_5\text{P}_4\text{O}_8\text{N}_3$  und aufgrund der „pseudo-kristallinen“ Natur kann dieser Struktur keine Raumgruppe zugeordnet werden. Das anionische Gitter zeichnet sich durch isolierte  $\text{PO}_4^{3-}$ -Tetraeder und periodische  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ -Ebenen aus, welche alternierend entlang der  $b$ -Achse angeordnet sind. Die periodischen  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ -Ebenen verlaufen senkrecht zur  $b$ -Achse innerhalb der  $ab$ -Ebene, siehe Abbildung 5.1 c) und f). Der „pseudo-kristalline“ Charakter der 2,5D-LIPON Struktur bewirkt, dass das Lithium/die Li-Leerstellen sowie die Li-Zwischengitter-Ionen, der Phosphor, der Sauerstoff und der Stickstoff unbekannte Positionen besetzen,<sup>[26,29]</sup> siehe Abbildung 5.1 i) und m). Für eine detaillierte Beschreibung der drei verwendeten LIPON Modellsysteme sei vor allem auf Abschnitt 3a) *Structure of the LIPON model systems* in Publikation II sowie auf Publikation I verwiesen.

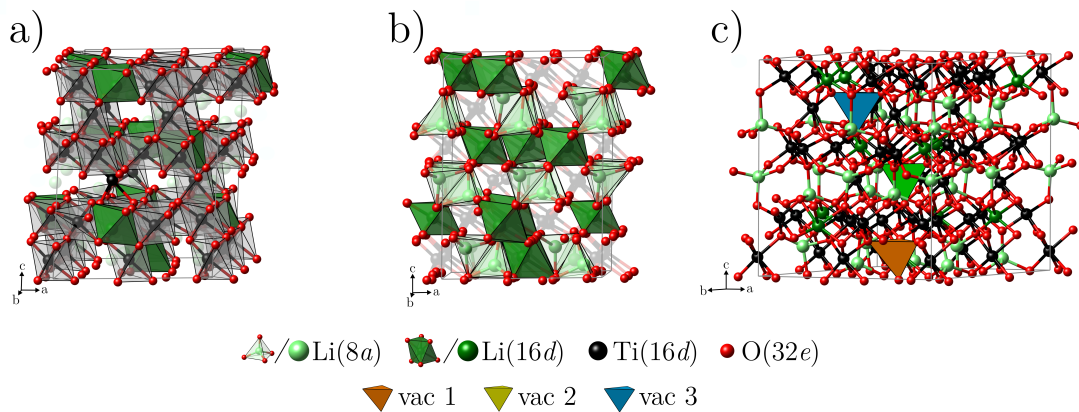


**Abbildung 5.1:** Darstellung der drei verwendeten LIPON Modellsysteme für a), d), g) & k) 0D-LIPON, b), e), h) & l) 1D-LIPON und c), f), i) & m) 2,5D-LIPON. Zudem sind für die drei LIPON Systeme die  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ -Struktureinheiten in d)-f), die Li/Li-Leerstellen Positionen in g)-i) sowie die Li-Zwischengitter-Ionen Positionen in k)-m) dargestellt. Abbildung ist angelehnt an die *Figure 2* aus Referenz 232.

## 5.2 Strukturmodell von Lithium-Titanat (LTO)

Die Diskussion in 3.4 zeigt, dass die Auswahl einer geeigneten Lithium-armen LTO Struktur im Hinblick auf die Verteilung der Li- und Ti-Ionen von besonderer Bedeutung ist. Daher wird für die Beschreibung der Li-Leerstellen Diffusion in Lithium-armen LTO die von Zahn *et al.* vorgestellte hexagonale LTO ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) Struktur mit reduzierter Spannung verwendet, wobei im Rahmen dieser Arbeit eine  $2 \times 2 \times 2$  Superzelle mit der Summenformel  $x \cdot \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (mit  $x = 8$  folgt:  $\text{Li}_{32}\text{Ti}_{40}\text{O}_{96}$ ) verwendet wird.<sup>[36]</sup> Zahn *et al.* haben auf Grundlage ihres vorgestellten *simple ansatzes* die Li- und Ti-Ionen innerhalb der  $16d$  Wyckoff-Positionen gleichmäßig verteilt.<sup>[36]</sup> Im Gegensatz zu den Superzellenstrukturen von Heenen *et al.* mit  $\sim 1500$  Atome, ist die Superzellenstruktur von Zahn *et al.* mit 168 Atomen für FPMD-Simulationen geeignet.

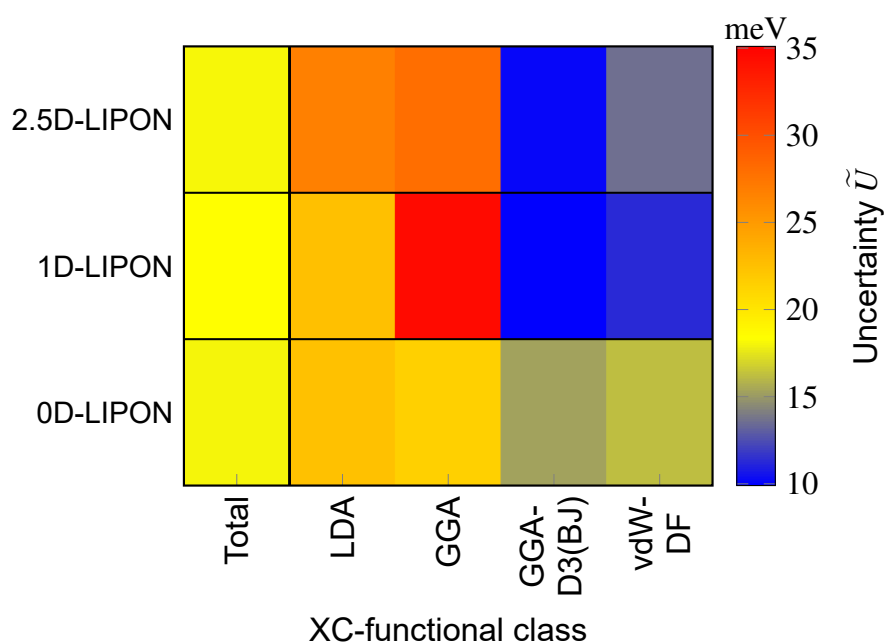
Die (verwendete) Struktur ist aus zwei 3-dimensionalen Subgittern aufgebaut; zum einen das  $\text{TiO}_2$ -Gitter, welches durch Ti-Ionen auf  $16d$  Wyckoff-Positionen aufgespannt wird [siehe Abb. 5.2 a)] sowie einem Lithium-Gitter, welches durch Li-Ionen auf  $8a$  und  $16d$  Wyckoff-Positionen aufgespannt wird, siehe Abbildung 5.2 b). Beide Subgitter bilden 3-dimensionale Kanäle aus, in welchen das jeweils andere Gitter eingebracht ist. Für eine detaillierte Diskussion sei auf den Abschnitt 2 *Introduction of the model system* in Publikation III verwiesen, siehe Abschnitt 6.3



**Abbildung 5.2:** Darstellung der verwendeten hexagonalen Spinell LTO-Struktur für die Untersuchung der Li-Leerstellen Diffusion mittels FPMD. a)  $\text{TiO}_2$  Gitter mit den ebenfalls auf der  $16d$  Wyckoff-Position lokalisierten Li-Ionen b) Li-Gitter, welches von den Li-Ionen auf der  $8a$  Wyckoff-Position sowie mit den Li-Ionen auf der  $16d$  Wyckoff-Position aufgespannt wird und c) Li-Leerstellen in der verwendeten LTO Struktur. Jede der drei Li-Leerstellen ist auf einer  $8a$  Wyckoff-Position platziert. Die dargestellte LTO-Struktur entspricht der von Zahn *et al.*, siehe Referenz 36.

Für die Li-Leerstellen Diffusion in LTO bedeutet dies, dass strukturell eine Diffusion entlang des gesamten Gitters möglich ist. Entweder geschieht dies ausschließlich über die  $8a$  Wyckoff-Positionen (in Kombination mit den unbesetzten  $16c$ ), oder durch eine Kombination aus  $8a$  und  $16d$ . Um im Rahmen dieser Arbeit die Li-Leerstellen Diffusion zu untersuchen, wurden drei Li-Ionen aus den  $8a$  Wyckoff-Positionen entnommen, wodurch drei Li-Leerstellen in der  $2 \times 2 \times 2$  Superzelle erzeugt wurden, siehe Abbildung 5.2 c). Die Elektronen der drei entfernten Li-Ionen verweilen in der Superzelle, wobei die Ladung von  $-3e$  homogen in dieser verteilt ist. Für eine detaillierte Beschreibung des verwendeten LTO Modellsystems sei auf die Publikationen III verwiesen, siehe Abschnitte 2 *Introduction of the model system*.

### 6.1 Publikation I: Uncertainty of exchange-correlation functionals in density functional theory calculations for lithium-based solid state electrolytes on the case study of LIPON



abgedruckt mit Erlaubnis von: *Journal of Computational Chemistry*

© John Wiley and Sons, 2021

**P. Henkel**, D. Mollenhauer, Uncertainty of exchange-correlation functionals in density functional theory calculations for lithium-based solid electrolytes on the case study of LIPON, *Journal of Computational Chemistry* **42(18)**, 1283-1295 (2021).

DOI: 10.1002/jcc.26546

*Supplementary Informations* sind in Anhang C enthalten.

### a) Einleitung und Motivation zur Publikation I

Zur Modellierung von Festkörper-Batteriematerialien werden überwiegend LDA oder GGA XC-Funktionale verwendet,<sup>[233]</sup> wobei die bestimmten thermodynamischen und kinetischen Eigenschaften als absolute (Energien) Ergebnisse präsentiert werden.<sup>[26–31,35,36,38,39,169–171]</sup> Die Auswahl des XC-Funktional hat jedoch einen Einfluss auf die gewonnenen (Energie)-Werte, weshalb im Rahmen dieser Studie eine Methode entwickelt wird, mit welcher der Einfluss der XC-Funktionale auf gewonnene thermodynamische und kinetische Eigenschaften bestimmt werden kann. Diese Methode wird am Beispiel der Bildung und Diffusion von Li-Leerstellen in LIPON diskutiert.

### b) Zusammenfassung der Ergebnisse von Publikation I

Im Rahmen dieser Studie wird die Methode der Unsicherheit  $\tilde{U}$  entwickelt und vorgestellt. Die Unsicherheit  $\tilde{U}$  beschreibt die Schwankungsbreite eines Energiewertes, die aus der Verwendung des DFT-Ansatzes folgt und gibt jedoch nicht die Genauigkeit von DFT Ergebnissen an. Ausgehend von identischen Rechnungen (gleichbleibende Parameter) mit verschiedenen XC-Funktionalen kann die Unsicherheit  $\tilde{U}$  bestimmt werden. Die Methode basiert ausschließlich auf einem relativen Vergleich der XC-Funktionale untereinander, sodass keine Referenzwerte aus höheren Theorieniveaus wie etwa der CCSD(T)- oder MP2-Methode oder experimentellen Messungen benötigt werden.<sup>[27,28,84–86]</sup> Damit kann diese Methode auch auf ausgedehnte („pseudo-kristalline“) Systeme wie LIPON angewendet werden, auch wenn keine Referenzwerte (z.B.  $E_A$ ) für die jeweiligen Modellsysteme vorhanden sind. Die Unsicherheits-Methode basiert auf einem gewichteten Mittelwert  $E_{\text{WAV}}$ , welcher aus den jeweiligen Einzelwerten aller verwendeten XC-Funktionale gebildet wird und den Referenzwert darstellt. Innerhalb dieser Studie wird die Unsicherheit unter Berücksichtigung von 11 verschiedenen XC-Funktionalen für die Li-Leerstellen Bildungsenergie  $E_{\text{form,vac}}$  und die Diffusionsenergie  $E_{\text{diff,vac}}$  in LIPON berechnet. Angenommen wird, dass der amorphe Charakter von LIPON anhand von drei Modellsystemen, die sich in der Verknüpfung der  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ -Struktureinheiten unterscheiden, beschrieben werden kann. Die Unsicherheit  $\tilde{U}$  auf  $E_{\text{form,vac}}$  und  $E_{\text{diff,vac}}$  wird für jedes der drei Modellsysteme bestimmt. Für die Li-Leerstellen Bildungsenergie  $E_{\text{form,vac}}$  variiert die Unsicherheit  $\tilde{U}$  im Bereich von 105 meV bis 157 meV und für die Diffusionsbarriere von 18 meV bis 19 meV. Dabei werden die geringsten Unsicherheiten  $\tilde{U}$  sowohl für die Li-Leerstellen Bildungsenergie als auch für die Diffusionsbarriere in den drei LIPON-Modellsystemen für XC-Klassen bestimmt, die die Dispersionswechselwirkungen berücksichtigen wie GGA-D3(BJ) und vdW-DF. Die maximale Unsicherheit  $\tilde{U}_{\text{max}}$  berücksichtigt alle LIPON-Modellsysteme und ergibt sich aus der höchsten  $\tilde{U}$  und beträgt für amorphe LIPON-Strukturen 157 meV für die Li-Leerstellen Bildungsenergie und 19 meV für die Diffusionsbarriere.  $\tilde{U}_{\text{max}}$  findet Verwendung zur Verdeutlichung des Einflusses anderer XC-Funktionale und Modellsysteme auf einen Energiewert durch Kennzeichnung der Schwankungsbreite; z.B. für die Bildung der 6g Position ist  $E_{\text{form,vac}} = 2,272 \pm 0,157$  eV.

### c) Beiträge zur Publikation I

Das Konzept dieser Studie wurde von P. Henkel und D. Mollenhauer entworfen. Die vorgestellten Rechnungen wurden von P. Henkel durchgeführt und von allen Autoren diskutiert. Das Manuskript wurde von P. Henkel verfasst und von D. Mollenhauer bearbeitet.



Received: 29 December 2020 | Revised: 17 March 2021 | Accepted: 6 April 2021

DOI: 10.1002/jcc.26546

FULL PAPER

Journal of  
COMPUTATIONAL  
CHEMISTRY WILEY

# Uncertainty of exchange-correlation functionals in density functional theory calculations for lithium-based solid electrolytes on the case study of lithium phosphorus oxynitride

Pascal Henkel<sup>1,2</sup> | Doreen Mollenhauer<sup>1,2</sup> <sup>1</sup>Institute of Physical Chemistry, Justus-Liebig University Giessen, Giessen, Germany<sup>2</sup>Center for Materials Research (LaMa), Justus-Liebig University Giessen, Giessen, Germany**Correspondence**Prof. Dr. Doreen Mollenhauer, Justus Liebig University Giessen, Institute of Physical Chemistry, heinrich-Buff-Ring 17, 35392 Giessen, Germany  
Email: doreen.mollenhauer@phys.chemie.uni-giessen.de**Funding information**

Deutsche Forschungsgemeinschaft

**Abstract**

Amorphous lithium phosphorus oxynitride (LIPON) has emerged as a promising solid electrolyte for all-solid-state thin-film lithium batteries. In this context, the use of theoretical modeling to characterize, understand, or screen material properties is becoming increasingly important to complement experimental analysis or elucidate features at atomistic level that are difficult to obtain through experimental studies. Density functional theory (DFT) is the method of choice for quantum mechanical material modeling at the atomistic scale. The current state of the art represents DFT values, such as the formation or migration energies relevant for bulk phase of materials, as absolute numbers. Estimating the accuracy or fluctuation range of the different density functionals is challenging. In order to investigate the thermodynamic and kinetic properties of LIPON by DFT, an approach to describe the fluctuation range caused by the choice of the exchange-correlation (XC) functional is developed. Three different model systems were chosen to characterize various structural features of amorphous LIPON, which are distinguished by the cross-linking of the  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ -structural units. The uncertainty  $\bar{U}$  is introduced as a parameter describing the fluctuation range of energy values. The uncertainty approach does not determine the accuracy of DFT results, but rather a fluctuation range in the DFT results without the need for a reference value from a higher level of theory or experiment. The uncertainty was determined for both the thermodynamic Li-vacancy formation energies and the kinetic Li-vacancy migration energies in LIPON. We assume that the uncertainty approach can be applied to different material systems with different density functionals.

**KEYWORDS**

DFT, LIPON, Li-vacancy diffusion, Li-vacancy formation, MAD, uncertainty, XC-functionals

## 1 | INTRODUCTION

Lithium phosphorus oxynitride (LIPON) has been the subject of intense research for three decades with the main application as a solid

electrolyte in all-solid-state thin-film lithium batteries due to its good ionic conductivity and because it was considered to be electrochemically stable against metallic lithium.<sup>1–13</sup> In this context, Schwöbel et al. showed that LIPON in contact with metallic lithium form a solid

This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs License, which permits use and distribution in any medium, provided the original work is properly cited, the use is non-commercial and no modifications or adaptations are made.

© 2021 The Authors. *Journal of Computational Chemistry* published by Wiley Periodicals LLC.

electrolyte interphase, in which reversible reactions lead to the formation of  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{Li}_3\text{P}$ , and  $\text{Li}_2\text{O}$ .<sup>14</sup> LIPON is the name for a whole class of compounds that share the chemical sum formula  $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ . The LIPON structure is composed by an anionic lattice, formed by the  $\text{PO}_4\text{N}_{4-u}$ -structural units, and the cationic lattice, built by the Li ions.<sup>15-19</sup> The good electrochemical properties of amorphous LIPON are not yet fully understood, and are the subject of theoretical studies.<sup>15-22</sup> In the context of theoretical investigations, density functional theory (DFT) with periodic boundary conditions is the method of choice to study the characterization of new compositions,<sup>18</sup> the transport properties and the stability of interfaces to LIPON.<sup>15-22</sup>

Regarding the investigation and modeling of LIPON with the DFT method, there are several technical challenges. One major challenge is clearly the consideration of amorphicity for which first approaches are being developed and tested.<sup>18</sup> Another major challenge is estimating the accuracy of the qualitative and quantitative results derived from a certain density functional. This is particularly important when small energetic differences occur. To characterize the transport properties of LIPON structures, the activation energy is mainly compared with experimental data and used to determine the ionic conductivity.<sup>16,23,24</sup> The activation energy is composed of the migration energy (kinetic barrier) of the respective diffusion path and the Frenkel pair energy (thermodynamic factor), which accounts for the formation of vacancies and interstitial ions. The primary exchange-correlation (XC) functionals used to study LIPON or solid-state structures in general (without transition state atoms) are the local-density approximation (LDA) functional and the generalized gradient approximation (GGA) functional from Perdew, Burke, and Ernzerhof (PBE).<sup>25,26</sup>

To estimate the accuracy of DFT results for molecular systems, benchmark studies are usually performed.<sup>27-30</sup> On the one hand, DFT results are compared with results calculated at higher levels of theory, such as the CCSD(T) approach.<sup>31</sup> For this comparison, only relatively small model systems, simplified in dimensions, are considered. Finding a suitable model system for LIPON compounds with different structural units that can also be used to model lithium diffusion and also small in dimension is not feasible. On the other hand, DFT results can be compared with experimental results if these are available.<sup>16,17,32,33</sup> In this case, however, it is necessary to examine the extent to which the results are comparable and how the experimental results can be represented by the theoretical model system. This plays a crucial role in both qualitative and quantitative comparisons. If both variants are not feasible for the system and properties under investigation, as in the case of LIPON, estimation of absolute values and a possible error range is difficult.

However, a comparison of different density functional approaches can help to estimate the reliability of the method.<sup>34</sup> In this regard, we have developed an approach to evaluate the theoretical values in terms of the thermodynamic and kinetic properties of the solid electrolyte LIPON. In our study, we use a weighted arithmetic mean value as reference parameter calculated from the Li-vacancy formation energies or the migration energies over a large number of considered XC-functionals. This is achieved by employing different XC-functionals from different steps of the Jacob's ladder with and without including dispersion corrections. To account for the complex

amorphous LIPON structure motifs that might be differently described by the different approaches, three significant different model systems form the basis of the study. We compared the values calculated with different XC-functionals within the weighted average value of all density functionals examined. This procedure is used to determine the relative deviations from the obtained weighted averaged value and individual XC-functionals are evaluated in relation to other XC-functionals. The obtained energy fluctuation range was denoted as uncertainty  $\tilde{U}$  for the investigated XC-functional classes,  $\tilde{U}_{\text{XC}}$ , or as total uncertainty  $\tilde{U}_{\text{Total}}$  considering all XC-functionals. Thus,  $\tilde{U}_{\text{XC}}$  indicates the fluctuation range of energy values within a certain XC-functional class and  $\tilde{U}_{\text{Total}}$  defines the total energy fluctuation range caused by DFT for all different XC-functionals. In addition, the maximum uncertainty  $\tilde{U}_{\text{Max}}$  was determined considering all used model systems of LIPON. We believe that the uncertainty estimation allows a better evaluation of the obtained results regarding thermodynamic and kinetic properties. Moreover, we consider this approach to be relevant not only for the solid electrolyte LIPON, but also for other solid electrolytes and other solid state systems for which no experimental values are available and which are too complex to be benchmarked against a higher level of theory, such as the CCSD(T) approach.

We have chosen LIPON as an example for lithium-based solid electrolytes to demonstrate our approach of considering the variation of XC-functionals, dispersion corrections, and model systems to determine the uncertainty. However, the dispersion corrections were included because of the chemical nature of LIPON, especially because of the anionic  $\text{PO}_4\text{N}_{4-u}$ -lattice. In general, the uncertainty approach can be applied to other solid-state systems and can also include other XC approaches such as GGA+U, which is especially important when transition metals are included as in cathode materials. LIPON is an appropriate model system for this study because the system size is too large for traditional benchmarking and the experimental relevant structure is unknown due to its amorphous nature. However, there are a few experimentally studied crystalline structures with different structural features that serve as model systems in this study. In order to present the structural features of amorphous LIPON, we have chosen three different model systems that differ in their cross-linking of the anionic  $\text{PO}_4\text{N}_{4-u}$  lattice. Therefore, two crystalline structures which we refer to OD- and 1D-LIPON and a pseudo amorphous structure denoted as 2.5D-LIPON, are used as model systems. In this study, the Li-vacancy formation energies and migration energies are used as model properties to determine the uncertainty; a detailed discussion of both the Li-vacancy formation and the migration energies can be found in Ref. 35. To determine the uncertainty, we chose as XC-functionals LDA, GGA, GGA-D3(BJ), and vdW-DF approaches, which are density functionals in the modeling of battery materials.<sup>15-18,20,36-40</sup> In previous studies, dispersion corrections which consider medium and long-range dispersion interactions were not considered in LIPON.<sup>15-18,20</sup> However, due to the (cross)-linked  $\text{PO}_4\text{N}_{4-u}$ -units, we included the description of dispersion interaction. To determine the uncertainty we proceed as follows. First, we examined the lattice parameters of the crystalline structures with different XC-functional classes and compared the results to experimental values. As a result, we exclude XC-functionals that are not able to



reproduce the geometric structure of the solid material. Second, the mean absolute deviations (MADs), the uncertainties of the XC-functional classes and the total uncertainties with respect to the Li-vacancy formation energies and third, the migration energies were determined and compared to each other. Fourth, the maximum uncertainty for the Li-vacancy formation energies and migration energies in amorphous LIPON was estimated by considering the respective total uncertainties of the three LIPON model systems.

## 2 | COMPUTATIONAL DETAILS AND STRUCTURAL MODELS

### 2.1 | Computational details

The periodic DFT spin-unpolarized calculations have been performed with the Vienna Ab initio Simulation Package version 5.4.4. (VASP.5.4.4).<sup>41–44</sup> The use of spin-polarized DFT were tested and only small derivations in the range lower than 50 meV for the Li-vacancy formation energies and lower than 10 meV for the migration energies occur. For the visualization and the graphical representations of the crystalline structures, the VESTA software package was used.<sup>45</sup> We have applied in total 17 XC-functionals, seven XC-functionals within the local density approximation, namely LDA,<sup>46</sup> AM05,<sup>47–49</sup> HL,<sup>50</sup> CA,<sup>51</sup> WI,<sup>52</sup> PZ,<sup>53</sup> and VWN<sup>54</sup>; four XC-functionals within the GGA,<sup>55</sup> namely PBE,<sup>25,26</sup> rPBE,<sup>56</sup> PBEsol,<sup>57,58</sup> and PW91<sup>59</sup>; and six van der Waals functionals (vdW-DF),<sup>60</sup> namely revPBE,<sup>61</sup> optPBE,<sup>62,63</sup> optB88,<sup>62,63</sup> optB86,<sup>62,63</sup> vdW-DF2,<sup>64</sup> and rev-vdW-DF2.<sup>65</sup> Furthermore, the LDA and GGA functionals have been employed in combination with dispersion corrections from Grimme et al. (D2 and D3 approaches, D3 with zero damping and with Becke-Jonson [BJ] damping)<sup>66–68</sup> and from Tkatchenko and Scheffler (TS and TSH with iterative Hirshfeld partitioning).<sup>69–71</sup> In addition, the hybrid-functionals, PBE0,<sup>26,72</sup> HSE03,<sup>73–75</sup> and HSE06,<sup>73,75,76</sup> were tested, because their results can be used as a reference system for benchmark studies due to their usually higher accuracy in energetic values compared to the considered XC-functionals (LDA, GGA, and vdW-DF). However, due to the system size of 80–100 atoms of the LIPON model systems used, convergence could not be achieved for any LIPON system, even when technical parameters such as the k-points and cutoff energies were reduced. The calculations have been performed with a Monkhorst-Pack-Grid<sup>77</sup> and a k-spacing of 0.18 Å<sup>-1</sup> for the 0D-LIPON structure, 0.125 Å<sup>-1</sup> for the 1D-LIPON structure, and 0.25 Å<sup>-1</sup> for the 2.5D-LIPON structure for the sampling of the Brillouin zone. This corresponds to the k-spacing used in the previous work of Senevirathne et al.,<sup>16</sup> by Al-Qawasmeh et al.,<sup>17</sup> and by Sicola et al.<sup>18</sup> The electronic occupancies are described by the Gaussian smearing method; using a Gaussian smearing with a  $\sigma$  value of 0.05 eV. A plane wave basis set with an energy cutoff of 500 eV was used to expand the electronic wave function. Projector augmented wave potentials were applied.<sup>78,79</sup> The convergence threshold for the electronic self-consistency has been chosen to be 10<sup>-6</sup> eV. The structures have been relaxed until the forces acting on the atoms were smaller than

0.01 eV/Å. Additional energy optimizations have been performed using a  $\Gamma$ -centered k-point grid – the k-spacing was reduced to 0.1 Å<sup>-1</sup> for 0D-LIPON, 0.09 Å<sup>-1</sup> for 1D-LIPON, and 0.15 Å<sup>-1</sup> for 2.5D-LIPON – in combination with the tetrahedron method with Blöchl correction.

For the LIPON systems under consideration, we assumed that a Li-vacancy is created during volume phase formation and is uncharged in this context. According to the Kröger-Vink notation,<sup>80,81</sup> a vacancy  $V_V^x$  ( $x$  because the vacancy is uncharged) occupies a regular lithium lattice position  $Li_{Li}^x$  and is written as  $V_{Li}^x$ . The formation energy for an uncharged Li-vacancy  $V_{Li}^x$  is defined as following<sup>82–84</sup>:

$$E_{\text{form}}[V_{Li}^x] = E_{\text{tot}}[V_{Li}^x] - E_{\text{tot}}[Li_{Li}^x] + \mu_{Li} \quad (1)$$

where  $E_{\text{tot}}[V_{Li}^x]$  is the total energy of the optimized structure with the uncharged Li-vacancy,  $E_{\text{tot}}[Li_{Li}^x]$  is the total energy of the optimized structure without a Li-vacancy, and  $\mu_{Li}$  is the chemical potential of lithium. The chemical potential of lithium is defined by<sup>82,85</sup>:

$$\mu_{Li} \leq E_{\text{tot}}[Li \text{ metal}] \quad (2)$$

$E_{\text{tot}}[Li \text{ metal}]$  is the total energy per atom within a lithium metal bulk system with the space group  $Im\bar{3}m$  (#229). The energy obtained by Equation (2) and included in Equation (1) corresponds to an upper limit of the Li-vacancy formation energy.<sup>85</sup> The Li-vacancy diffusion barriers are calculated using the climbing image nudge elastic band method (cNEB)<sup>86,87</sup> implemented in the VTST code<sup>88</sup> within a constant volume supercell, constructed from three conventional unit cells. Analogous to Ref. 17, a  $2 \times 2 \times 1$  supercell with 100 atoms is used to describe the 0D-LIPON structure. A  $1 \times 2 \times 2$  supercell with 96 atoms is used for the 1D-LIPON structure, analogous to Ref. 16. For the 2.5D-LIPON-structure, a  $2 \times 1 \times 2$  supercell with 80 atoms provided by Sicola et al. is used.<sup>18</sup> For the cNEB calculations, seven images were selected to determine the diffusion paths and migration barriers from one position of the lithium atom to the Li-vacancy. Preoptimization was mainly carried out using LDA and PBE-D3 (BJ) approaches and it was shown that the migration barriers with seven images are identical to those with three images (Figure S1). For all other density functionals, three images were used for the same purpose with reduced computational effort. The convergence threshold for the cNEB approach was again set to 10<sup>-6</sup> eV for the electronic self-consistency and 0.01 eV/Å for the structure relaxation. These convergence criteria are the same values as for the structural optimization and the optimization of Li-vacancies in the structures.

To determine the influence of the XC-functionals on the structural properties (in this case, the lattice parameters), the mean squared deviation (MSD) was calculated (Equation 3).

$$MSD = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (r_i - r_0)^2 \quad (3)$$

The value  $r_i$  represents the computed lattice parameter for the particular XC-functional and  $r_0$  represents the experimental lattice parameter taken from Refs. 16 and 89.

The MAD and the root-mean-square deviation (RMSD) of the XC-classes for the Li-vacancy formation energies as well as for the migration energies were calculated for each Li-vacancy (defined by the Wyckoff position) and each corresponding possible migration energy. The  $E_{\text{MAD}}$  was calculated according to Equation (4):

$$E_{\text{MAD}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |E_0 - E_i| \quad (4)$$

with  $E_0$  as reference energy and  $E_i$  as energy of the  $i$ th XC-functional. The absolute deviation ( $E_{\text{AD}} = |E_0 - E_i|$ ) is first calculated for each  $i$ th XC-functional, see Tables S5–S7 for Li-vacancies formation energies  $E_{\text{form}}[V_{\text{Li}}^{\text{x}}]$  and Tables S9–S11 for Li-vacancies migration energies  $E_{\text{mig}}$ , and then used to calculate  $E_{\text{MAD}}$  by applying Equation (4). In the framework of this study, we distinguished between the  $E_{\text{MAD}}$  per XC ( $E_{\text{MAD,XC}}$ ) and the total  $E_{\text{MAD}}$  ( $E_{\text{MAD,Total}}$ ). Both energy values were calculated for each individual Li-vacancy formation energy or Li-vacancy migration energy.  $E_{\text{MAD,XC}}$  is calculated for each of the four XC-classes [LDA, GGA, GGA-D3(BJ), and vdW-DF], while  $E_{\text{MAD,Total}}$  considers all four XC-classes within the XC+D3(BJ) approach. Therefore  $E_{\text{MAD,Total}}$  contains a total of 11 different XC-functionals – 1x LDA, 3x GGA (PBE, PW91, and PBEsol), 2x GGA-D3(BJ) [PBE-D3(BJ) and PW91-D3(BJ)], and 5x vdW-DF (optPBE, optB88, optB86b, vdW-DF2, and revvdW-DF2). The number of XC-functionals was reduced from 17 to 11 during the study because some XC-functionals showed convergence problems in the Li-vacancy calculations or the calculated lattice parameters showed poor agreement with the experimental data (Section 3.1). Therefore, we excluded AM05,<sup>47–49</sup> HL,<sup>50</sup> CA,<sup>51</sup> WI,<sup>52</sup> PZ,<sup>53</sup> VWN,<sup>54</sup> and revPBE<sup>61</sup> for the calculation of the Li-vacancy formation energies and migration energies as well as for the uncertainty estimation.

For the three LIPON-structures studied, there are neither experimental data nor results of benchmark methods (e.g., higher level of theory approaches or XC-functionals, such as hybrid functionals) that can be used as reference energies. Therefore, the reference energy  $E_0$  has been estimated as a weighted arithmetic mean value ( $E_{\text{WAV}}$ ) according to Equation (5):

$$E_0 = E_{\text{WAV}} = \sum_{i=1}^N \chi_i E_i / \sum_{i=1}^N \chi_i \quad (5)$$

with  $\chi_i$  as weighting factor (Table 1) and  $E_i$  as Li-vacancy formation energy or migration energy of the  $i$ th XC-functional. The RMSD was calculated by Equation (6):

$$E_{\text{RMSD}} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (E_0 - E_i)^2} \quad (6)$$

We defined the uncertainty  $\tilde{U}$  for a XC-functional according to Equation (7), which is calculated by taking into account the mean value of  $E_{\text{MAD}}$  considering all lithium (Wyckoff) positions or migration barriers:

$$\tilde{U} = \frac{1}{N^{\text{XC}}} \sum_{i=1}^{N^{\text{XC}}} E_{\text{MAD},i}^{\text{XC}} \quad (7)$$

The uncertainty  $\tilde{U}$  includes all Li-vacancy formation or migration energies. In analogy to  $E_{\text{MAD}}$ , a distinction is made between the uncertainty per XC ( $\tilde{U}_{\text{XC}}$ ) and the total uncertainty ( $\tilde{U}_{\text{total}}$ ).  $\tilde{U}_{\text{XC}}$  indicates the range of fluctuation for a XC-class among a variety of other XC-classes.  $\tilde{U}_{\text{total}}$  gives the average fluctuation range over all four XC-classes or over all 11 XC-functionals within a LIPON model structure. Furthermore, we determine the maximum uncertainty  $\tilde{U}_{\text{max}}$  for both, the Li-vacancy formation and the Li-vacancy migration energies based on the  $\tilde{U}_{\text{total}}$  of the three LIPON model structures, where  $\tilde{U}_{\text{max}}$  corresponds to the maximum value of  $\tilde{U}_{\text{total}}$ . Thus, the uncertainty values cannot give any information about the accuracy of individual XC-functionals or their classes, but give a kind of fluctuation range for DFT results based on identical calculations with different XC approaches. It should be noted that changing parameters or conditions, such as charged instead of uncharged Li-vacancies, or changing other parameters, for example, convergence criteria for the structure optimization, can lead to a variation of the uncertainty.

In addition, the influence of the zero-point energy (ZPE) on the uncertainty  $\tilde{U}$  for the Li-vacancy formation and migration energy was tested exemplarily on a formation energy (Li-vacancy type 1 position), as well as on a migration energy (V(II)-V(I) diffusion path) within the 2.5D-LIPON structure. However, it appears that the consideration of the ZPE has only a small effect on the obtained uncertainties for the Li-vacancy formation as well as the migration energies. Overall, it was found that the uncertainties of the Li-vacancy formation energies tend to increase by considering the ZPE (on average by +6 meV), while the Li-vacancy migration energies tend to decrease (on average by –1 meV to –2 meV) (Table S1). However, the finding does not affect the conclusions obtained regarding the behavior of the XC-classes within the XC+D3(BJ) approach. An analogous behavior is obtained when the ZPE is included into the total energy  $E_{\text{total}}$  for the LIPON model systems without Li-vacancies (0D-, 1D-, and 2.5D-LIPON) (Table S2). In this case, the ZPE changes the total energy  $E_{\text{total}}$  by max. 2% and the obtained deviations within an XC-class are nearly identical. Therefore, we assume the ZPE does not influence the drawn conclusions of this study and we have not considered ZPE to have a reasonable computational effort.

To ensure that each XC-functional class contributes equally to  $\tilde{U}$ , the weighted arithmetic mean value  $E_{\text{WAV}}$  is used instead of the mean value (Equation 4). In this way, the vdW-DFs with the largest number of different XC-functionals do not dominate the  $E_{\text{MAD}}$  and therefore the uncertainty  $\tilde{U}$ .

**TABLE 1** Weighting factors for the XC-classes of LDA, GGA, GGA-D3(BJ), and vdW-DF

XC-functional class	$\chi_i$
LDA	1
GGA	$\frac{1}{3}$
GGA-D3(BJ)	$\frac{1}{2}$
vdW-DF	$\frac{1}{5}$

Abbreviations: GGA, generalized gradient approximation; LDA, local-density approximation; XC, exchange-correlation.

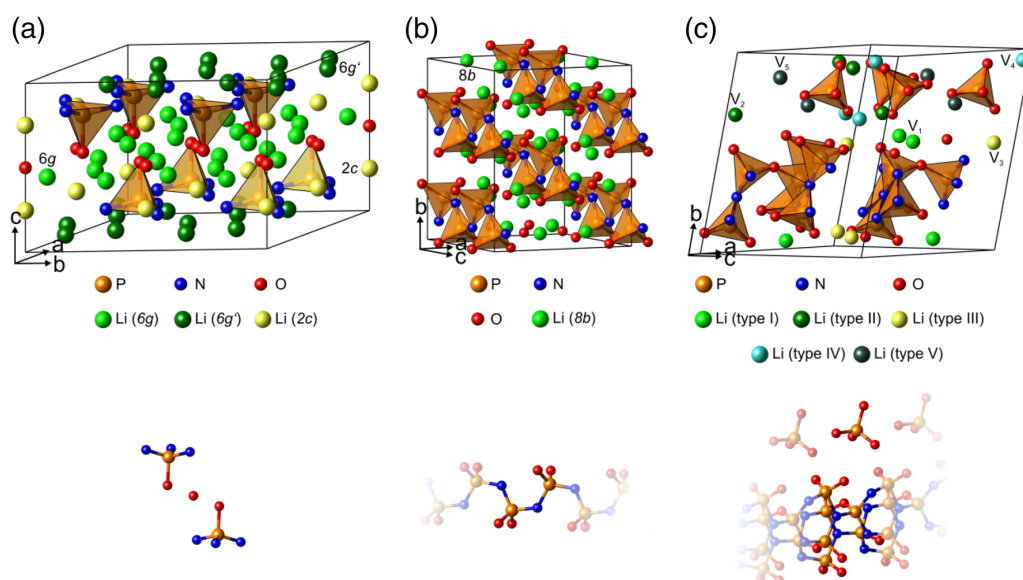
However, the whole uncertainty analysis depends significantly on the  $E_{WAV}$  values (Equation 7). In order to obtain a more detailed understanding of the influence of  $E_{WAV}$  on the calculated uncertainties  $\tilde{U}$  for the Li-vacancy formation energies  $E_{form}[V_{Li}^x]$  (Section 3.2) and the Li-vacancy migration energies  $E_{mig}$  (Section 3.3),  $E_{WAV}$  was varied by  $\pm 10\%$  and the changes in the uncertainty per XC-class have been characterized. The  $\pm 10\%$  variation range corresponds to a few hundred meV for the Li-vacancy formation energies and mostly below 100 meV for the Li-vacancy migration energies. In summary, the shift of the  $E_{WAV}$  values to larger energy values (+10%) initially favors, the XC-classes LDA and GGA-D3(BJ), which usually tend to overestimate the energy values. The influence of these XC-classes can be divided into two parts: First, the uncertainty of LDA and GGA-D3(BJ) decreases (Figures S2 and S3) as  $E_{WAV}$  converges toward their Li-vacancy formation energies  $E_{form}[V_{Li}^x]$  or migration energies  $E_{mig}$ . Second, the uncertainty for LDA and GGA-D3(BJ) increases as the  $E_{WAV}$  value reaches a tipping point where  $E_{WAV}$  exceeds  $E_{form}[V_{Li}^x]$  or  $E_{mig}$  and the gap between  $E_{WAV}$  and  $E_{form}[V_{Li}^x]$  or  $E_{mig}$  increases again, leading to increasing uncertainties. However, a shift from  $E_{WAV}$  to higher energy values leads to a situation in which the XC-classes that tend to underestimate energy values (GGA and vdW-DF) are disfavored. The gap between  $E_{form}[V_{Li}^x]$  or  $E_{mig}$  and  $E_{WAV}$  becomes larger and larger leading to increasing uncertainties. An analogous effect occurs when varying  $E_{WAV}$  to lower energy values ( $-10\%$ ), with the difference that in this case the XC-classes are preferred, which tend to underestimate the energy values (GGA and vdW-DF). Overall, the variation of the  $E_{WAV}$  values shows that a change of  $E_{WAV}$  simultaneously favors two XC-classes, while the remaining two XC-classes are disadvantaged. This effect varies for the LIPON structures and is

the strongest within the 0D-LIPON structure and the weakest within the 2.5D-LIPON structure. Based on this analysis, it can be demonstrated that the choice of an appropriate reference value is not trivial, but our reference value  $E_{WAV}$  seems to be a good compromise. This is because it balances between the XC-classes that tend to overestimate and those that tend to underestimate the energy values without favoring either side.

## 2.2 | Structural models

Three LIPON structures were considered as LIPON model systems, which differ in the cross-linking of the  $PO_uN_{4-u}$ -structural units. The first structure, called 0D-LIPON, was experimentally observed by Baumann and Schnick in 2015.<sup>89</sup> The structural formula is  $Li_{14}P_2O_3N_6$  and the corresponding unit cell possess the space group P3 (#147).<sup>89</sup> The anionic lattice is composed of isolated  $PON_3^{x-}$ -tetrahedrons (with charge  $x$ ) and oxygen ions, which occupy the 2c Wyckoff position and stabilize the  $PON_3^{x-}$ -tetrahedra<sup>17,89</sup> (Figure 1A). The lithium ions fully occupy three different Wyckoff positions: 6g, 6g', and 2c (Figure 1A). The 6g and the 6g' differ in their orientation to the  $PON_3^{x-}$ -tetrahedrons. The lithium ion at 6g is located at the oxygen-bearing tip of the  $PON_3^{x-}$ -tetrahedrons, while the lithium ion at 6g' is located at the nitrogen-bearing base and the 2c position is centered to the  $PON_3^{x-}$ -tetrahedrons.

The second structure was experimentally observed and theoretically validated in 2013 by Senevirathne et al.,<sup>16</sup> which we labeled with 1D-LIPON. The structural formula  $Li_2PO_2N$  possesses a unit cell with space group Cmc2<sub>1</sub> (#36).<sup>16</sup> In this unit cell all Wyckoff positions are



**FIGURE 1** Illustration of the three considered LIPON structures. (A) 0D-LIPON (Ref. 17) with isolated  $PON_3^{x-}$ -tetrahedrons, (B) 1D-LIPON (Ref. 16) with  $PO_2N_2$ -chains and (C) 2.5D-LIPON (Ref. 18) with connected  $PO_uN_{4-u}$ -planes and  $PO_4^{3-}$ -tetrahedrons. LIPON, lithium phosphorus oxynitride

occupied, the lithium and oxygen ions occupy the  $8b$  positions, while the phosphorus and nitrogen ions occupy the  $4a$  positions (Figure 1B). Characteristic structural units for 1D-LIPON are planar  $\text{PO}_2\text{N}_2$ -chains which are oriented parallel to the  $c$ -axis. The  $\text{PO}_2\text{N}_2$ -tetrahedra are linked via  $\text{sp}^2$ -hybridized nitrogen atoms<sup>16</sup> and form P-N-P-N-chains (Figure 1B). The chain containing solid-state structure is stabilized by nonbridged oxygen ions.<sup>16</sup> The lithium ions are located near the oxygen ions.

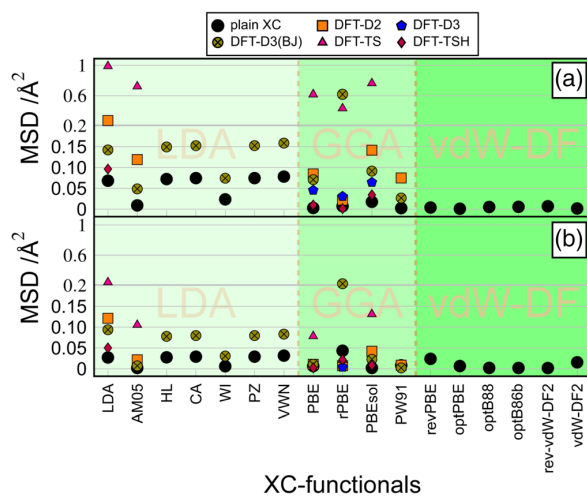
The third structure was theoretically determined in 2016 by Sicolo et al by means of a combination of genetic algorithm and DFT, which used the structural formula of  $\text{Li}_5\text{P}_4\text{O}_8\text{N}_3$ . Subsequently, a simulated annealing process by means of *ab initio* molecular dynamics was applied to refine the structure.<sup>18,20</sup> The so obtained pseudocrystalline structure possess  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ -2.5D units as well as isolated  $\text{PO}_4^{3-}$ -tetrahedrons.<sup>18</sup> The  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ -2.5D units are two stacked  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ -planes which are linked by an oxygen bridge. Due to the feature of connected planes, the structure is referred as 2.5D-LIPON. The  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ -planes consist of  $\text{PO}_2\text{N}_2$ - and  $\text{PO}_4^{3-}$ -units. Within this structure, the lithium ions occupy a total of five energetically distinct positions for which no Wyckoff positions can be assigned.

### 3 | RESULTS

#### 3.1 | Effect of the XC-functionals on the lattice parameters of 0D- and 1D-LIPON

To obtain a first overview of the structural performance of the chosen LDA, GGA, and vdW-density functionals (DF), the lattice parameters of the 0D- and 1D-LIPON structures for which experimental values are available were calculated. The LDA and GGA functionals were also employed with different dispersion corrections by Grimme et al.<sup>66-68</sup> and by Tkatchenko and Scheffler.<sup>69-71</sup> The dispersion corrections chosen are explicitly D2, D3, D3(BJ), TS, and TSH. When dispersion correction parameters are not available for a given LDA or GGA functional, the D2, D3, and D3(BJ) dispersion correction parameters of PBE were employed. This was the case for the density functionals: LDA, HL, CA, WI, PZ, VWN, rPBE, and PW91. Unfortunately, not every calculation of the combination of the XC-functionals with or without dispersion correction converged (e.g., HL, CA, WI, PZ, and VWN in combination with D2, D3, TS, and TSH dispersion corrections show no convergence).

To characterize the performance of the XC-functionals and dispersion corrections with respect to the structural values, the MSDs (Equation 3) were determined using the available experimental lattice parameters<sup>16,89</sup> (Figure 2). The essential feature of both structures is the layer formation between the anionic  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ -lattice and the lithium ions. We assume that dispersion interactions occur between them, which contribute to the stabilization of the structures. This requires the use of dispersion corrections or vdW-functionals, which have not been considered in previous studies of LIPON. The theoretically generated 2.5D-LIPON<sup>18</sup> structure was left out of this consideration.



**FIGURE 2** MSD of the calculated lattice parameters compared to the experimental structures of Baumann and Schnick (0D-LIPON: Ref. 89) and Senevirathne et al. (1D-LIPON: Ref. 16) as a function of various XC-functionals. (A) 0D-LIPON structure and (B) 1D-LIPON structure. LIPON, lithium phosphorus oxynitride; MSD, mean squared deviation; XC, exchange-correlation

The best agreement of the computed lattice parameters with experimental values was obtained with almost all vdW-DF and some GGA functionals (Tables S3 and S4). Also, some GGA functionals show a reasonable agreement in combination with dispersion correction. The different dispersion corrections lead to different structural deviations, which only in some cases give a better agreement with the experimental data than the pure density functional. This is true, for example to PBE and rPBE, which yield lattice parameters closer to experimental values when dispersion correction is applied. The best agreement with experimental values among the different dispersion corrections provides the D3(BJ) approach. While all density functionals in combination with dispersion correction show acceptable agreement with the crystal structures, the DFT-TS represents an exception (Tables S3 and S4). Large deviations for this methodological approach were obtained for the 0D-LIPON structure, especially. It is remarkable that the DFT-TS and DFT-D2 approaches show different results regarding the lattice parameters, although they differ only by the fact that the dispersion coefficients and damping functions of DFT-TS depends on the charge-density. Furthermore, it is noted that some XC-functionals (AM05, PBE-TSH, rPBE, revPBE) showed convergence problems in the calculations of structures with Li-vacancies and were not used for this reason.

In summary, vdW-DFs provide lattice parameters in good agreement with experimental data for the 0D- and 1D-LIPON structures. Typically, calculated lattice parameters of the plain GGA and LDA functionals agree better with experimental parameters. This indicates a small impact of long-range interactions to the geometrical structure. LDA overestimates the lattice parameters with dispersion corrections, even more than without.

In order to select a sufficient variance of the methodological approaches and to include commonly used XC-functionals for the study of solid electrolytes, one LDA, three GGA (PBE, PBEsol, PW91), two GGA-D3(BJ) [PBE-D3(BJ), PW91-D3(BJ) – with the PBE parameters for the D3(BJ) correction] and five vdW-DF (optPBE, optB88, optB86b, rev-vdW-DF2, and vdW-DF2) were selected for the investigation of the uncertainty related to the kinetic and thermodynamic properties of LIPON. For this purpose, the LIPON model structures were structurally optimized and evaluated for each XC-functional and then used to estimate the uncertainty.

### 3.2 | Li-vacancy formation energies in various LIPON structures

The formation of defects within a solid state is a key process which leads to ion transport such as the self-diffusion of ions. The formation of defects depends on the solid-state structure as structures react in different ways to compensate the interaction with the defect site (vacancy or interstitial ion). Structural units in close proximity can either expand or contract to compensate the defect. Therefore, considering the variety of structural units as model systems including isolated tetrahedrons, chains or planes is crucial to capture the overall picture for LIPON. Thus, the Li-vacancy formation energies in all three LIPON structures are analyzed by applying the various density functional approaches.

A thermodynamic consideration of the energies of formation would include the influence of temperature and volume. Therefore, the Gibbs free energy would be considered in Equation (1) according to Freysoldt et al.<sup>82</sup> In this case, the total energies  $E_{\text{tot}}[V_{\text{Li}}^{\times}]$  and  $E_{\text{tot}}[\text{Li}_{\text{Li}}^{\times}]$  would be replaced by the free energies  $F(V, T) = E_{\text{tot}}[T = 0 \text{ K}, V] + F^{\text{el}}(V, T) + F^{\text{qh}}(V, T) + F^{\text{ah}}(V, T)$  with the electronic  $F^{\text{el}}(V, T)$ , quasiharmonic  $F^{\text{qh}}(V, T)$ , and anharmonic  $F^{\text{ah}}(V, T)$ . As an approximation, we consider in this study the Li-vacancy formation energy at  $T = 0 \text{ K}$  and under constant volume (isochoric) conditions for which consequently  $F \approx E_{\text{tot}}[T = 0 \text{ K}, V]$ . Thus, the calculated Li-vacancy formation energies  $E_{\text{form}}[V_{\text{Li}}^{\times}]$  correspond to the Gibbs free energies of formation  $G_{\text{form}}[V_{\text{Li}}^{\times}](P, T)$ . Both values are linked by the Gibbs-Helmholz equation:  $\Delta G(T) = \Delta E(T) + p\Delta V(T) - T\Delta S(T)$  with  $p$  as pressure,  $\Delta V(T)$  as volume change,  $T$  the temperature and  $\Delta S(T)$  as entropy change. At finite temperatures (e.g., at room temperature) it is shown that  $G(T) \approx G(T = 0 \text{ K})$ , because the errors for entropy  $S$  and enthalpy  $H$  compensate each other.<sup>90</sup> Therefore the assumption that  $E_{\text{form}}[V_{\text{Li}}^{\times}]$  corresponds to  $G_{\text{form}}[V_{\text{Li}}^{\times}](P, T)$  is reasonable.

#### 3.2.1 | Li-vacancy formation energies for 0D-LIPON

From an energetic point of view, the 6g Wyckoff-position is the most favorable position of the three lithium Wyckoff-positions of the 0D-LIPON structure for the formation of a Li-vacancy, followed by the 2c and 6g' positions.<sup>17</sup> This order of preference for the formation

of a Li-vacancy is represented by all 11 XC-functionals (Figure S4), were the Li-vacancy formation energies differ by up to 0.57 eV. More specifically, the Li-vacancy formation energies vary for the 6g position in the range of 2.03 to 2.52 eV, for the 6g' one between 2.77 and 3.29 eV and for the 2c one between 2.20 and 2.77 eV due to the selected XC-functionals and dispersion corrections. Thus, the weighted arithmetic average of the Li-vacancy formation energies  $E_{\text{WAV}}$  are 2.27 eV for the 6g position, 3.03 eV for 6g', and 2.51 eV for 2c.

The smallest  $E_{\text{form}}[V_{\text{Li}}^{\times}]$  values are obtained for the pure PBE functional and the largest values for PBE-D3(BJ), which are similar to LDA (Figure S4). One reason for the strong deviations is that the model structures of Li-vacancy-free LIPON, Li-vacancy containing LIPON and the lithium metal bulk phases are differently described by the individual XC+D3(BJ) approaches. The Li-vacancy formation energies  $E_{\text{form}}[V_{\text{Li}}^{\times}]$  change only by 0.10–0.22 eV within a XC-class (except LDA) considering the individual Wyckoff positions (Figure S4). The dependence of  $E_{\text{MAD, XC}}$  and the uncertainty of the calculated Li-vacancies formation energies on the different XC-classes is shown in Figure 3A. The  $E_{\text{MAD, XC}}$  indicates the deviation within an XC-class [or total ( $E_{\text{MAD, total}}$ ) over all XC] with respect to the  $E_{\text{WAV}}$  Li-vacancy formation energies for a given Wyckoff position of Li-vacancy.

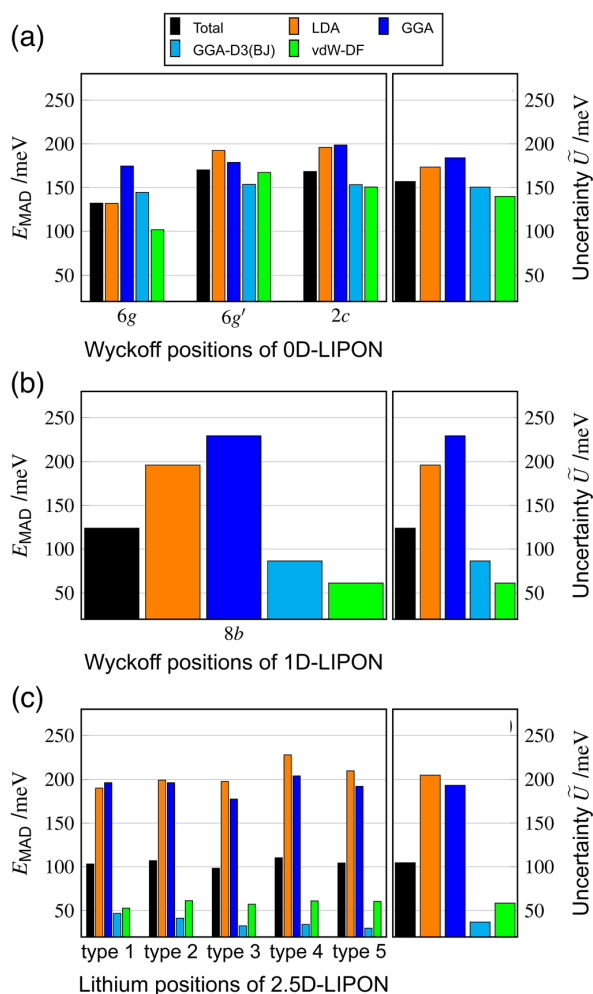
The Li-vacancy formation energies  $E_{\text{form}}[V_{\text{Li}}^{\times}]$  are on average overestimated by LDA (6%) and GGA-D3(BJ) (5%) and underestimated by GGA (8%) and vdW-DF (6%) compared to  $E_{\text{WAV}}$  (Figure S7).

Overall, the  $E_{\text{MAD, XC}}$  values for all three Wyckoff positions vary in the range of 102–199 meV. The lowest  $E_{\text{MAD, XC}}$  values are obtained with the GGA-D3(BJ) approach, except for the 6g position for which the vdW-DF approach exhibits smallest values (Figure 3A and Table S5). A similar bias is obtained for the highest  $E_{\text{MAD, XC}}$  values, belonging to the LDA and GGA approaches. Both, GGA-D3(BJ) and vdW-DF, have in common that they take into account dispersive interactions, which shows their importance for the calculation of the energetic values. The total uncertainty  $\hat{U}_{\text{total}}$  for all XC-functional approaches is 157 meV. Here, the smallest uncertainty  $\hat{U}_{\text{XC}}$  for the XC-classes relates to vdW-DF (140 meV) and GGA-D3(BJ) (150 meV), while the largest relates to LDA (173 meV) and GGA (184 meV).

#### 3.2.2 | Li-vacancy formation energies for 1D-LIPON

Within the 1D-LIPON structure, lithium completely occupies the 8b Wyckoff positions.<sup>16</sup> The calculated Li-vacancy formation energies  $E_{\text{form}}[V_{\text{Li}}^{\times}]$  vary similarly to those for 0D-LIPON structure by about 0.51 eV depending on the XC+D3(BJ) approaches (Figure S5). The absolute values for the vacancy formation energies  $E_{\text{form}}[V_{\text{Li}}^{\times}]$  are higher than for the 0D-LIPON structure in the range of 4.53 and 5.04 eV (Table S6). Similar relative ratios between the XC+D3(BJ) approaches are obtained for 0D- and 1D-LIPON. For PBE again the smallest  $E_{\text{form}}[V_{\text{Li}}^{\times}]$  values are obtained, while with LDA [and PBE-D3(BJ)] the largest energy values are received. The  $E_{\text{WAV}}$  Li-vacancy formation energy is 4.84 eV and the fluctuation range for the XC-classes (except LDA) is between 0.13 and 0.19 eV (again similar to 0-LIPON).





**FIGURE 3**  $E_{\text{MAD}}$  and uncertainties  $\tilde{U}$  of the Li-vacancy formation energies for different XC+D3(BJ) approaches and total for (A) 0D-LIPON, (B) 1D-LIPON, and (C) 2.5D-LIPON. LIPON, lithium phosphorus oxynitride; XC, exchange-correlation

The Li-vacancy formation energies  $E_{\text{form}}[V_{\text{Li}}^{\text{X}}]$  are on average overestimated by LDA (4%), GGA-D3(BJ) (2%), and vdW-DFs (1%) and underestimated by GGA (5%) compared to  $E_{\text{WAV}}$  (Figure S8). Similar to the 0D-LIPON structure, the smallest  $E_{\text{MAD,XC}}$  was obtained for GGA-D3(BJ) (86 meV) and vdW-DF (61 meV), which involve the description of dispersion interactions (Figure 3B). Significantly larger  $E_{\text{MAD,XC}}$  are obtained for LDA (196 meV) and GGA (230 meV). The total uncertainty  $\tilde{U}_{\text{total}}$  over 11 XC+D3(BJ) approaches is 124 meV.

The difference between XC+D3(BJ) approaches that account for dispersion interactions and those that do not is significantly larger for the 1D-LIPON structure than for the 0D-LIPON structure. The reason for this is the increasing importance describing the dispersion interactions due to the  $\text{PO}_2\text{N}_2$ -chain structure.

### 3.2.3 | Li-vacancy formation energies for 2.5D-Lipon

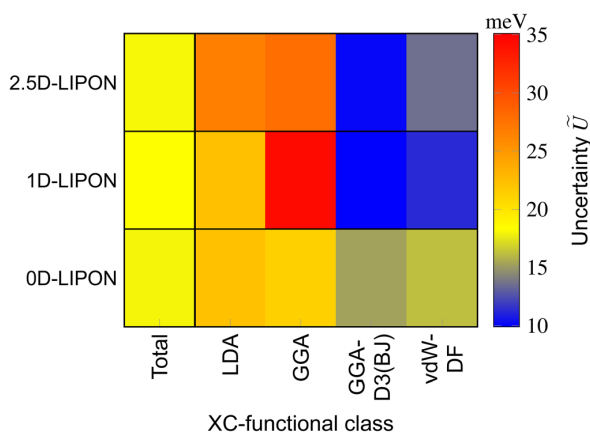
The pseudo-crystalline character of the 2.5D-LIPON structure is characterized by five lithium positions that cannot be assigned to any Wyckoff positions.<sup>18</sup> The most energetically favorable position for a Li-vacancy formation is Type I, followed by Type II, Type III, Type IV, and Type V (Figure S6). The order of Li-vacancy formation is the same for all used XC+D3(BJ) approaches. Compared to the previous two LIPON structures, the Li-vacancy formation energies  $E_{\text{form}}[V_{\text{Li}}^{\text{X}}]$  vary by about 0.51 eV within the XC+D3(BJ) approaches. Again, regardless of the lithium (type) position, the highest Li-vacancy formation energy  $E_{\text{form}}[V_{\text{Li}}^{\text{X}}]$  values were obtained for LDA and the lowest for PBE. The  $E_{\text{WAV}}$  Li-vacancy formation energies are in the range of 4.89 eV (Type I) to 5.80 eV (Type 5) (Table S7) and the fluctuation range within the XC-functional classes (except LDA) is between 0.06 and 0.16 eV.

Similar to the 0D- and 1D-LIPON structures, LDA (4%) overestimates the Li-vacancy formation energies  $E_{\text{form}}[V_{\text{Li}}^{\text{X}}]$  compared to  $E_{\text{WAV}}$ , while underestimation results for GGA (4%) (Figure S9). Compensating overestimation and underestimation of the XC+D3(BJ) approaches of the GGA-D3(BJ) and vdW-DF classes results in a deviation of almost zero on average (Figure S9). The largest  $E_{\text{MAD,XC}}$  again occurs when LDA is used (except Type I), followed by the use of GGA (Figure 3C). There are also similarities in the uncertainty  $\tilde{U}$ , with the lowest values again obtained for GGA-D3(BJ) (37 meV) and vdW-DF (58 meV) and the highest values for LDA (205 meV) and GGA (193 meV). Overall, the total uncertainty  $\tilde{U}_{\text{total}}$  amounts to 105 meV.

### 3.2.4 | Effect of the structural features of LIPON structures on the Li-vacancy formation energies

A comparison of the three different LIPON structures shows that the XC-functionals do not describe the Li-vacancy formation energies  $E_{\text{form}}[V_{\text{Li}}^{\text{X}}]$  in the same way, leading to uncertainties per XC-functional ( $\tilde{U}_{\text{XC}}$ ) between 37 and 205 meV (Figure 4 and Table S8). In general, LDA and GGA approaches over- or underestimate the Li-vacancy formation energies for all three LIPON structures in the same way (by about +4% to +7% for LDA and -4% to -5% for GGA). In contrast, the GGA-D3(BJ) and vdW-DF approaches partially over- or underestimate the Li-vacancy formation energies in some cases by up to 6% [GGA-D3(BJ)] and -5% (vdW-DF), respectively, for the different LIPON structures resulting in a compensation in the average  $\pm 0\%$  (Figures S7–S9).

The decreasing uncertainties  $\tilde{U}_{\text{XC}}$  arise from 0D- to 2.5-LIPON structure for GGA-D3(BJ) and vdW-DF. This is also true for the total uncertainty  $\tilde{U}_{\text{total}}$  and has its origin in the increase of the dispersion interactions due to the cross-linking  $\text{PO}_2\text{N}_{4-u}$ -structural units within the anionic lattice. Thus, smaller fluctuation ranges are obtained, when approaches involving the description of dispersion interactions were used. In contrast, LDA and GGA results show a qualitatively similar description of the Li-vacancy formation energies  $E_{\text{form}}[V_{\text{Li}}^{\text{X}}]$  of different LIPON structures with a higher total deviation compared to the



**FIGURE 4** Uncertainties  $\tilde{U}$  of the (total) Li-vacancy formation energies of different LIPON structures calculated by LDA, GGA, GGA-D3(BJ), and vdW-DF. LIPON, lithium phosphorus oxynitride

mean value of all XC+D3(BJ) approaches ( $E_{WAV}$ ).  $\tilde{U}_{XC}$  are about  $\sim 200$  meV for LDA and GGA independent of the LIPON structure (Figure 4).  $\tilde{U}_{total}$  is suitable to estimate the total energy fluctuation range caused by the DFT approach, since it represents the total variation across all XC-classes. In contrast,  $\tilde{U}_{XC}$  can be used to estimate the description of an XC-class of a particular material system.

### 3.3 | Diffusion of Li-vacancies in various LIPON structures

Ionic transport through the solid electrolyte has a major impact on the efficiency of a LIB. Therefore in the following sections, we determine the migration energies of the Li-vacancy diffusion ( $E_{mig}$ ) for the different LIPON structures, also as a function of the XC+D3(BJ) approaches. Analogous to the Li-vacancy formation energies, we assume the lithium vacancies to be uncharged. Note that even if the Li-vacancy diffusion is characterized by means of cNEB, the motion of the Li ions is considered.

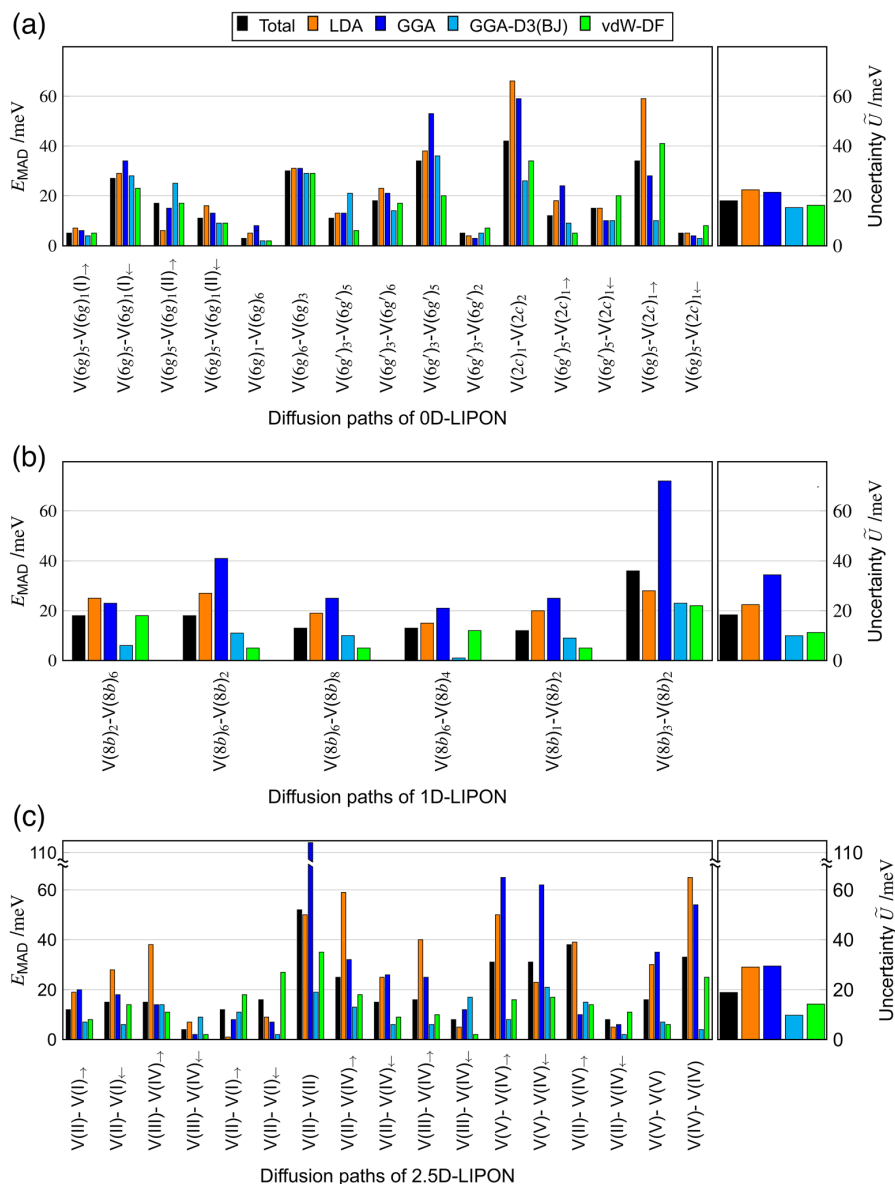
#### 3.3.1 | Diffusion of Li-vacancies within 0D-LIPON

The Li-vacancy diffusion within the 0D-LIPON structure can occur via three Wyckoff positions, namely  $6g$ ,  $6g'$ , and  $2c$ .<sup>17</sup> Within a Wyckoff position, diffusion proceeds in a zig-zag pattern through the  $ab$ -plane and corresponds to a two-dimensional diffusion. In addition, diffusion is possible between the  $6g$ ,  $6g'$ , and  $2c$  positions corresponding to a one-dimensional diffusion along the  $c$ -axis. In the chosen 0D-LIPON supercell structure ( $2 \times 2 \times 1$  super cell with 100 atoms), a total of 28 diffusion paths were determined, which are partly energetically identical. Therefore, the number of diffusion paths can be reduced to 10, by excluding the energetically identical paths. Each of the diffusion paths exhibits one diffusion barrier. An

exception is the path  $V(6g)_5-V(6g)_1$ , for which two maxima and one metastable minimum have been found (Figure S10) in agreement with Ref. 17, leading to two diffusion barriers. The label  $V(6g)_5$  indicates a Li-vacancy (V), located at a  $6g$  Wyckoff position, while the number 5 indicates the Li-ion position that was removed (-Figure S11). Thus, the diffusion path  $V(6g)_5-V(6g)_1$  passes through the fifth Li and first Li within the  $6g$  Wyckoff positions. In total, 10 diffusion paths are formed by 11 diffusion barriers. Depending on the orientation of the diffusion path, the diffusion direction, and the Wyckoff positions, the migration barriers vary in the range from a few meV to about 1.9 eV (Figures S12 and S13).

Interestingly, the 11 investigated XC+D3(BJ) approaches describe the migration energies very similar in most cases. For example, the migration barrier of the  $V(6g)_6-V(6g)_3$  path is an exception. The Li-vacancy migration energies calculated with vdW-DF2 differ in some cases from the other vdW-DF's. It should be noted that in some cases the migration barriers calculated with GGA functionals are larger than those calculated with GGA-D3(BJ) [e.g.,  $V(6g')_3-V(6g')_5$  path], which is not expected due to the additive nature of the D3(BJ) approach. From an energetic point of view, this behavior cannot be explained at present, because the initial and final states are energetically identical. A qualitative difference of the XC+D3(BJ) approaches arises when considering the minimum along the  $V(6g)_5-V(6g)_1$  path, for which some approaches show an energetic shift from the global minimum to a local minimum (Figure S13). A significant difference between the pure GGA and the GGA-D3(BJ) (e.g., PBE:  $-4$  meV and PBE-D3(BJ):  $-93$  meV) shows the relevance for medium and long-range dispersion effects for the calculation of the diffusion paths of the considered 0D-LIPON structure.

Analogous to the migration energies  $E_{mig}$  (Figure S12), the  $E_{MAD, XC}$  varies depending on the diffusion path (Table S9) and the selected XC+D3(BJ) approach (Figure 5A). Overall the  $E_{MAD, XC}$  for GGA-D3(BJ) and vdW-DF are smaller than for LDA and GGA. Mostly, the  $E_{MAD, XC}$  for GGA-D3(BJ) is below the value of  $E_{MAD, Total}$  with a few exceptions, for example,  $V(6g)_5-V(6g)_1(II)_{\dots}$  or  $V(6g')_3-V(6g')_5$ . A similar bias is obtained for vdW-DF, but due to the different description within the vdW-DF's, the  $E_{MAD, XC}$  shows a stronger variance. The uncertainty  $\tilde{U}_{XC}$  reflects the  $E_{MAD, XC}$  behavior, with smallest values for GGA-D3(BJ) (15 meV) and vdW-DF (16 meV). The total uncertainty  $\tilde{U}_{total}$  accounts for a small number of 18 meV. Thus, the total uncertainty  $\tilde{U}_{total}$  for the migration energy  $E_{mig}$  is an order of magnitude smaller than that of the Li-vacancy formation energy  $E_{form}[V_{Li}^*]$ . The reason is that the migration energies are calculated in systems with the same supercell size, while the Li-vacancy formation energy is calculated using systems (such as LIPON and Li metal) with different supercell sizes. The  $E_{AD}$  values for the migration energies  $E_{mig}$  are in the low double-digit meV region (approximately between 0 meV and  $<50$  meV), see Tables S9–S11, whereas the  $E_{AD}$  values for the Li-vacancy formation energies  $E_{form}[V_{Li}^*]$  are in the low three-digit meV range (approximately between 50 meV and  $<250$  meV) (Tables S5–S7). This leads to significant differences between the kinetic and thermodynamic total uncertainties.



**FIGURE 5**  $E_{MAD,XC}$  and uncertainties  $\tilde{U}_{XC}$  of migration energies for different XC+D3(BJ) approaches and total ( $E_{MAD,total}$  and  $\tilde{U}_{total}$ ) for (A) 0D-LIPON, (B) 1D-LIPON, and (C) 2.5D-LIPON. See Figure S11 for the labelling of the Li-vacancy positions within 0D-, 1D-, and 2.5D-LIPON structure. LIPON, lithium phosphorus oxynitride

Whereas the LDA density functional overestimates most migration barriers by 6% on average, the pure GGA approach mostly underestimates migration barriers by 7% on average. For GGA-D3(BJ) and vdW-DF approaches, an assignment is hardly possible, both under- or overestimate the migration barriers compared to  $E_{WAV}$  by about  $\pm 2\%$  (Figure S16). The van-der-Waals interaction between anionic and cationic lattices is likely to be comparatively small due to the isolated  $PON_3^{X-}$ -tetrahedra in the 0D-LIPON structure. Nevertheless, the calculated Li-vacancy migration energies – especially the uncertainty – show (even with the small numbers) a small dependence on the XC-functional approach and the consideration of dispersion interactions.

### 3.3.2 | Diffusion of Li-vacancies within 1D-LIPON

The Li-vacancy diffusion occurs exclusively along the 8b Wyckoff positions in the 1D-LIPON. The diffusion can take place in the solid-state along all three directions but corresponds to a pure 1D-diffusion. A total of nine diffusion paths were determined, some of them are energetically identical and can therefore be reduced to six non-energetically identical paths. In contrast to the 0D-LIPON system, each diffusion path has only one diffusion barrier, resulting in a total of six diffusion barriers in 1D-LIPON. The diffusion barriers can be constructed within the chosen  $1 \times 2 \times 2$  supercell with 96 atoms. Two diffusion paths can be identified for each of the three directions,



varying in the range between 0.35 and 0.65 eV. An exception represents the diffusion path along the *c*-axis, which exhibits a much higher barrier of 1.65 eV. This path runs parallel to a PO<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-chain and the Li-ion gets close to the phosphorus atoms. For 1D-LIPON, similar trends of the performance of the XC+D3(BJ) approaches with respect to the migration barriers  $E_{\text{mig}}$  were found as for 0D-LIPON (Figure S14). The 11 XC+D3(BJ) approaches describe the migration barriers similar, and even higher similarity is obtained for GGA-D3(BJ) and vdW-DF2 compared to the 0D-LIPON structure (Table S10). The reason for this is probably the enhanced vdW interactions between the PO<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-chains and the lithium ions and the more homogeneous charge density within the PO<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-chains, which is probably better described by these approaches. The  $E_{\text{MAD,XC}}$  of the migration energies within the 1D-LIPON structure are similar to those of the 0D-LIPON structure (Figure 5B).  $E_{\text{MAD,XC}}$  values of GGA-D3(BJ) and vdW-DF approaches are smaller than those of LDA and GGA. This indicates that the dispersion interactions play a stronger role within the 1D-LIPON structure than in 0D-LIPON. The total uncertainty  $\tilde{U}_{\text{total}}$  across all six diffusion paths is 18 meV, while the uncertainty  $\tilde{U}_{\text{XC}}$  for the different XC-functional classes varies between 10 and 34 meV.

In terms of  $E_{\text{WAV}}$  migration energies, all six diffusion paths are overestimated by LDA (4%) and underestimated by GGA (5%). GGA-D3(BJ) overestimates five paths and one is underestimated, which leads to an average overestimation of 1%. vdW-DF under- and overestimate five pathways and the only last path is overestimated. Overall, the five different vdW-DFs cancel each other out, resulting in an average over- and underestimation of  $\pm 0\%$  (Figure S17).

### 3.3.3 | Diffusion of Li-vacancies within 2.5D-LIPON

Diffusion within the pseudo-crystalline 2.5D-structure can occur via the five energetically non-equivalent lithium positions.<sup>18</sup> Due to the parallel PO<sub>4</sub>N<sub>4</sub>-layers in the *bc*-plane, the Li-vacancy diffusion along the *b*-plane is not possible because of the large migration energy of about 5 eV. Therefore, a 2D-diffusion takes place exclusively within the *ac*-plane. Within the 2.5D-structure 10 non-energetically equivalent Li-vacancy diffusion paths were identified in a chosen  $2 \times 1 \times 2$  supercell with 80 atoms, resulting from a total of 39. Due to the directional dependence of the 10 diffusion paths studied, a total of 17 diffusion barriers can be determined. Depending on the orientation and the diffusion direction, the migration energies  $E_{\text{mig}}$  vary according to the XC+D3(BJ) approach in the range between 0.10 and 1.45 eV. The 11 XC+D3(BJ) approaches describe the behavior of the migration energy within the 2.5D-structure similar to the two previous structures (Figure S15). For the 2.5D-LIPON structure, there is also one diffusion path [V(II)-(I)] for which the PBE migration barrier is larger than the PBE-D3(BJ) barrier, which is surprising because of to the additive approach of D3(BJ). However, the difference between the migration energy of PBE and PBE-D3(BJ) is probably caused by a different energetic description of the initial and final states.

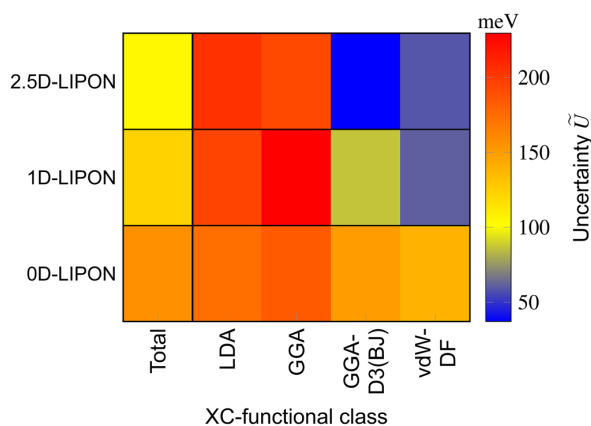
Likewise, the  $E_{\text{MAD,XC}}$  and uncertainties  $\tilde{U}_{\text{XC}}$  are similar to those of 0D-LIPON and 1D-LIPON (Figure 5C). The calculated  $E_{\text{MAD,XC}}$  also

yield values similar to those 0D- and 1D-LIPON, but for some cases relatively large derivations are found for GGA and LDA approaches. We suspect that the increasing role of vdW interactions is responsible for this behavior. Similar to 0D- and 1D-LIPON, there is a similar total uncertainty of 19 meV across all XC+D3(BJ) approaches and the 10 diffusion paths. The average uncertainty for the XC+D3(BJ) approaches varies in the range between 10 and 29 meV. Relatively large  $E_{\text{MAD,XC}}$  values for GGA originate in only two diffusion paths (Table S11). Due to the large number of diffusion barriers and their directional dependencies, an assignment of whether the XC-functional classes are over- or underestimated relative to the reference system is only possible to a limited extent.

LDA predominantly overestimates the migration energies by 7%, while GGA underestimates them by 8%. In contrast, GGA and vdW-DF over- and underestimate the migration energies resulting in a compensation of 0% for both XC-classes (Figure S18).

### 3.3.4 | Effect of the structural features of LIPON structures on the Li-vacancy migration energies

The Li-vacancy migration energies  $E_{\text{mig}}$  within the three LIPON structures are described very similar by all XC+D3(BJ) approaches except the vdW-DF2 functional. Regardless, the choice of the XC-functional approach has minimal influence on the energetic description of the diffusion paths. An exception is the metastable state in 0D-LIPON (Figure S10). In this case, a qualitative different energetic description of the path is present for vdW-DF2 and possibly also PW91. Both approaches lead to an energetic description in which a global minimum becomes a local minimum, resulting in a reversed diffusion direction (instead of initial to final state it becomes final to initial state). Thus, the choice of the XC+D3(BJ) approach does not affect the qualitative description of the diffusion path, except for the mentioned exception. The migration energies vary slightly, but the diffusion direction remains unchanged.



**FIGURE 6** Comparison of the (total) Li-vacancy migration energy uncertainties  $\tilde{U}$  of LDA, GGA, GGA-D3(BJ), and vdW-DF within the three studied LIPON structures. LIPON, lithium phosphorus oxynitride

The uncertainties  $\tilde{U}_{XC}$  for the XC+D3(BJ) approaches are quite small ranging from 10 to 35 meV (Figure 6 and Table S12) and the total uncertainty  $\tilde{U}_{total}$  represents a value of 18 meV. This is particularly small compared to the total values of the migration energies, which are in the order of a few meV up to 1.9 eV. The reason for the smaller uncertainties for the barriers in contrast to the Li-vacancy formation energies is that the migration energies are calculated within the same supercell, whereas for the determination of the Li-vacancy formation energies, structures of different supercells with different numbers of atoms are utilized.

### 3.4 | Maximum uncertainty of amorphous LIPON systems

In order to specify the uncertainty of amorphous LIPON in general and not only for individual LIPON model systems, the maximum uncertainty  $\tilde{U}_{max}$  is determined considering all model systems studied. We assume that our study covers a wide variety of different  $PO_xN_{4-x}$ -structural units and makes it possible to estimate the uncertainty of amorphous LIPON.  $\tilde{U}_{max}$  corresponds to the maximum  $\tilde{U}_{total}$  considering all three LIPON model systems for either the Li-vacancy formation  $E_{form}[V_{Li}^x]$  or the Li-vacancy migration  $E_{mig}$ . This means that the total  $\tilde{U}_{max}$  represents the maximum expected fluctuation range of a DFT value for any LIPON structure. For LIPON, the maximum uncertainty  $\tilde{U}_{max}$  for the Li-vacancies formation energy is 157 meV and for the Li vacancies migration energy is 19 meV.

## 4 | CONCLUSION

In order to investigate the thermodynamic and kinetic properties of LIPON or solid electrolytes in general and to evaluate density functional applied, we introduced an approach to determine the fluctuation range with respect to energy values obtained by DFT. The fluctuation range of the DFT approach was determined by the developed concept of uncertainty. We used three different LIPON structures as model systems to determine the uncertainty of the DFT description for each structure, as well as to establish the uncertainty for amorphous LIPON. To account for structural differences of amorphous solid electrolytes, the three LIPON model systems used differ in the cross-linking of the  $PO_xN_{4-x}$ -structural units.

To estimate the uncertainty or the fluctuation range of the energetic DFT values, 11 XC+D3(BJ) – LDA, PBE, PW91, PBEsol, PBE-D3(BJ), PW91-D3(BJ) [with PBE-D3(BJ) parameters], optPBE, optB88, optB86b, vdW-DF2, and rev-vdW-DF2 – approaches were employed to study the Li-vacancy formation and migration energies as most important values to characterize the lithium diffusion and the ionic transport properties. The total uncertainties  $\tilde{U}_{total}$  over the 11 XC+D3(BJ) approaches for the Li-vacancy formation energies  $E_{form}[V_{Li}^x]$  vary between 105 and 157 meV for the different model systems, and the total uncertainties  $\tilde{U}_{total}$  for the migration energies  $E_{mig}$  vary only between 18 and 19 meV. The differences between Li-vacancy formation and migration uncertainties, result from the fact that total energies of different systems were used to determine the Li-vacancy formation

energies, while the relative energies were utilized to determine the migration energies. For both Li-vacancy formation energies and migration energies, the lowest uncertainty  $\tilde{U}_{XC}$  for LIPON model systems resulting from using XC-classes that account for long-range interactions, such as GGA-D3(BJ) and vdW-DF. The maximum uncertainty  $\tilde{U}_{max}$  for amorphous LIPON considering all model systems can be estimated to be 157 meV for the Li-vacancy formation energies  $E_{form}[V_{Li}^x]$  and 19 meV for the lithium migration energies  $E_{mig}$ .

The study demonstrates that the calculated values of the Li-vacancy formation and migration energies are subject to fluctuations caused by the XC+D3(BJ) approach. Under the concept of uncertainty rather than presenting the total values calculated by particular DFT approach as the result, the values with the uncertainty as fluctuation range are presented. This shows how other DFT approaches describe the system. For example, within this approach the Li-vacancy formation energy for the 6g Wyckoff position in 0D-LIPON is given as  $2.272 \pm 0.157$  eV and the migration energy for the  $V(6g)_6-V(6g)_3$  path within the 6g Wyckoff position is given as  $0.377 \pm 0.019$  eV using the maximum uncertainty  $\tilde{U}_{max}$ . We believe that the introduction of the uncertainty increases the awareness of the fluctuation range in the energetic DFT results and is thus an improvement over the specification of the DFT values for thermodynamic and kinetic properties in only one value. We assume that the uncertainty approach in general can be applied to a large number of systems, leading to a better evaluation of obtained energetic DFT values.

### ACKNOWLEDGMENTS

Financial support is provided by the DFG via the GRK (Research Training Group) 2204 “Substitute Materials for Sustainable Energy Technologies.” P. H. and D. M. gratefully acknowledge the computing time granted by the high performance center of the Justus Liebig University in Giessen and Center for Scientific Computing (CSC) of the Goethe University Frankfurt. Open Access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

### DATA AVAILABILITY STATEMENT

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

### ORCID

Doreen Mollenhauer  <https://orcid.org/0000-0003-0084-4599>

### REFERENCES

- [1] J. B. Bates, *Solid State Ionics* **2000**, 135, 33.
- [2] J. B. Bates, N. J. Dudney, G. R. Gruzalski, R. A. Zuhr, A. Choudhury, C. F. Luck, J. D. Robertson, *J. Power Sources* **1993**, 43, 103.
- [3] J. B. Bates, N. J. Dudney, D. C. Lubben, G. R. Gruzalski, B. S. Kwak, X. Yu, R. A. Zuhr, *J. Power Sources* **1995**, 54, 58.
- [4] J. B. Bates, N. J. Dudney, G. R. Gruzalski, R. A. Zuhr, A. Choudhury, C. F. Luck, *Solid State Ionics* **1992**, 53–56, 647.
- [5] J. B. Bates, G. R. Gruzalski, N. J. Dudney, C. F. Luck, X. Yu, *Solid State Ionics* **1994**, 70–71, 619.
- [6] X. Yu, J. B. Bates, G. E. Jellison Jr., F. X. Hart, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, 524.
- [7] B. Wang, B. C. Chakoumakos, B. C. Sales, B. S. Kwak, J. B. Bates, *J. Solid State Chem.* **1995**, 115, 313.

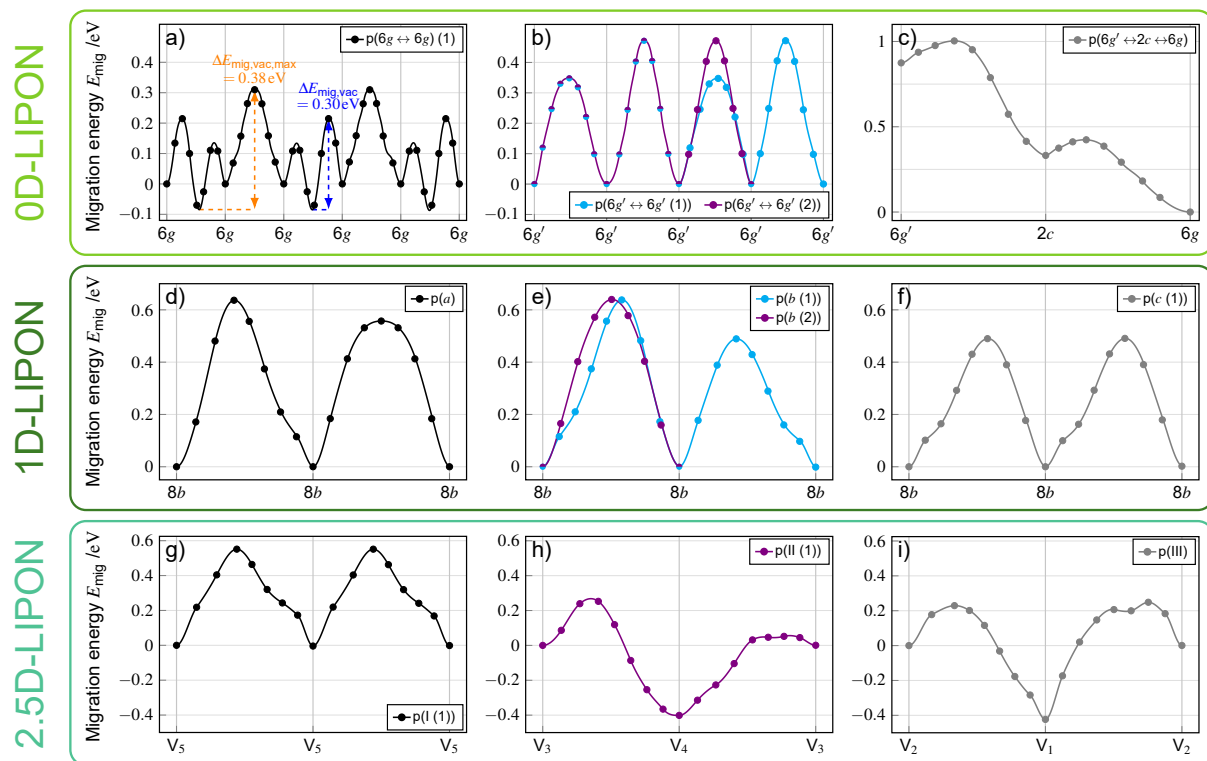
- [8] B. Wang, B. S. Kwak, B. C. Sales, J. B. Bates, *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, 183, 297.
- [9] J. B. Bates, N. J. Dudney, C. F. Luck, B. C. Sales, R. A. Zuhr, J. D. Robertson, *J. Am. Ceram. Soc.* **1993**, 76, 929.
- [10] N. J. Dudney, *Electrochem. Soc. Interface* **2008**, 17, 44.
- [11] N. J. Dudney, *J. Power Sources* **2000**, 89, 176.
- [12] L. Le Van-Jodin, F. Ducroquet, F. Sabary, I. Chevalier, *Solid State Ionics* **2013**, 253, 151.
- [13] N. J. Dudney, *Mater. Sci. Eng. B* **2005**, 116, 245.
- [14] A. Schwöbel, R. Hausbrand, W. Jaegermann, *Solid State Ionics* **2015**, 273, 51.
- [15] Y. A. Du, N. A. W. Holzwarth, *Phys. Rev. B* **2010**, 81, 44.
- [16] K. Senevirathne, C. S. Day, M. D. Gross, A. Lachgar, N. A. W. Holzwarth, *Solid State Ionics* **2013**, 233, 95.
- [17] A. Al-Qawasmeh, N. A. W. Holzwarth, *J. Power Sources* **2017**, 364, 410.
- [18] S. Siculo, K. Albe, *J. Power Sources* **2016**, 331, 382.
- [19] V. Lacivita, N. Artrith, G. Ceder, *Chem. Mater.* **2018**, 30, 7077.
- [20] S. Siculo, M. Fingerle, R. Hausbrand, K. Albe, *J. Power Sources* **2017**, 354, 124.
- [21] V. Lacivita, A. S. Westover, A. Kercher, N. D. Phillip, G. Yang, G. Veith, G. Ceder, N. J. Dudney, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 11029.
- [22] K. Leung, A. J. Pearse, A. A. Talin, E. J. Fuller, G. W. Rubloff, N. A. Modine, *ChemSusChem* **2018**, 11, 1956.
- [23] P. Hofmann, J. Aiaia, A. Zaichenko, J. Janek, D. Mollenhauer, W. G. Zeier, *Solid State Ionics* **2018**, 319, 170.
- [24] J. B. Boyce, B. A. Huberman, *Phys. Rep.* **1979**, 51, 189.
- [25] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 1396.
- [26] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 9982.
- [27] J. Reinhold, *Quantentheorie der Moleküle: Eine Einführung*, 5., überarb. ed., Springer Spektrum, Wiesbaden, Germany **2015**.
- [28] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 3rd ed., John Wiley & Sons, Chichester, UK **2017**.
- [29] D. Mollenhauer, J. Floss, H.-U. Reissig, E. Voloshina, B. Paulus, *J. Comput. Chem.* **2011**, 32, 1839.
- [30] D. Mollenhauer, N. Gaston, *J. Comput. Chem.* **2014**, 35, 986.
- [31] M. Kodrycka, K. Patkowski, *J. Chem. Phys.* **2019**, 151, 70901.
- [32] L. Goerigk, S. Grimme, *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, 6, 107.
- [33] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 1063.
- [34] V. Pande, V. Viswanathan, *Phys. Rev. Mater.* **2018**, 2, 3177.
- [35] P. Henkel, D. Mollenhauer, Influence of the  $\text{PO}_4\text{N}_{4-i}$ -structural units on the formation energies and transport properties of lithium phosphorus oxynitride: A DFT study, To be Submitted, **2021**.
- [36] H. Park, H. S. Koh, D. J. Siegel, *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 4675.
- [37] R. Xiao, H. Li, L. Chen, *Sci. Rep.* **2015**, 5, 14227.
- [38] S. S. Köcher, P. P. M. Schleker, M. F. Graf, R.-A. Eichel, K. Reuter, J. Granwehr, C. Scheurer, *J. Magn. Reson.* **2018**, 297, 33.
- [39] Q. Pang, A. Shyamsunder, B. Narayanan, C. Y. Kwok, L. A. Curtiss, L. F. Nazar, *Nat. Energy* **2018**, 3, 783.
- [40] A. Moradabadi, P. Kaghazchi, *Solid State Ionics* **2019**, 338, 74.
- [41] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **1993**, 47, 558.
- [42] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **1996**, 54, 11169.
- [43] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **1994**, 49, 14251.
- [44] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **1996**, 6, 15.
- [45] K. Momma, F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, 41, 653.
- [46] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, 140, A1133.
- [47] R. Armiento, A. E. Mattsson, *Phys. Rev. B* **2005**, 72, 085108.
- [48] A. E. Mattsson, R. Armiento, *Phys. Rev. B* **2009**, 79, 155101.
- [49] A. E. Mattsson, R. Armiento, J. Paier, G. Kresse, J. M. Wills, T. R. Mattsson, *J. Chem. Phys.* **2008**, 128, 84714.
- [50] L. Hedin, B. I. Lundqvist, *J. Phys. C Solid State Phys.* **1971**, 4, 2064.
- [51] D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **1980**, 45, 566.
- [52] E. Wigner, *J. Chem. Phys.* **1937**, 5, 720.
- [53] J. P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **1981**, 23, 5048.
- [54] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200.
- [55] D. C. Langreth, J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1980**, 21, 5469.
- [56] B. Hammer, L. B. Hansen, J. K. Nørskov, *Phys. Rev. B* **1999**, 59, 7413.
- [57] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 100, 136406.
- [58] G. I. Csonka, J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, P. H. T. Philipsen, S. Lebègue, J. Paier, O. A. Vydrov, J. G. Ángyán, *Phys. Rev. B* **2009**, 79, 354.
- [59] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, 45, 13244.
- [60] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 92, 246401.
- [61] Y. Zhang, W. Yang, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 80, 890.
- [62] J. Klimeš, D. R. Bowler, A. Michaelides, *Phys. Rev. B* **2011**, 83, 195131.
- [63] J. Klimeš, D. R. Bowler, A. Michaelides, *J. Phys. Condens. Matter* **2010**, 22, 22201.
- [64] K. Lee, É. D. Murray, L. Kong, B. I. Lundqvist, D. C. Langreth, *Phys. Rev. B* **2010**, 82, 081101.
- [65] I. Hamada, *Phys. Rev. B* **2014**, 89, 121103.
- [66] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, 32, 1456.
- [67] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 154104.
- [68] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2006**, 27, 1787.
- [69] A. Tkatchenko, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, 102, 73005.
- [70] T. Bučko, S. Lebègue, J. Hafner, J. G. Ángyán, *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, 9, 4293.
- [71] T. Bučko, S. Lebègue, J. G. Ángyán, J. Hafner, *J. Chem. Phys.* **2014**, 141, 34114.
- [72] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 6158.
- [73] J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 8207.
- [74] J. Heyd, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **2004**, 121, 1187.
- [75] J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **2006**, 124, 219906.
- [76] A. V. Krukau, O. A. Vydrov, A. F. Izmaylov, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **2006**, 125, 224106.
- [77] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **1976**, 13, 5188.
- [78] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* **1999**, 59, 1758.
- [79] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **1994**, 50, 17953.
- [80] F. A. Kröger, H. J. Vink, *Solid State Phys.* **1956**, 3, 307.
- [81] F. A. Kröger, *The Chemistry of Imperfect Crystals*, North-Holland, Amsterdam **1974**.
- [82] C. Freysoldt, B. Grabowski, T. Hickel, J. Neugebauer, G. Kresse, A. Janotti, C. G. van de Walle, *Rev. Mod. Phys.* **2014**, 86, 253.
- [83] S. B. Zhang, J. E. Northrup, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 67, 2339.
- [84] C. G. van de Walle, D. B. Laks, F. Neumark, S. T. Pantelides, *Phys. Rev. B* **1993**, 47, 9425.
- [85] C. G. van de Walle, J. Neugebauer, *J. Cryst. Growth* **2003**, 248, 8.
- [86] G. Henkelman, H. Jónsson, *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 9978.
- [87] G. Henkelman, B. P. Uberuaga, H. Jónsson, *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 9901.
- [88] The VTST Code, <https://theory.cm.utexas.edu/vtstools/>. Accessed on 30 April 2021.
- [89] D. Baumann, W. Schnick, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2015, 617.
- [90] R. Dronskowski, *Computational Chemistry of Solid State Materials: A Guide for Materials Scientists, Chemists, Physicists and Others*, 1st ed., Wiley-VCH, Weinheim, Germany **2007**.

## SUPPORTING INFORMATION

Additional supporting information may be found online in the Supporting Information section at the end of this article.

**How to cite this article:** Henkel P, Mollenhauer D. Uncertainty of exchange-correlation functionals in density functional theory calculations for lithium-based solid electrolytes on the case study of lithium phosphorus oxynitride. *J Comput Chem.* 2021;1–13. <https://doi.org/10.1002/jcc.26546>

## 6.2 Publikation II: Influence of the $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ structural units on the formation energies and transport properties of lithium phosphorus oxynitride: a DFT study



abgedruckt mit Erlaubnis von: *PCCP (Physical Chemistry Chemical Physics)*

© PCCP Owner Societies, 2021

**P. Henkel**, J. Janek, D. Mollenhauer, Influence of the  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  structural units on the formation energies and transport properties of lithium phosphorus oxynitride: a DFT study, *Physical Chemistry Chemical Physics* **23**, 22567-22588 (2021).

DOI: 10.1039/D1CP01294K

*Supplementary Informations* sind in Anhang D enthalten.

### a) Einleitung und Motivation zur Publikation II

Für LIPON ist bekannt, dass die ionische Leitfähigkeit mit steigendem Stickstoffanteil zunimmt. Hierbei bewirkt der zusätzliche Stickstoff eine stärkere Vernetzung des anionischen  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ -Gitters und damit einer Steigerung der Amorphizität.<sup>[40–45]</sup> Der Einfluss unterschiedlich vernetzter anionischer  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ -Struktureinheiten auf die Li-Ionen Transporteigenschaften in LIPON ist dabei noch nicht vollständig verstanden. Daher wird im Rahmen dieser Studie der Einfluss dieser auf die Bildungs- und Transporteigenschaften von Li-Leerstellen und Li-Zwischengitter-Ionen in LIPON untersucht. Analog zu Publikation I wird angenommen, dass der amorphe Charakter von LIPON anhand von drei ausgewählten LIPON-Modellsystemen untersucht werden kann.

### b) Zusammenfassung der Ergebnisse von Publikation II

Die Bildung als auch die Diffusion von geladenen und ungeladenen Li-Leerstellen und Li-Zwischengitter-Ionen wird im Rahmen dieser Studie untersucht. Im Kontext von Modellierungen bedeutet ungeladen, dass bei einer Li-Leerstelle das Elektron zusätzlich zum Lithium entnommen wird bzw. bei einem Li-Zwischengitter-Ion, dass das Lithium inklusive des Elektrons ins System eingebracht wird. Geladen bedeutet dagegen, dass bei einer Li-Leerstelle das Elektron im System verweilt bzw. bei einem Li-Zwischengitter-Ion das Lithium ohne das Elektron eingebracht wird. Insgesamt zeigen sich kaum Unterschiede zwischen ungeladenen und geladenen Li-Leerstellen/Li-Zwischengitter-Ionen, lediglich bei den Transporteigenschaften sind die ungeladenen geringfügig bevorzugt. Die Bildung von Li-Leerstellen und Frenkel-Paaren findet überwiegend an isolierten  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ -Tetraedern statt, wohingegen Li-Zwischengitter-Ionen bevorzugt an ausgedehnten  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ -Ebenen gebildet werden. Ausgehend vom Vergleich der Bildungsenergien für Li-Leerstellen, Li-Zwischengitter-Ionen und Frenkel-Paaren ist anzunehmen, dass Frenkel-Paare die bevorzugte Herkunft für freie Ladungsträger sind („intrinsischer Fall“), sofern isolierte  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ -Tetraeder in der Struktur vorhanden sind. Hierbei beträgt die gebundene Frenkel-Paar Bildungsenergie  $\sim 0,3\text{ eV}$ , im Gegensatz zu der Frenkel Paar Bildungsenergie von  $> 2\text{ eV}$  bei Abwesenheit von isolierten  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ -Tetraedern. Bei der Diffusion von Li-Leerstellen und Li-Zwischengitter-Ionen zeigt sich, dass die Diffusionsbarriere für die Li-Leerstellen Diffusion mit steigender  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ -Vernetzung etwas zunimmt, nämlich von  $0,36\text{ eV}$  auf  $0,45\text{ eV}$  (für neutrale Li-Leerstellen). Für die Li-Zwischengitter-Ionen Diffusion nimmt die Diffusionsbarriere deutlich mit steigender  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ -Verknüpfung von  $0,67\text{ eV}$  auf  $0,34\text{ eV}$  (für neutrale Li-Zwischengitter-Ionen) ab. Für den Li-Ionen Transport folgt, dass die Li-Leerstellen Diffusion in Strukturen mit keiner oder einer geringen  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ -Verknüpfung wie in 0D-LIPON und 1D-LIPON dominiert, wohingegen in Strukturen mit stark verknüpften  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ -Struktureinheiten wie in 2,5D-LIPON anzunehmen ist, dass die Li-Zwischengitter-Ionen Diffusion dominiert. Für (amorphes) LIPON kann angenommen werden, dass die Bildung von Ladungsträgern (Frenkel-Paaren) bevorzugt an isolierten Struktureinheiten und der Li-Transport, vor allem über Li-Zwischengitter Positionen, bevorzugt an ausgedehnten stark verknüpften  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ -Struktureinheiten stattfindet.

### c) Beiträge zur Publikation II

Das Konzept dieser Studie wurde von P. Henkel und D. Mollenhauer entworfen. Die vorgestellten Rechnungen wurden von P. Henkel durchgeführt und von allen Autoren diskutiert. Das Manuskript wurde von P. Henkel verfasst und von J. Janek und D. Mollenhauer bearbeitet.



Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,  
2021, 23, 22567

## Influence of the $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ structural units on the formation energies and transport properties of lithium phosphorus oxynitride: a DFT study†

Pascal Henkel,<sup>ab</sup> Jürgen Janek<sup>ab</sup> and Doreen Mollenhauer<sup>ab\*</sup>

The potential of mobile applications for digital networking is constantly increasing. A key challenge is to ensure a reliable and long-term power supply. One possible solution is the use of all-solid-state thin-film lithium batteries which use amorphous lithium phosphorus oxynitride (LIPON) as solid electrolyte. It is well known that the electrochemical properties of this material are related to the amorphous state, which correlates with the nitrogen content. Due to the difficulty of calculating amorphous structures using first principles methods, three different LIPON structure models are considered in this study and the influence of the anion  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  sublattice on the Li vacancy and Li interstitial formation as well as on the lithium ion transport is highlighted. While for all three model systems the migration energies of the energetically preferred Li vacancies increase with increasing complexity of the anion  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  sublattice only slightly from 0.38 eV to 0.55 eV, the migration energies for the energetically preferred Li interstitials decrease with increasing complexity of the anion  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  sublattice from 0.68 eV to 0.38 eV. Thus, it was found that the energetically preferred lithium ion (Li vacancy and Li interstitial ion) transport mechanism in LIPON can be explained on the basis of the present  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  structural units. In the presence of isolated  $\text{PON}_3^{x-}$  tetrahedra or periodic  $\text{PO}_2\text{N}_2$  chains, the lithium vacancy diffusion dominates, whereas in the presence of periodic  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  planes, the lithium interstitial diffusion becomes dominant.

Received 24th March 2021,  
Accepted 22nd September 2021

DOI: 10.1039/d1cp01294k

rsc.li/pccp

### 1. Introduction

The digital networking is constantly increasing and terminologies such as the “Internet of Things” (IoT), “Smart Home” or “Industry 4.0” are becoming more and more important. A key aspect in this context is the interaction between as many applications as possible with each other, whether stationary or mobile. Already today, several billion mobile IoT devices are in operation worldwide, with a strong upward trend.<sup>1</sup> Small and mobile applications, such as sensors, require a space-saving power supply. An option for those are all-solid-state thin-film lithium batteries (TFB).<sup>2</sup> These TFBs mostly rely on nitrated lithium phosphate (glass) as solid electrolyte, which is usually referred to as amorphous Lithium phosphorus oxynitride (LIPON).<sup>3,4</sup>

LIPON, as solid electrolyte (SE), has been a research subject since 1990, when it was developed by Bates and co-workers at

Oak Ridge National Laboratory.<sup>2,5–12</sup> LIPON describes an entire class of different compounds with the chemical formula  $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ , where the stoichiometric coefficients  $x$ ,  $y$  and  $z$  are linked *via* the charge neutrality condition  $x = 2y + 3z - 5$ , assuming P(+V) as the only formal oxidation state of phosphorous in LIPON.<sup>2,5–12</sup> The structure is composed of a disorder anion sublattice, formed by the  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  structural units and the cation sublattice formed by lithium ions. The  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  structural units of the anion lattice can form monomers, dimers, trimers, chains and 2- or 3-dimensional networks.<sup>13–17</sup> Therefore, a variety of LIPON phases, either crystalline or amorphous, is possible. While the ionic conductivity of about  $2.0 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$  (activation energy of  $E_a \approx 0.55 \text{ eV}$  at room temperature, RT) is comparably low – compared to state-of-the-art superionic solid electrolytes with conductivities up to  $0.01 \text{ S cm}^{-1}$  – its low electronic conductivity of  $8.0 \times 10^{-14} \text{ S cm}^{-1}$ ,<sup>3,7,11,18,19</sup> its reliable processing by sputtering and its interface properties make amorphous LIPON an interesting solid electrolyte. LIPON was considered electrochemical stable against lithium metal but Schwöbel *et al.* showed that a thin solid electrolyte interphase (SEI) forms as passivation layer. This SEI formation occurs immediately after the first contact between LIPON and Li and the SEI is composed by decomposition products such as *e.g.*  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_3\text{N}$  or  $\text{Li}_3\text{P}$ . Furthermore, this

<sup>a</sup> Institute of Physical Chemistry, Justus-Liebig University Giessen, 35392 Giessen, Germany. E-mail: doreen.mollenhauer@phys.chemie.uni-giessen.de

<sup>b</sup> Center for Materials Research (LaMa), Justus-Liebig University Giessen, 35392 Giessen, Germany

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/d1cp01294k



passivation layer shields LIPON from further decomposition and still allows the Li ions to diffuse through it.<sup>20</sup>

The good electrochemical properties of LIPON are related to the presence of nitrogen in the structure. Bates *et al.* demonstrated that increasing the nitrogen content in LIPON from 0 at % to 6 at % increases the ionic conductivity  $\sigma$  from  $7.0 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$  to  $3.3 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ .<sup>5</sup> Although the relationship between nitrogen content and ionic conductivity was elaborated by Bates *et al.*, it is not yet fully understood. Recent evidence indicates that nitrating promotes cross-linking of  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  structural units.<sup>16</sup> This leads to the formation of double ( $\text{N}_d$ ) and triple ( $\text{N}_t$ ) coordinated nitrogen atoms, while simultaneously the fraction of bridging oxygen ( $\text{O}_b$ ) decreases and of non-bridging oxygen ( $\text{O}_{nb}$ ) increases within the structure (decrease of  $\text{O}_b/\text{O}_{nb}$  ratio). However, mostly the  $\text{N}_t/\text{N}_d$ -ratio is used to describe the amorphicity of LIPON compounds.<sup>7,21–25</sup> The mixed anion effect is thought to be associated with increasing amorphicity, which increases the mobility of Li ions by creating new pathways with reduced activation energies.<sup>5,7</sup> Thus, the increased ionic conductivity is explained by an increasing amorphicity.<sup>16,21,26–28</sup>

The aim of this study is to obtain a deep understanding of the Li ion transport properties of LIPON in relation to the anion  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ -lattice. Due to the complex nature of amorphous LIPON, three (pseudo)-crystalline LIPON model systems [including (pseudo)-crystalline defects] were used, which differ in the nature of their  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  cross-linking. These model systems represent possible  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  structural units that could be present in amorphous LIPON. In general, possible LIPON building blocks are monomers (isolated  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  tetrahedra from  $\text{PO}_4^{3-}$  up to  $\text{PN}_4^{3-}$  and any combinations), dimers (combinations of the isolated  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  tetrahedra), trimers (combination of three monomers or a monomer and a dimer), 1-dimensional chains (combination of identical and/or different  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  tetrahedra), as well as 2- and 3-dimensional planes (combination of identical and/or different  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  tetrahedra). The LIPON model structures considered within this study contain isolated  $\text{PON}_3^{x-}$  tetrahedra, periodic  $\text{PO}_2\text{N}_2$  planes and periodic  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  planes and isolated  $\text{PO}_4^{3-}$  tetrahedra [see Section 3a)] and therefore a wide variety of possible  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  structural units.

The influence of these  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  structural units on the Li vacancy and Li interstitial formation as well as on the lithium diffusion is investigated. Although the three model systems have been partially investigated in previous studies (ref. 14, 15 and 17), this more comprehensive study pursues a comparison and an evaluation of the influence of the  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  structural units on the Li vacancy and Li interstitial formation and transport properties. For this purpose, all model systems were considered at the same level of theory, while different density functionals have been employed in the previous works. The results of the DFT calculations of the formation energies of Li vacancies, Li interstitials and Frenkel pairs are shown and discussed in Section 3b). The Li ion transport *via* Li vacancy and Li interstitial diffusion is analyzed and described in Section 3c). Based on these results, the preferred Li vacancy and Li

interstitial diffusion coefficients and the ionic conductivities of the different model systems are determined and evaluated in Section 3d) taking into account the  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  structural units. Finally, conclusions are drawn in Section 4) regarding the Li vacancy and Li interstitial formation and the Li ion transport with respect to the  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  structural units present in the LIPON model systems.

## 2. Computational details

Density functional theory (DFT) was used for spin-polarized and spin-unpolarized calculations within this study, employing the Vienna *ab initio* simulation package (VASP).<sup>29–32</sup> The ion-core electron interaction is described by means of the projected augmented wave method (PAW).<sup>33,34</sup> In our previous study the influence of the exchange–correlation functional on the Li vacancy formation energies and migration energies in LIPON was evaluated.<sup>35</sup> The Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE)<sup>36,37</sup> functional based on the generalized gradient approximation (GGA)<sup>38</sup> in combination with the D3 dispersion correction with Becke–Jonson damping [D3(BJ)] by Grimme *et al.*<sup>39,40</sup> provided reliable results regarding the Li vacancy formation and migration energies<sup>35</sup> and was selected for this study. Within this approach, medium and long-range dispersion interactions are taken into account, which are important for an accurate description of the interaction between the  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  structural units within the anion lattice.

The sampling of the Brillouin zone has been realized using a Monkhorst–Pack-Grid<sup>41</sup> and a  $k$ -spacing of  $0.125 \text{ \AA}^{-1}$  to  $0.25 \text{ \AA}^{-1}$  according to the LIPON structures ( $0.125 \text{ \AA}^{-1}$  for 1D,  $0.18 \text{ \AA}^{-1}$  for 0D and  $0.25 \text{ \AA}^{-1}$  for 2.5 D) and a kinetic-cutoff energy of 500 eV has been used. The  $k$ -spacing ( $0.003 \text{ \AA}^{-1}$  to  $0.770 \text{ \AA}^{-1}$ , according to the LIPON structure) as well as the kinetic-cutoff energy (200 eV to 700 eV) were validated for each of the three LIPON structures and was also chosen with respect to similar  $k$ -spacing's and kinetic cutoff energies used in ref. 14, 15 and 17. The energies deviate smaller than  $25 \text{ \mu eV}$  for lower  $k$ -spacing's and smaller than  $10 \text{ meV}$  for higher kinetic cutoff energy values. The Gaussian smearing method with a  $\sigma$  value of  $0.05 \text{ eV}$  has been used to describe the electronic occupancies. The convergence threshold for the electronic self-consistency has been set to  $10^{-6} \text{ eV}$ . The relaxation of the Li vacancy and Li interstitial free LIPON structures and those with Li vacancies has been performed until the forces acting on the atoms were smaller than  $0.01 \text{ eV \AA}^{-1}$ . A higher convergence threshold, either for the electronic self-consistency or for the acting forces, results in an energy difference smaller than  $50 \text{ \mu eV}$  according to the LIPON structure. For LIPON structures with Li interstitial ions the acting forces have been chosen to be smaller than  $0.05 \text{ eV \AA}^{-1}$ . Convergence problems during the Li interstitial diffusion are the reason for this increase. We believe that also with this value reasonable and comparable results have been obtained.

Afterwards, energy optimizations have been performed using a  $\Gamma$ -centered  $k$ -point grid, in combination with the tetrahedron method with Blöchl correction and a reduced

$k$ -spacing ( $0.1 \text{ \AA}^{-1}$  for 0D-LIPON,  $0.09 \text{ \AA}^{-1}$  for 1D-LIPON and  $0.15 \text{ \AA}^{-1}$  for 2.5D-LIPON). The calculations of the formation and migration energies have been performed in supercells, which differ for the considered model systems, to avoid interactions between the periodic Li vacancy and Li interstitial sites. A  $2 \times 2 \times 1$  supercell, similar to the work of Al-Qawasmeh *et al.*,<sup>17</sup> has been used for the 0D-LIPON structure. Analogous to the work of Senevirathne *et al.*,<sup>14</sup> a  $1 \times 2 \times 2$  supercell has been used for the 1D-LIPON structure. The size of the 0D- and 1D-LIPON supercells were evaluated in the range of  $1 \times 1 \times 1$  to  $2 \times 2 \times 2$  and only small deviations (total energies deviate in the range smaller than 1 meV and the lattice parameters smaller than 200 fm) occur. The 2.5D-LIPON structure provided by Sicolo *et al.* corresponds to a  $2 \times 1 \times 2$  supercell, which was used in our calculations.<sup>15,42</sup> The number of atoms within these three chosen supercells ranges from 80 (2.5D-LIPON)<sup>15</sup> over 96 (1D-LIPON)<sup>14</sup> to 100 (0D-LIPON).<sup>17</sup> In order to compare the Li vacancy formation of LIPON with lithium phosphate (LIPO), we performed DFT calculations for the LIPO structure reported by Lepley *et al.*<sup>43</sup> The structural optimization was carried out in a  $2 \times 2 \times 2$  supercell with 128 atoms using the same computational details as used for LIPON. Also, a Monkhorst-Pack-Grid<sup>41</sup> for sampling the Brillouin zone has been used with a  $k$ -spacing of  $0.125 \text{ \AA}^{-1}$ .

We considered both neutral as well as charged Li vacancies and Li interstitials. Spin-unpolarized DFT calculations were performed for uncharged Li vacancies and Li interstitials, while spin-polarized calculations were performed for charged ones. In addition, a homogeneous background charge was added for charged Li vacancies and Li interstitials to ensure charge neutrality. In this context, the terms charged and neutral refer to the charge state of the used supercells. The difference between spin-polarized and spin-unpolarized DFT calculations was tested and only small deviations appear (both Li vacancy and Li interstitial formation and migration energies show deviations smaller than 50 meV).

A distinction has to be noted for Li vacancy  $V_{Li}^q$  and Li interstitials  $Li_i^q$  within the (pseudo)-crystalline LIPON model systems (corresponding to the Kroeger-Vink notation:<sup>44,45</sup>  $q$  indicates the relative charge of the vacancy or interstitial structure elements). The Li vacancies occupy regular  $Li_{Li}^q$  positions. In contrast, the Li interstitial ions are located at irregular lattice positions. The formation energies for Li vacancy and Li interstitials are given by the eqn (1):<sup>46-49</sup>

$$E_{\text{form}}[V_{Li}^q/Li_i^q] = E_{\text{tot}}[V_{Li}^q/Li_i^q] - E_{\text{tot}}[Li_{Li}^{\times}] - n_{Li} \mu_{Li} + q(E_{\text{VBM}} + E_F) + E_{\text{corr}} \quad (1)$$

$E_{\text{tot}}[V_{Li}^q/Li_i^q]$  are the total energies of the charged/uncharged Li vacancy or Li interstitial containing LIPON structures and  $E_{\text{tot}}[Li_{Li}^{\times}]$  is the total energy of the LIPON structure considered.  $n_{Li}$  is the number of added ( $n_{Li} > 0$ ) or removed ( $n_{Li} < 0$ ) Li ions and  $\mu_{Li}$  is the chemical potential of lithium. For charged Li vacancies or Li interstitials, the formation energy also depends on the charge  $q$  and the chemical potential of the electrons, *i.e.*, the Fermi level ( $E_F$ ) with respect to the valence band maximum  $E_{\text{VBM}}$ .

In addition, electrostatic interactions between the period images for charged Li vacancies and Li interstitials are considered in  $E_{\text{corr}}$ .<sup>46-49</sup> We use the approach of Freysoldt *et al.* to compute the finite-size error ( $E_{\text{corr}}$ ), which does not require empirical parameters.<sup>50,51</sup> The chemical potential of lithium  $\mu_{Li}$  is defined as:<sup>46,52</sup>

$$\mu_{Li} \leq E_{\text{tot}}[Li] \quad (2)$$

$E_{\text{tot}}[Li]$  is the total energy per lithium atom within a lithium metal ( $Im\bar{3}m/\#229$ ). The obtained chemical potential can be regarded as an upper limit; therefore, the Li vacancy formation energy [see eqn (1)] can be interpreted as the upper limit and the Li interstitial formation energy [see eqn (1)] as the lower limit.

The migration energies for Li vacancies as well as for Li interstitial ions have been determined using the climbing image nudged elastic band method (cNEB) with a constant cell volume, implemented in the VTST code.<sup>53</sup> Five to seven images per migration path have been chosen, based on image test calculations, which depend on the convergence behavior of the respective path. In analogy to the structure optimization, the convergence criterion for the cNEB calculation has been set to  $10^{-6}$  eV for the electronic self-consistency and the relaxation is performed until the forces acting on the atoms are smaller than  $0.01 \text{ eV \AA}^{-1}$  or  $0.05 \text{ eV \AA}^{-1}$ . The influence of this different convergence criterion on the migration energy is negligible – changes of less than 10 meV result.

The activation energies ( $E_A$ ) of the diffusion processes depend on the migration ( $E_{\text{mig}}$ ) and Frenkel pair ( $E_{\text{FP}}$ ) energies and can be determined with equation eqn (3):<sup>17,54</sup>

$$E_{\text{mig}} \leq E_A \leq E_{\text{mig}} + \frac{1}{2}E_{\text{FP}} \quad (3)$$

A distinction can be made here between two boundary cases. The lower limit of the activation energy describes the “extrinsic case”, in which a large number of Li vacancies or Li interstitial ions is already present in the system. The activation energy then depends exclusively on the (thermally activated) migration energy ( $E_A = E_{\text{mig}}$ ). In contrast, the upper limit of the activation energy describes the “intrinsic case”, in which pairs of Li vacancy/interstitial ions, *i.e.* Frenkel pairs, are formed by thermal activation. In this case, the activation energy depends on both the (thermally activated) migration energy as well as on the formation energy of the Frenkel pair ( $E_A = E_{\text{mig}} + \frac{1}{2}E_{\text{FP}}$ ).<sup>17,54</sup>

The formation energies of the Frenkel pairs can be either considered as separate or bound. The separate (isolated) Li vacancy/interstitial Frenkel pairs are calculated within two separate supercells – each for the LIPON structure with Li vacancy and Li interstitial, while the bound Li vacancy/interstitial Frenkel pairs are calculated within the same supercell. Therefore, the bound Frenkel pairs take the Li vacancy and Li interstitial interaction into account, which is not the case for the separate (isolated) Frenkel pairs. The bound [eqn (4a)] and the isolated [eqn (4b)] Frenkel pair energies are defined as:<sup>55,56</sup>

$$E_{\text{FP(b)}} = E_{\text{tot}}[V_{Li}^{\times} + Li_i^{\times}] - E_{\text{tot}}[Li_{Li}^{\times}] \quad (4a)$$



$$E_{\text{FP}(i)} = E_{\text{tot}}[\text{V}_{\text{Li}}^{\times}] + E_{\text{tot}}[\text{Li}_{\text{I}}^{\times}] - 2E_{\text{tot}}[\text{Li}_{\text{Li}}^{\times}] \quad (4b)$$

with  $E_{\text{tot}}[\text{V}_{\text{Li}}^{\times} + \text{Li}_{\text{I}}^{\times}]$ ,  $E_{\text{tot}}[\text{V}_{\text{Li}}^{\times}]$  and  $E_{\text{tot}}[\text{Li}_{\text{I}}^{\times}]$  as total energies of the Li vacancy/interstitial Frenkel pair system, the Li vacancy system and the Li interstitial system.

The calculated migration energies have served to estimate the diffusion coefficients and the ionic conductivities for the particular diffusion mechanisms (Li vacancy or Li interstitial). The diffusion coefficient  $D(T)$  has been calculated by using eqn (5):<sup>54,57</sup>

$$D(T) = \frac{1}{6} d^2 \nu_0 e^{\left( -\frac{E_{\text{mig}}}{k_{\text{B}} T} \right)} \quad (5)$$

with  $d$  as jump distance of the Li vacancy or Li interstitial position and  $\nu_0$  as the attempt frequency.<sup>57</sup> It is commonly supposed that the number of attempts of a jump is equal to the continuous vibration frequency of atoms in the crystal. Thus, the attempt frequency is assumed to be 10 THz.<sup>54</sup> The Nernst–Einstein relation relates the free charge carrier concentration  $n(T)$  to the ionic mobility by considering the diffusion coefficient and serves to estimate the ionic conductivity  $\sigma(T)$  by eqn (6):<sup>55,58</sup>

$$\sigma(T) = \frac{(Ze)^2 D(T) n(T)}{k_{\text{B}} T} \quad (6)$$

for which  $Ze$  indicates the charge of the charge carriers, the Li ions. The free charge carrier concentration  $n(T)$  is calculated by the Frenkel pair concentration  $x_{\text{FP}}(T)$  normalized to the molar volume of the corresponding supercell and can be determined by eqn (7):<sup>55</sup>

$$n(T) = \frac{x_{\text{FP}}(T) Z_{\text{sc}}}{N_{\text{A}} V} \quad (7)$$

$Z_{\text{sc}}$  represents the number of formula units of the supercell (4 for all three systems) and  $V$  is the volume of the supercell. The Frenkel pair concentration  $x_{\text{FP}}(T)$  takes into account the number of free  $\text{Li}^+$  charge carriers and has been obtained by eqn (8):<sup>55</sup>

$$x_{\text{FP}}(T) = \exp\left( -\frac{E_{\text{FP}}}{2k_{\text{B}} T} \right) \quad (8)$$

In our previous study, we determined the fluctuation range (expressed as uncertainty)  $\tilde{U}$  caused by the DFT approach for different LIPON structural model systems, considering the neutral Li vacancy formation energies and migration barriers.

The used exchange–correlation (XC) functional set included a total of 11 XC-functionals belonging to four XC-classes [LDA, GGA, GGA-D3(BJ) and vdW-density functionals]. The maximal uncertainties  $\tilde{U}_{\text{max}}$  for LIPON structures were determined to be 0.16 eV for the Li vacancy formation energies and 0.02 meV for the migration energies, which describe the upper limit of the fluctuation range caused by the DFT approach.<sup>35</sup> Thus, the determined maximal uncertainties fluctuate by up to  $\pm 4\%$  for the Li vacancy formation energies ( $\pm 3.6\%$ ) and the migration energies ( $\pm 2.8\%$ ) – for this purpose, all characterized Li vacancy formation and migration energies are taken into account, see Table 2 and Table S3 (ESI<sup>†</sup>). Based on this previous study, we assume the fluctuation range for the Li interstitial formation and migration, as well as the Frenkel pair energies to be  $\pm 4\%$ . The maximum uncertainty can be estimated by first calculating the individual mean energy values ( $E_{\text{avg}}$ ) for the Li interstitial formation and migration energies as well as for the Frenkel pair energies and second by determining 4% of those  $E_{\text{avg}}$  values, see Table 1.

We believe that this approach is reasonable, as in ref. 35, we were able to demonstrate that the fluctuation range caused by the DFT approach of the Li vacancy formation and migration energy occurs on a systematic manner within each Li vacancy position and Li vacancy diffusion path. We use the uncertainty values and estimated the fluctuation range for the LIPON structures to provide a better evaluation of the DFT results compared to just presenting the formation energies and migration barriers itself.

### 3. Results and discussion

#### (a) Structure of the LIPON model systems

To investigate the Li ion transport *via* Li vacancies and Li interstitials in LIPON, three different LIPON structures are employed as model systems – two crystalline and one pseudo-crystalline system, which differ in their nature of the  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  cross-linking. Usually, the  $N_{\text{t}}/N_{\text{d}}$  ratio [triple ( $N_{\text{t}}$ ) and double ( $N_{\text{d}}$ ) coordinated nitrogen], the  $O_{\text{b}}/O_{\text{nb}}$  ratio [bridging ( $O_{\text{b}}$ ) and non-bridging ( $O_{\text{nb}}$ ) oxygen] or simplified the N/O ratio is used to characterize LIPON compounds. The formation of  $N_{\text{t}}$  and  $N_{\text{d}}$  within LIPON takes place during the nitrating process, and  $O_{\text{b}}$  is simultaneously converted to  $O_{\text{nb}}$ ,<sup>7,21–25</sup> see Fig. 1. An increased  $N_{\text{t}}/N_{\text{d}}$ -ratio indicates an increasing 3-dimensional

**Table 1** Maximal uncertainty  $\tilde{U}_{\text{max}}$  as measurement for the fluctuation range of the Li vacancy and Li interstitial formation energies, the bound and isolated Frenkel pair energies, and the Li vacancy and Li interstitial (direct and indirect) migration energies based on a  $\pm 4\%$  fluctuation for neutral and charged Li vacancies and Li interstitials.  $\tilde{U}_{\text{max}}$  for the neutral Li vacancy formation energy and migration energy were taken from ref. 35 and marked with a<sup>#</sup>

	Neutral Li vacancies or Li interstitials		Charged Li vacancies or Li interstitials	
	Avg. energy $E_{\text{avg}}/\text{eV}$	Maximal uncertainty $\tilde{U}_{\text{max}}/\text{eV}$	Avg. energy $E_{\text{avg}}/\text{eV}$	Maximal uncertainty $\tilde{U}_{\text{max}}/\text{eV}$
Li vacancy formation	4.44	0.16 <sup>#</sup>	4.53	0.18
Li vacancy migration	0.67	0.02 <sup>#</sup>	0.75	0.03
Li interstitial formation	2.29	0.09	−2.27	0.09
Bound Frenkel pair	1.28	0.05	—/—	—/—
Isolated Frenkel pair	6.06	0.24	1.87	0.07
Direct Li interstitial migration	1.07	0.04	1.04	0.04
Indirect Li interstitial migration	0.68	0.03	0.81	0.03

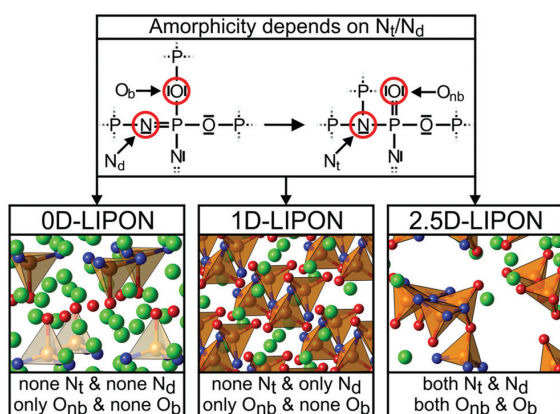


Fig. 1 Schematic model transformation of a LIPON structure containing double coordinated nitrogen atoms ( $N_d$ ) to a LIPON structure containing triple coordinated nitrogen ( $N_t$ ) atoms. The reaction can also be expressed by a LIPON structure with bridging oxygen ( $O_b$ ) to a LIPON structure containing non-bridging oxygen ( $O_{nb}$ ) (adapted from ref. 25). The presence of  $N_t$ ,  $N_d$ ,  $O_b$  and  $O_{nb}$  within the three used LIPON-model systems (0D-LIPON, 1D-LIPON and 2.5D-LIPON) is also given. Color code: green: lithium, orange: phosphorous; red: oxygen and blue: nitrogen.

cross-linking of the anion  $PO_uN_{4-u}$ -lattice. In this first principles study, the characterization of the  $N_t/N_d$ -ratio of the different LIPON supercells is not possible, due to the model system size and the limited numbers of  $N_t$ ,  $N_d$ ,  $O_b$  and  $O_{nb}$  values. Therefore, the LIPON model systems are characterized based on the different cross-linking nature of the anion  $PO_uN_{4-u}$ -lattice and the resulting  $PO_uN_{4-u}$  structural units. Thus, the three LIPON model systems are characterized as follows: 0D-LIPON consists of isolated  $PON_3^{x-}$  tetrahedra, 1D-LIPON is composed of periodic  $PO_2N_2$  chains and the 2.5D-LIPON structure possess periodic  $PO_uN_{4-u}$  planes and isolated  $PO_4^{3-}$  tetrahedra, see Fig. 1 and 2.

The 0D-LIPON structure with the chemical formula of  $Li_{14}P_2O_3N_6$  (N/O ratio is 2) belongs to the space group  $P\bar{3}$  (#147). This crystalline structure was experimentally validated by Baumann *et al.*<sup>59</sup> in 2015 and theoretical investigated by Al-Qawasmeh *et al.*<sup>17</sup> in 2017. The key features of this structure are the  $PON_3^{x-}$  tetrahedra (with charge  $x$ ) and  $O^{2-}$  ions which form the anion lattice. The  $O^{2-}$  ions occupy the  $1b$  Wyckoff positions and stabilize the  $PON_3^{x-}$  tetrahedra.<sup>17</sup> The  $PON_3^{x-}$  tetrahedra consist entirely of non-bridging oxygen and single/non-bridging nitrogen within 0D-LIPON. The lithium ions form the cation lattice and occupy the  $6g$ ,  $6g'$  and  $2c$  Wyckoff positions, see Fig. 2d). The oxygen and phosphorus atoms of the  $PON_3^{x-}$  tetrahedra also occupy  $2d$  positions, while the nitrogen atoms occupy the  $6g$  positions. The  $1a$ ,  $2d$ ,  $3e$  and  $3f$  Wyckoff positions are completely vacant in this structure. These interstitial positions are predominantly occupied by Li ions in the corresponding 0D-LIPON structure, see Fig. 2g).

In contrast, the 1D-LIPON structure is characterized by  $PO_2N_2$ -chains as anion lattice. These  $PO_2N_2$ -chains are oriented

parallel to the  $c$ -axis and linked *via*  $sp^2$ -hybridized nitrogen ions, resulting in a  $-P=N-P=N-$  backbone structure stabilized by non-bridging oxygen bound to the phosphorous atoms. The crystalline phase has the chemical formula  $Li_2PO_2N$  (N/O ratio is 0.5) and space group  $Cmc2_1$  (#36), which was experimentally and theoretically validated by Senevirathne *et al.* in 2013. Within this structure, all Wyckoff positions are occupied. Lithium and oxygen ions occupy the  $8b$  Wyckoff position,<sup>14</sup> see Fig. 2e). The  $4a$  Wyckoff positions are occupied by phosphorus and nitrogen atoms. Due to the  $-P=N-P=N-$  backbone structure, each nitrogen is double coordinated ( $N_d$ ) and each oxygen is non-bridging. Due to the absence of unoccupied Wyckoff positions, Li interstitial ions ( $I_1$  and  $I_2$ ) can only occupy available space between the  $PO_2N_2$ -chains, see Fig. 2h).

The 2.5D-LIPON structure based on the chemical formula  $Li_5P_4O_8N_3$  (N/O ratio is 0.375) was theoretically described by Sicolo *et al.* in 2016 using a genetic algorithm in combination with DFT calculations. The structure was then further improved by simulated annealing *ab initio* molecular dynamic simulations.<sup>15</sup> The structure is assigned as pseudo-crystalline and no space group can be specified for this structure.<sup>15,42</sup> The anion lattice is formed by isolated  $PO_4^{3-}$  tetrahedra and  $PO_uN_{4-u}$  planes. Two of these  $PO_uN_{4-u}$  planes are connected by double coordinated bridge-linked oxygen, which leads to a 2.5D plane structure,<sup>15</sup> see Fig. 2c). The  $PO_uN_{4-u}$  planes consist of  $PO_2N_2$  and  $PO_4^{3-}$  structural units. The 2.5D-LIPON structure is the only one of three presented structures that contains triple coordinated nitrogen atoms, which is crucial for the formation of an amorphous LIPON-structure.<sup>7,15,21-24</sup> The  $N_t/N_d$ -ratio is 0.5 within the 2.5D-LIPON structure, as four nitrogen atoms are triply coordinated and eight are doubly coordinated. In addition, four oxygen atoms are bridging and 28 are non-bridging, whereof 16 belong to the isolated  $PO_4^{3-}$  tetrahedra and 12 to the  $PO_uN_{4-u}$  planes, resulting in a  $O_b/O_{nb}$ -ratio of 1/7. The different possible Li vacancy ( $V_1$  to  $V_5$ ) and Li interstitial ( $I_{G1}$  to  $I_{G3}$ ) positions are indicated by the energetic position with respect to each other, see Fig. 2f and i).

Overall, the LIPON model systems used show relatively high N/O ratios compared to typical LIPON compounds, which often have N/O ratios of  $<0.4$ .<sup>60</sup> The higher N/O ratio should primarily favor the ionic conductivity, as it increases with increasing nitrogen content.<sup>5</sup>

## (b) Li vacancy and Li interstitial formation energies

(i) **Li vacancy formation.** Within the three LIPON structures considered, the Li vacancy positions are different. In the 0D- and 1D-structure, Li Wyckoff positions are occupied by vacancies due to the crystalline nature. Thus, Li atoms as well as the corresponding vacancies occupy  $2c$ ,  $6g'$  and  $6g'$  positions within 0D-LIPON. In 1D-LIPON, the Li atoms and the corresponding vacancies only occupy  $8b$  positions. Within the 2.5D-LIPON structure, which cannot be assigned to a space group due to its pseudo-crystalline character, there are five non-energy equivalent positions for Li atoms or vacancies, see Fig. 2f). These are labelled by  $V_1$ - $V_5$ , referring to the ascending order of the relative energies.

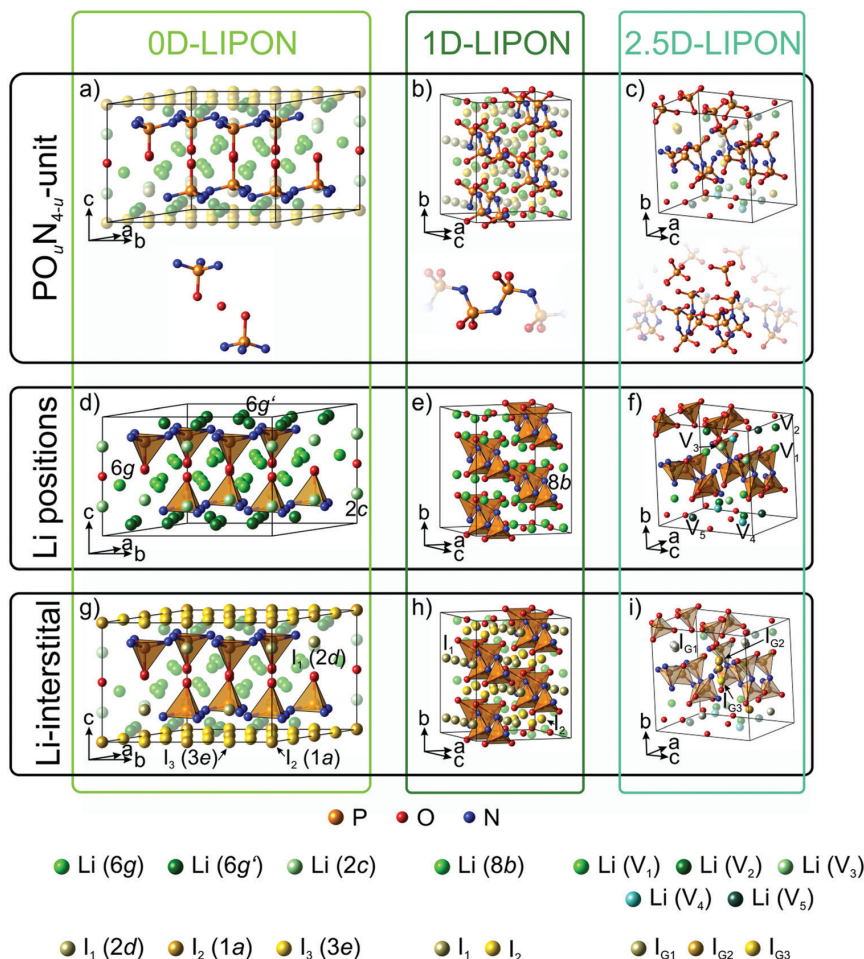


Fig. 2 Visualization of the three LIPON structures for (a, d and g) 0D-LIPON, (b, e and h) 1D-LIPON and (c, f and i) 2.5D-LIPON. In addition, the anion  $\text{PON}_{4-u}$  lattices within each LIPON structure in (a–c), the Li positions in (d–f), and Li interstitial positions in (g–i) are shown.

The formation of Li vacancies is only slightly affected by the charge state, resulting in very small differences between the formation energies of the neutral and charged Li vacancies, see Table 2. Depending on the LIPON structure and the Wyckoff/Li vacancy position, either the formation of neutral or the charged Li vacancies is energetically slightly favored.

The energetically preferred Li vacancy position for the 0D-LIPON structure is  $V_1(6g)$  ( $E_{F,\text{vac}} = 2.52$  eV neutral or  $E_{F,\text{vac}} = 2.55$  eV charged), followed by  $V_2(2c)$  and  $V_3(6g')$ , see Table 2. The energetic order is in agreement with the work of Al-Qawasmeh *et al.*,<sup>17</sup> and the results agree within the maximum uncertainty. Noticeable is the large energetic difference between the  $V_1(6g)$  and  $V_3(6g')$  positions, despite the fact that both have the same Wyckoff-symbol and multiplicity. The energetic difference is caused by the coordination environment of the Li vacancy and the different orientation related to the  $\text{PON}_3^{x-}$  tetrahedra. The  $\text{PON}_3^{x-}$ -units are aligned in  $c$ -direction with the oxygen-bearing tips pointing either upwards or downwards, see

Fig. 2(a). The  $V_1(6g)$  positions are located between the oxygen-bearing tips and are tetrahedrally coordinated by three oxygen atoms and one nitrogen atom, while the  $V_3(6g')$  positions are located between the nitrogen-bearing bases and are tetrahedrally coordinated by four nitrogen atoms. In contrast, the  $V_2(2c)$  positions are centrally located with respect to the  $\text{PON}_3^{x-}$  tetrahedra and tetrahedrally coordinated by one oxygen atom and three nitrogen atoms, see Fig. 2(d).

In the 1D-LIPON structure, the formation energies of the  $V_1(8b)$  neutral or charged Li vacancies are energetically less favorable by a factor of two compared to the energetically favorable  $V_1(6g)$  positions of the 0D-LIPON structure despite the same coordination environment.

The  $E_{F,\text{vac}}$  values obtained for  $V_1$  and  $V_2$  are in good agreement with those of Sicolo *et al.* and within the  $\bar{U}_{\text{max}}$  approach. The Li vacancy formation energies of the 2.5D-LIPON structure are energetically similar or higher than those of the 1D-LIPON structure. The energetically favorable  $V_1$  positions of

**Table 2** Li vacancy formation energies  $E_{F,vac}$  (eV) for neutral and charged states (at  $E_F = 0$  eV) calculated in this study and taken from ref. 15 and 17 (ref. 15 marked with # and ref. 17 marked with \*) as well as the coordinated atoms of the tetrahedral sphere of the lithium atoms for which the Li vacancies are formed for the three different LIPON structures, using PBE-D3(BJ)/pw (PAW P) level of theory. The Li vacancy formation energies  $E_{F,vac}$  calculated by means of the DFT approach fluctuate ( $\dot{U}_{max}$ ) by a value of 0.16 eV for neutral Li vacancies<sup>35</sup> and are assumed to be around  $\pm 4\%$  for charged Li vacancies, which corresponds to a value of 0.18 eV. The preferred Li vacancy positions for each structure are in bold

LIPON structure	Li vacancy position	$E_{F,vac}/\text{eV}$ neutral	$E_{F,vac}/\text{eV}$ charged	Ref. $E_{F,vac}/\text{eV}$ (relative $E_{F,vac}$ for 0D and absolute $E_{F,vac}$ for 2.5D)	Tetrahedrally coordinating atoms	
					O	N
0D	<b>V<sub>1</sub>(6g)</b>	<b>2.52</b>	<b>2.55</b>	—/0.00*	<b>3</b>	<b>1</b>
	V <sub>2</sub> (2c)	2.77	2.89	—/0.41*	1	3
	V <sub>3</sub> (6g')	3.29	3.43	—/0.95*	0	4
1D	<b>V<sub>1</sub>(8b)</b>	<b>4.99</b>	<b>4.82</b>	—/—	<b>3</b>	<b>1</b>
2.5D	<b>V<sub>1</sub></b>	<b>4.94</b>	<b>4.80</b>	<b>4.87/4.60<sup>#</sup></b>	<b>3</b>	<b>1</b>
	V <sub>2</sub>	5.14	5.23	5.07/5.02 <sup>#</sup>	4	0
	V <sub>3</sub>	5.17	5.29	—/—	3	1
	V <sub>4</sub>	5.26	5.69	—/—	4	0
	V <sub>5</sub>	5.85	6.10	—/—	4	0

2.5D-LIPON exhibit the same coordination environment as V<sub>1</sub>(8b) positions in 1D-LIPON. The V<sub>1</sub>–V<sub>5</sub> positions of 2.5D-LIPON can be divided in two groups with respect to their coordination environment and orientation to the PO<sub>u</sub>N<sub>4–u</sub> planes or PO<sub>4</sub><sup>3–</sup> tetrahedra, see Fig. 2(c): (I) V<sub>1</sub> and V<sub>3</sub> positions are close to the PO<sub>u</sub>N<sub>4–u</sub> planes and are coordinated by one nitrogen atom, see Fig. 2(f). (II) V<sub>2</sub>, V<sub>4</sub> and V<sub>5</sub> positions are close to the PO<sub>4</sub><sup>3–</sup> tetrahedra and exhibit a coordination environment with four oxygen atoms. The differences in the Li vacancy formation energies mainly arise from the explicit orientation with respect to the two anion planes and/or the tetrahedra.

In summary, two general conclusions can be drawn from investigation of the Li vacancy formation energies. First, energetically favorable Li vacancy positions in all three LIPON systems have a tetrahedrally coordinated environment formed by one nitrogen atom and three oxygen atoms of the anion lattice units. We assume that this coordination geometry enhances the stability of Li vacancies. The stabilizing influence of nitrogen can be demonstrated by comparing LIPON with lithium phosphate (LIPO). In LIPO, the Li vacancies have exclusively a tetrahedrally coordinated environment of four oxygen atoms. The Li vacancy formation energies of LIPO are with 5.61 eV (2a) and 5.74 eV (4b) for neutral or 5.94 eV (2a) and 6.14 eV (4b) for charged Li vacancies significantly higher than the preferred Li vacancy positions in the three LIPON structures. When the Li vacancies in LIPON are coordinated by four oxygen atoms (V<sub>2</sub>, V<sub>4</sub> and V<sub>5</sub> in 2.5D-LIPON, see Table 2), the Li vacancy formation energies of LIPON are similar to those of LIPO.

Second, the Li vacancy formation energies of the 1D- and 2.5D-LIPON structure are significantly larger than those of the 0D-LIPON structure. This gives an indication that the presence of PO<sub>2</sub>N<sub>2</sub> chains or PO<sub>u</sub>N<sub>4–u</sub> planes increases the Li vacancy formation energies. This could be explained by the fact that when the PO<sub>u</sub>N<sub>4–u</sub> structural units become more cross-linked, the internal van der Waals interactions increase the stabilization of the lithium positions compared to isolated PO<sub>u</sub>N<sub>4–u</sub> structural units. This leads to a stronger binding of the Li ions within the

LIPON system, resulting in increased Li vacancy formation energies.

(ii) **Li interstitial formation.** Analogous to the Li vacancies, the Li interstitial ions occupy different (lattice) positions within the three LIPON structures. Within the 0D-LIPON structure, a total of four Wyckoff positions (1a, 2d, 3e and 3f) can be occupied by Li interstitial ions, but in the calculations only positions I<sub>1</sub>(2d), I<sub>2</sub>(1a) and I<sub>3</sub>(3e) yielded stable structures with Li interstitial ions, see Fig. 2(g). Within the 1D- and 2.5D-structures, the Li interstitial ions cannot occupy Wyckoff positions. Two Li interstitial positions (I<sub>1</sub> and I<sub>2</sub>) for the 1D-LIPON structure [see Fig. 2(h)] and three groups with Li interstitial positions (I<sub>G1</sub> to I<sub>G3</sub>) for the 2.5D-LIPON structure [see Fig. 2(i)] were identified. The assignment was based on the energetic relationship between them.

The charge state of the Li interstitials takes a significant influence on the formation energy. The formation of the charged Li interstitials is clearly energetically preferred over the neutral ones. However, the energetic relationship between the different Li interstitial ion positions within a LIPON structure is independent of the charge state, see Table 3.


Overall, the formation of charged Li interstitials is negative, suggesting instability of the three LIPON systems against lithium metal. Therefore, it is likely that energy-driven spontaneous Li interstitial formation occurs in LIPON in contact with a lithium anode. However, since the formation energy of the neutral Li interstitials is positive with one exception, spontaneous Li interstitial ion formation in LIPON upon contact with a lithium anode can be ruled out.

For the 0D-LIPON structure, the charged ions on the I<sub>1</sub>(2d) positions are energetically preferred, followed by the charged ions on I<sub>2</sub>(1a) positions. The energetic order, as well as the relative energies for charged Li interstitials are in good agreement of Al-Qawasmeh *et al.*<sup>17</sup> The energetically preferred I<sub>1</sub>(2d) positions are located near to the lithium ions at the 2c positions (see Fig. 2(d)) and are tetrahedrally coordinated by three nitrogen atoms and one oxygen atom. This tetrahedral (Th) coordination as well as an octahedral (Oh) coordination geometry for I<sub>2</sub>(1a)


**Table 3** Li interstitial formation energies  $E_{F,int}$  (eV) for neutral and charged states (at  $E_F = 0$  eV) calculated in this study and taken from ref. 14, 15 and 17 (ref. 14 marked with <sup>+</sup>, ref. 15 marked with <sup>#</sup> and ref. 17 marked with <sup>\*</sup>) as well as the coordinated atoms of the different coordination geometries (Oh, Th, Sp and Py) and the coordination number (CN) of the Li interstitial ions for the three different LIPON structures, using PBE-D3(BJ)/pw (PAW P) level of theory. The Li interstitial formation energies  $E_{F,int}$  calculated by means of the DFT approach are assumed to fluctuate ( $\bar{U}_{max}$ ) by  $\pm 4\%$ , which represents a value of 0.09 eV for neutral as well as charged Li interstitials. The preferred Li interstitial positions for each structure are in bold

System	Li interstitial position	Neutral $E_{F,int}/\text{eV}$	Charged $E_{F,int}/\text{eV}$	Ref. $E_{F,int}/\text{eV}$ (relative $E_{F,int}$ for 0D and 1D)	Coordination environment			
					O	N	CN	Geometry
0D	<b><math>I_1(2d)</math></b>	<b>2.41</b>	<b>-1.56</b>	<b>-0.00*</b>	<b>1</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>Th</b>
	$I_2(1a)$	2.80	-1.32	-0.22*	0	6	6	Oh
	$I_3(3e)$	4.90	1.07	-/-	0	4	4	Sp
1D	<b><math>I_1</math></b>	<b>3.50</b>	<b>-2.53</b>	<b>0.00<sup>+</sup>/-</b>	<b>4</b>	<b>1</b>	<b>5</b>	<b>Py</b>
	$I_2$	3.70	-2.31	0.20 <sup>+</sup> /-	4	2	6	Oh
2.5D	<b><math>I_{G1}^a</math></b>	<b>-0.45</b>	<b>-4.41</b>	<b>-0.53/-4.13<sup>#</sup></b>	<b>4</b>	<b>1</b>	<b>5</b>	<b>Py</b>
	$I_{G2}^a$	0.35	-3.76	-/-	3	1	4	Th
	$I_{G3}^a$	1.11	-3.37	0.24/-3.07 <sup>#</sup>	1	3	4	Sp


  




Th = tetrahedral coordination geometry



Py = square pyramidal coordination geometry



Sp = square planar coordination geometry



Oh = octahedral coordination geometry

<sup>a</sup> The Li interstitial formation energies within the 2.5D-LIPON structure are strongly influenced by the local coordination environment. For  $I_{G1}$ , these vary between  $-0.62$  to  $-0.22$  eV for neutral and  $-4.45$  to  $-4.38$  eV for charged Li interstitials, and for  $I_{G2}$  between  $-0.02$  to  $0.88$  eV for neutral and  $-3.83$  to  $-3.68$  eV for charged Li interstitials.

stabilizes the Li interstitial ions, while the square planar (Sp) coordination geometry of the  $I_3(3e)$  positions seems to have a destabilizing effect on Li interstitial ions.

Similar to the work of Senevirathne *et al.*,<sup>14</sup> the two Li interstitials at positions  $I_1$  and  $I_2$  within the 1D-LIPON structure are energetically close to each other. The  $\text{PO}_2\text{N}_2$  chains appear to favor the formation of charged Li interstitials compared to the 0D structure, resulting in about 1 eV lower energy. The favored Li interstitial ions are located at  $I_1$  positions between two parallel  $\text{PO}_2\text{N}_2$  chains and are pyramidally square coordinated by four oxygen atoms and one nitrogen atom.

For the 2.5D-LIPON structure, a total of 18 possible Li interstitial positions could be identified. 14 of the 18 possible positions could be converged. However, due to the pseudo-crystalline character of this structure, it cannot be excluded that there are even more positions. The choice of an Li interstitial position within the 2.5D-LIPON framework is in some sense arbitrary.<sup>15</sup> However, within the 2.5D-LIPON structure, the different Li interstitial positions can be summarized into three groups derived from the structural proximity of the Li interstitial ions to the  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  planes and the isolated  $\text{PO}_4^{3-}$  tetrahedra. The first and energetically preferred group ( $I_{G1}$ ) comprises Li interstitial ions coordinated square pyramidally with four oxygen atoms and one nitrogen atom and located between a  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  plane and a  $\text{PO}_4^{3-}$  tetrahedra. The Li interstitial ions of the second group ( $I_{G2}$ ) are tetrahedrally coordinated with three oxygen atoms and one nitrogen atom and are located between two  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  planes and a  $\text{PO}_4^{3-}$  tetrahedra. The third group ( $I_{G3}$ ) comprises Li interstitial ions with a planar coordination of three nitrogen atoms and one oxygen atom, which are located between two  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  planes, see Fig. 2i).

It should be noted that although the Li interstitial ions of these three groups have the same coordination geometry, their formation energies can differ significantly due to local dissimilarities between the Li interstitial ions and the neighboring oxygen, nitrogen, and phosphorus atoms. This is in contrast to the Li interstitial ions in crystalline 0D and 1D LIPON. Thus, the distance between the interstitial ions within identical interstitial positions [ $I_1(2d)$ ,  $I_2(1a)$ ,  $I_3(3e)$  for 0D- and  $I_1$  and  $I_2$  for 1D-LIPON] and neighboring oxygen, nitrogen, and phosphorus atoms is almost identical. That is not case within 2.5D-LIPON. For example, the formation energy of the second group ( $I_{G2}$ ) varies between  $-0.02$  eV to  $0.88$  eV for neutral and  $-3.83$  eV to  $-3.68$  eV for charged Li interstitials. Here, these structures show a distance between the Li interstitial ions and the vicinal nitrogen atom ranging from  $2.01$  Å *via*  $2.13$  Å to  $2.31$  Å, while the average lithium–nitrogen distance within the 2.5D-LIPON structure is  $2.06$  Å. This may result in significant energetic differences between neutral and charged Li interstitials and between different studies. To reduce the influence of local dissimilarities on the formation energy, we use only the formation energies of the three Li interstitial position groups ( $I_{G1}$  to  $I_{G3}$ ), which represent the average energy of the trapped Li interstitial ions, see Table 3. The formation energy of the energetically favored  $I_{G1}$  Li interstitial position varies in the range of  $-4.45$  eV to  $-4.38$  eV (avg. is  $-4.41$  eV) for charged and  $-0.62$  eV to  $-0.22$  eV (avg. is  $-0.45$  eV) for neutral species.

The Li interstitial ion formation of the 2.5D-LIPON structure is favored for charged ions and at the  $I_{G1}$  position, which is in proximity to isolated  $\text{PO}_3^{4-}$  tetrahedra as well as to  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  planes. The obtained formation energies agree well with those of Sicolo *et al.* However, some energies deviate beyond the uncertainty approach due to local differences in the coordination environment.



**Table 4** Preferred bounded and isolated (neutral and charged) Frenkel pair energies  $E_{FP}$  (eV) calculated in this study and taken from ref. 14 and 17 (ref. 14 marked with + and ref. 17 marked with \*) and the corresponding distances  $d(\text{vac} - \text{int})$  (Å) between the Li vacancy positions and the Li interstitial positions of the bound Frenkel pairs of the three LIPON structures for each Li vacancy positions are presented, using PBE-D3(BJ)/pw (PAW P) level of theory. For the Frenkel pair energies  $E_{FP}$  (eV) calculated by means of the DFT approach a fluctuation ( $\bar{U}_{\text{max}}$ ) of  $\pm 4\%$  is assumed, which corresponds to a value of 0.05 eV for bound pairs, as well as a value of 0.24 eV for neutral and 0.08 eV for charged isolated pairs. The preferred Frenkel pairs for each structure are in bold

System	Frenkel pair		$E_{FP(b)}/\text{eV}$ (bound) and ref. $E_{FP}$ in brackets	$d(\text{vac} - \text{int})/\text{Å}$	$E_{FP}/\text{eV}$ neutral isolated		$E_{FP}/\text{eV}$ charged isolated
	vac	int					
0D	$V_1(2c)$	$I_2(2d)$	0.86 ( $\approx 1.0^*$ )	4.10	5.18		1.32
	$V_2(6g)$	$I_2(2d)$	1.60 ( $> 1.6^*$ )	3.58	4.92		0.99
	<b><math>V_3(6g')</math></b>	<b><math>I_2(2d)</math></b>	<b>0.34 (0.3*)</b>	<b>1.55</b>	<b>5.70</b>		<b>1.86</b>
1D	<b><math>V_1(8b)</math></b>	$I_1$	<b>2.36 (<math>\approx 2.0^*</math>)</b>	<b>5.07</b>	<b>8.49</b>		<b>2.30</b>
2.5D	$V_1$	$I_{G1}$	<b>0.32</b>	2.72	<b>4.49</b>		<b>0.39</b>
	$V_2$	$I_{G1}$	0.41	1.54	4.69		0.82
	$V_3$	$I_{G1}$	0.74	2.76	5.52		1.53
	$V_4$	$I_{G2}$	0.84	5.45	5.61		1.93
	$V_5$	$I_{G2}$	0.43	4.79	5.41		1.68

In addition to the two Li interstitial position groups already identified by Sicolo *et al.* ( $I_{G1}$  and  $I_{G3}$ ), we have identified an additional group  $I_{G2}$ .

In summary, regardless of the charge state, the respective lowest Li interstitial formation energies are obtained for the 2.5D-LIPON structure. The energetically preferred charged Li interstitials are lower in energy by about 2 and 3 eV than for the 1D and 0D-LIPON structures. The formation energy of charged Li interstitials decreases from 2.5D- to 1D- to 0D-LIPON. A coordination geometry stabilizing effect occurs in 1D- and 2.5D-LIPON. In both structures, the preferred Li interstitial positions have a square pyramidal coordination with four oxygen atoms and one nitrogen atom.

(iii) **Frenkel pair formation.** To obtain a precise understanding of the Li vacancy and Li interstitial formation in LIPON and their dependence on the  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  structural units, the Frenkel pair energies for the three LIPON structures were determined for both cases, bound [see eqn (4a)] and isolated [see eqn (4b)] Frenkel pairs. The preferred Frenkel pairs for each Li vacancy are summarized in Table 4, and a complete overview of all possible Frenkel pairs is given in Table S1 (ESI†).

For the bound Frenkel pairs, a Li vacancy and a Li interstitial ion were created within the same supercell and the system was relaxed. The distances  $d(\text{vac} - \text{int})$  between the bound Frenkel pairs were varied to determine the energetically preferred distance. Recombination of the Li vacancy and Li interstitial ions occurred only for small  $d(\text{vac} - \text{int})$ , depending on the Frenkel pair and the LIPON structure. The bound Frenkel pair energies  $E_{FP(b)}$  increase with increasing distances  $d(\text{vac} - \text{int})$ , and for large distances  $d(\text{vac} - \text{int})$  it is likely that the bound  $E_{FP(b)}$  (within a supercell) converge toward the isolated Frenkel pair energies. For the isolated Frenkel pairs, a Li vacancy and a Li interstitial ion were created within different supercells for the neutral and charged cases. The lowest Frenkel pair energies for the three LIPON structures are obtained for the bound Frenkel pairs with one exception for 1D-LIPON, see Table 4 and Tables S1, S2 (ESI†).

The results show that the lowest Frenkel pair energies are not necessarily formed for the combination of the preferred Li

vacancy and Li interstitial ions. The Frenkel pair energies depend on the coordination geometry and the relative orientation of the  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  structural units. The lowest Frenkel pair energies for the 0D-LIPON structure are formed between the  $V_3(6g')$  Li vacancy positions and the Li interstitial ion at  $I_2(2d)$  positions (bound  $E_{FP(b)} = 0.34$  eV) in agreement with Al-Qawasmeh *et al.*<sup>17</sup> A similar energetic value is obtained for the lowest Frenkel pair energy of the 2.5D-LIPON structure (bound  $E_{FP(b)} = 0.32$  eV). This Frenkel pair is formed between the preferred  $V_1$  Li vacancy position and the Li interstitial ion at the  $I_{G1}$  position.

In both LIPON structures (0D or 2.5D, respectively) either the preferred Li vacancy positions or the preferred Li interstitial positions are involved. Only slightly larger formation energies than the preferred bound Frenkel pair are shown in the 2.5D-LIPON structure by the bound Frenkel pairs  $V_2$  &  $I_{G2}$  and  $V_5$  &  $I_{G2}$  with 0.41 eV and 0.43 eV, respectively. While the formation energies are nearly identical for these, the distances differ significantly (by 3.25 Å). In the case of the Frenkel pair  $V_2$  &  $I_{G2}$ ,  $V_2$  &  $I_{G2}$  are approximately at the same height below a  $\text{PO}_4^{3-}$ -tetrahedra, while  $V_5$  &  $I_{G2}$  are separated by an isolated  $\text{PO}_4^{3-}$  tetrahedra.

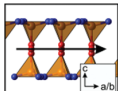
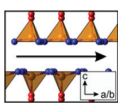
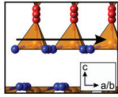
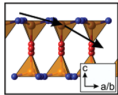
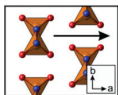
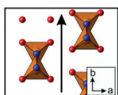
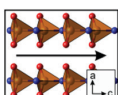
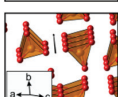
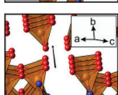
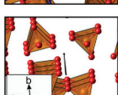
For the 1D-LIPON structure, the Frenkel pair is formed between the preferred Li vacancy position  $V_1(8b)$  and the preferred Li interstitial ion  $I_1$ . The Frenkel pair energy for the charged isolated case is slightly lower (0.06 eV) than for the bound one. Nevertheless, the Frenkel pair energy in this case is more than 2 eV higher compared to the preferred bounded Frenkel pair energies of the 0D- and 2.5D-LIPON structures despite the fact that the 1D- and 2.5D structures are more similar in terms of the structural building blocks of the anion lattice. This is because Frenkel pairs in LIPON are more likely to be formed at isolated  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  tetrahedra (like present in 0D- and 2.5D-LIPON), even if they do not include the preferred Li vacancy or Li interstitial positions. In 1D-LIPON such isolated  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  tetrahedra are absent and thus, a higher Frenkel pair energy results. It can be assumed that the dispersion interaction that occurs between the  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  chains and/or planes influences the formation of the Frenkel pairs.

The presence of isolated  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  tetrahedra seems to be mandatory for the formation of low energy Frenkel pair energies in LIPON.

Comparison of the bound and (charged) isolated Frenkel pair energies with the formation energies for Li vacancies and Li interstitial ions indicates that the formation of Li vacancies *via* the Frenkel pair mechanism is energetically favored. This suggests that the intrinsic case is favored compared to the extrinsic case, leading to our assumption that the Frenkel pair

mechanism is the preferred origin of charge carriers in LIPON. A similar relationship was found by Sadowski *et al.* in  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ .<sup>61</sup> In addition, the studies by Al-Qawasmeh *et al.*, Fingerle *et al.*, and Rudyi *et al.* indicate that a preferential formation of Frenkel pairs likely occurs in LIPON.<sup>17,25,62</sup> In addition, the preferred Frenkel pair formation energy in LIPON is estimated to be  $\leq 0.5$  eV.<sup>17,25</sup> Overall, the obtained preferred Frenkel pair formation energies for 0D and 2.5D-LIPON are in good agreement with this threshold.

**Table 5** The energetically preferred charged Li vacancy diffusion paths are presented with their migration energies  $E_{\text{mig,vac}}$  (eV) as well as the corresponding values from ref. 14, 15 and 17 (ref. 14 marked with <sup>+</sup>, ref. 15 marked with <sup>#</sup> and ref. 17 marked with <sup>\*</sup>) the number of steps per diffusion path ( $\Sigma$  steps) and the average distance between initial and final state  $d_{i-f}$  (Å) for the three LIPON structures, using PBE-D3(BJ)/pw (PAW P) level of theory. For the charged Li vacancy migration energies  $E_{\text{mig,vac}}$  calculated by means of the DFT approach a fluctuation ( $U_{\text{max}}$ ) of  $\pm 4\%$  is assumed, which corresponds to a value of 0.03 eV. Preferred Li vacancy diffusion paths are in bold. The diffusion direction is indicated by an arrow

System	Path name	Li vacancy diffusion path <sup>c</sup>	$E_{\text{mig,vac}}$ /eV and ref. $E_{\text{mig,vac}}$ in brackets	$\Sigma$ steps	Average $d_{i-f}$ /Å	
0D	$p(6g' \leftrightarrow 6g)$		Within <i>ab</i> plane	0.38 (0.4 <sup>+</sup> )	5	2.66
	$p(6g' \leftrightarrow 6g' (1))^a$ $p(6g' \leftrightarrow 6g' (2))^a$		<b>Within <i>ab</i> plane</b>	<b>0.47 (0.6<sup>+</sup>)</b> <b>0.47 (0.6<sup>+</sup>)</b>	<b>4</b> <b>3</b>	<b>2.52</b> <b>2.48</b>
	$p(2c \leftrightarrow 2c)$		Within <i>ab</i> plane	2.03	1	5.58
	$p(6g' \leftrightarrow 2c \leftrightarrow 6g)$		$6g' \leftrightarrow 2c$ ; along <i>c</i> -axis	0.13/0.67 <sup>b</sup>	1	2.29
			$2c \leftrightarrow 6g$ ; along <i>c</i> -axis	0.09/0.42 <sup>b</sup>	1	2.25
1D	$p(a)$		Parallel <i>a</i> -axis	0.64 ( $\approx 0.55^+$ )	2	2.97
	$p(b (1))^a$ $p(b (2))^a$		Parallel <i>b</i> -axis	0.64 ( $\approx 0.6^+$ ) 0.64 ( $\approx 0.6^+$ )	2 1	2.99 3.08
			$p(c (1))$		<b>Parallel <i>c</i>-axis</b>	<b>0.49 (<math>\approx 0.45^+</math>)</b>
	$p(I (1))^a$		<b>Within <i>ac</i> plane</b>	<b>0.55</b>	2	<b>3.03</b>
2.5D	$p(II (1))^a$		Within <i>ac</i> plane	0.67	2	2.90
	$p(III)$		Within <i>ac</i> plane	0.63 (0.53 <sup>#</sup> )	2	3.09

<sup>a</sup> Multiple energetically equal diffusion paths are possible within this orientation. <sup>b</sup> Migration energy of initial to final state is not equal to that of final to initial state (directional dependency). <sup>c</sup> Black arrow illustrates the diffusion direction or orientation.

## (c) Diffusion mechanisms

(i) **Li vacancy diffusion.** The Li vacancy diffusion was studied considering different structural building blocks in LIPON using the three model systems (0D-, 1D- and 2.5D-LIPON). The main focus was on the energetically favorable diffusion paths, because these will dominate the Li vacancy diffusion. Therefore, the preferred diffusion path was determined for each Li vacancy position. The preferred diffusion paths are summarized in Table 5 and visualized in Fig. 3 and 4 for charged Li vacancies. In addition, all characterized diffusion paths for neutral and charged Li vacancies are presented in the Table S3 (ESI<sup>†</sup>).

The charge state of the Li vacancy charge state hardly affects the migration energies. For this reason, we exclusively focus on the charged Li vacancy diffusion; although very similar results were obtained for the neutral counterparts, see Table S3 (ESI<sup>†</sup>). The calculated Li vacancy diffusion paths mostly consist of several diffusion steps ( $\Sigma$  steps) with different barriers until an energetically and structurally equivalent position is reached. The maximum migration energies were considered as rate-determining diffusion steps and are represented in Table 5 and Table S3 (ESI<sup>†</sup>). It should be noted that the characterization of the Li vacancy diffusion using cNEB takes into account the movement of the Li ion (which exchanges position with the Li vacancy).

The Li vacancy diffusion in LIPON can take place in three ways, either *via* a 3-dimensional (diffusion in all three directions), 2-dimensional (diffusion along a plane) or 1-dimensional (diffusion along an axis) diffusion process.

In 0D-LIPON, the diffusion paths are formulated along the Wyckoff positions and have 2-dimensional character. The  $6g$  and  $6g'$  positions are located between two planes formed by the  $\text{PON}_3^{x-}$  tetrahedra, see Fig. 2(d). The  $2c$  position is located within one  $\text{PON}_3^{x-}$  tetrahedra plane, see Fig. 2(d). The energetically preferred Li vacancy diffusion takes place along the  $6g$  positions [ $p(6g \leftrightarrow 6g)$ ] with a migration energy of 0.38 eV, between the oxygen-bearing tips of the  $\text{PON}_3^{x-}$  tetrahedra, see Fig. 3(a) and 4a). This diffusion along the  $6g$  positions gives rise to an energetically metastable intermediate state, which has been also found by Al-Qawasmeh *et al.*<sup>17</sup> However, due to the metastable state, the maximum migration energy of this  $p(6g \leftrightarrow 6g)$  path is 0.38 eV, while the migration energy of the rate-determining step is only 0.29 eV, see Fig. 3a).

Somewhat less preferred is the diffusion along the  $6g'$  positions [ $p(6g' \leftrightarrow 6g')$ ] with an  $E_{\text{mig,vac}} = 0.47$  eV) between the nitrogen-bearing base of the  $\text{PON}_3^{x-}$  tetrahedra. In contrast, the diffusion along the  $2c$  positions [ $p(2c \leftrightarrow 2c)$ ] is unlikely due to a high migration energy of 2.03 eV. Additionally, a

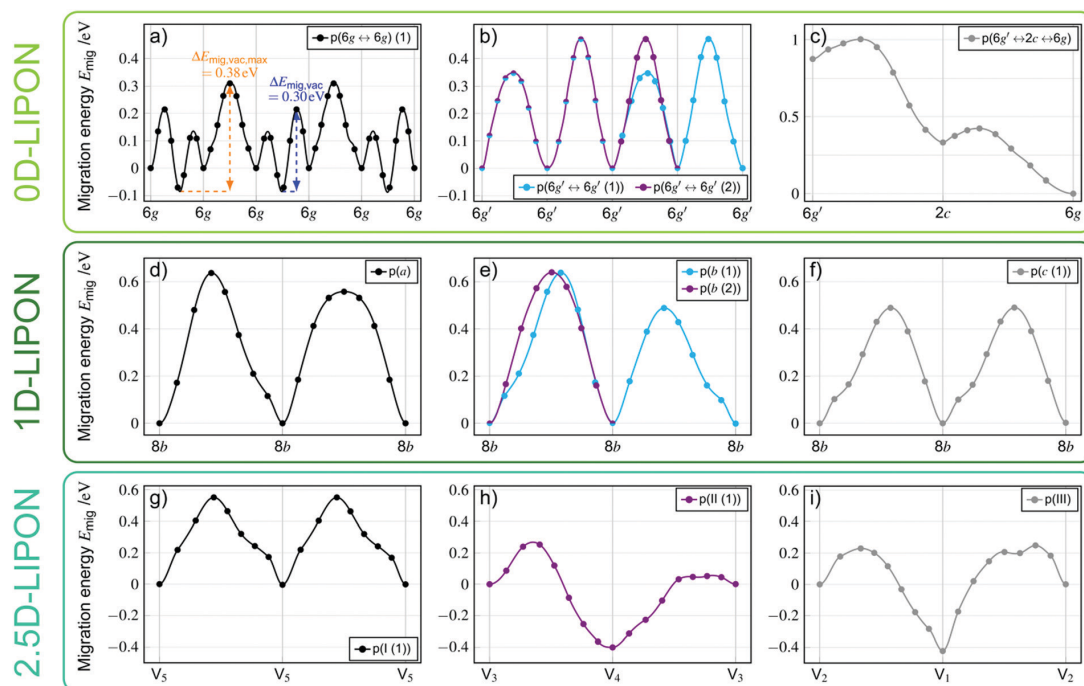


Fig. 3 Energetics of the preferred charged Li vacancy diffusion paths within the three LIPON structures. (a–c) 0D-LIPON structure, (d–f) 1D-LIPON structure and (g–i) 2.5D-LIPON structure. The diffusion paths for the 0D-LIPON are shown: (a) along the  $6g$  Wyckoff positions –  $p(6g \leftrightarrow 6g)$ , which contains a metastable state, (b) along the  $6g'$  Wyckoff positions –  $p(6g' \leftrightarrow 6g')$  (1) and  $p(6g' \leftrightarrow 6g')$  (2) and (c) from the  $6g'$  *via* the  $2c$  to the  $6g$  Wyckoff positions –  $p(6g' \leftrightarrow 2c \leftrightarrow 6g)$ . The diffusion paths for the 1D-LIPON are shown: (d) parallel to the  $a$ -axis –  $p(a)$ , (e) parallel to the  $b$ -axis –  $p(b)$  (1) and  $p(b)$  (2) and (f) parallel to the  $c$ -axis  $p(c)$  (1). The diffusion paths for the 2.5D-LIPON are shown: (g) along the  $\text{PO}_4^{3-}$  tetrahedra –  $p(\text{I})$  (1), (h) between the  $\text{PO}_4^{3-}$  tetrahedra and a  $\text{PO}_2\text{N}_{4-u}$  plane –  $p(\text{II})$  (1) and (i) between the  $\text{PO}_4^{3-}$  tetrahedra and above a  $\text{PO}_2\text{N}_{4-u}$  plane –  $p(\text{III})$ . The Li vacancies occupy the indicated Wyckoff positions.



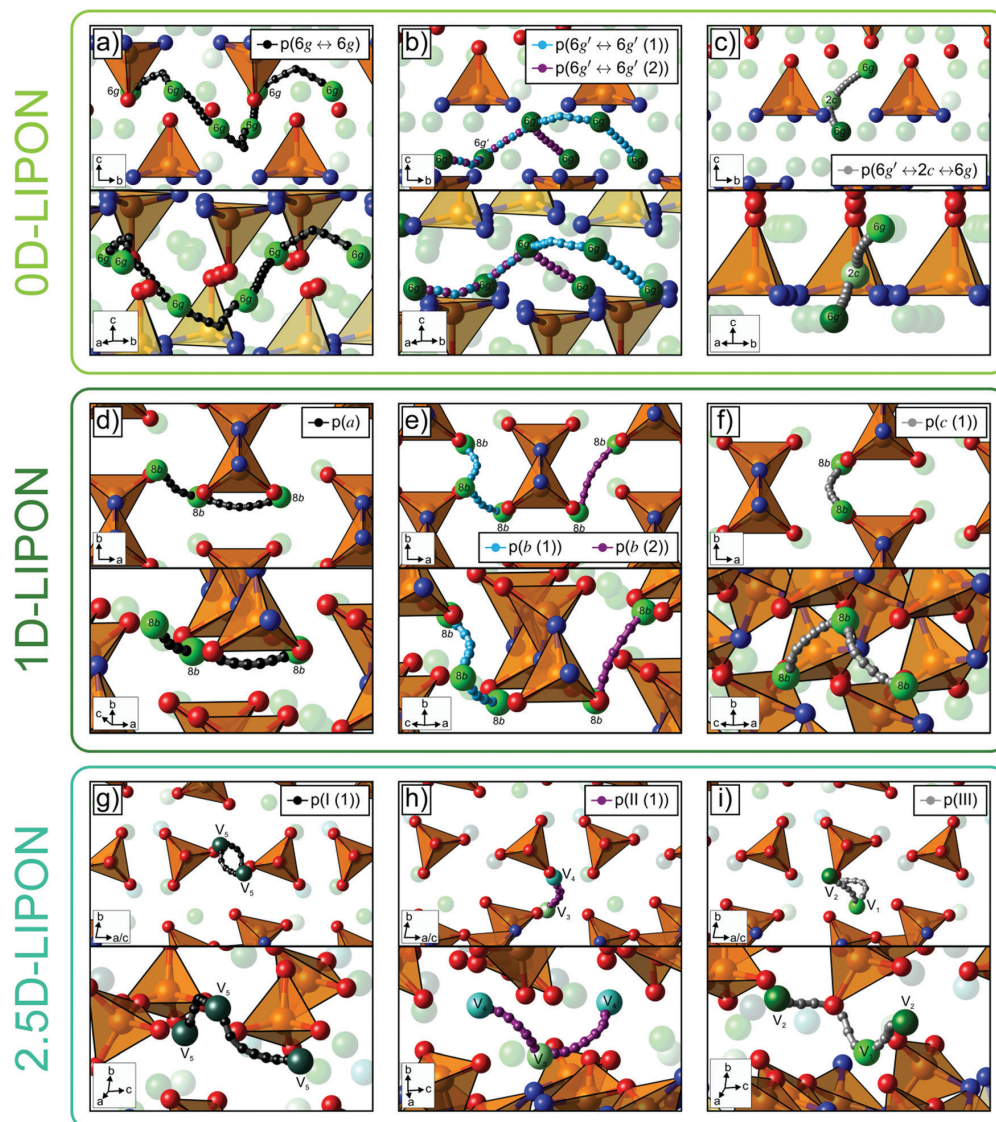


Fig. 4 Structural visualization (above: overview and below: detailed view) of the preferred charged Li vacancy diffusion paths within the three LIPON structures. The paths correspond to Fig. 3. (a–c) 0D-LIPON structure, (d–f) 1D-LIPON structure and (g–i) 2.5D-LIPON structure. Color code: orange: phosphorous, red: oxygen and blue: nitrogen; 0D-LIPON: green: lithium at 6g positions, dark green: lithium at 6g' positions and light green: lithium at 2c positions; 1D-LIPON: green: lithium at 8b positions; 2.5D-LIPON: green: lithium at  $V_1$  positions, dark green: lithium at  $V_2$  positions, light green: lithium at  $V_3$  positions, turquoise: lithium at  $V_4$  positions and dark turquoise: lithium at  $V_5$  positions.

1-dimensional diffusion path along the  $c$ -axis starting at a  $6g'$  position via  $2c$  position towards  $6g$  was identified, see Fig. 3(c) and 4(c). The migration energy is only 0.08 eV to reach the intermediate  $2c$  position and even less to reach from there the  $6g$  position. Thus, the diffusion of Li vacancies from the  $6g'$  via the  $2c$  to the  $6g$  positions can easily take place. Consequently, a Li vacancy formed within the energetically less favorable  $6g'$  or  $2c$  Wyckoff position [see Table 2] would migrate to the  $6g$  position due to the low migration energies between  $6g' \leftrightarrow 2c$  as well as

$2c \leftrightarrow 6g$ . The obtained migration energies agree well with those of Al-Qawasmeh *et al.*<sup>17</sup> Small deviations beyond the  $\tilde{U}_{\max}$  approach for the paths  $p(6g' \leftrightarrow 6g')$  are mainly caused by slightly different diffusion paths within the Wyckoff positions.

Diffusion within the 1D-LIPON structure only occurs along the  $8b$  Wyckoff positions in the direction of all three axes, as a 1-dimensional diffusion process. Depending on the diffusion direction, the migration energies vary between 0.49 to 0.64 eV, which agrees well with the study of Senevirathne *et al.*<sup>14</sup>

PCCP

Paper

**Table 6** The energetically preferred charged Li interstitial diffusion paths are presented with their migration energies  $E_{\text{mig,int}}$  (eV) for the direct and indirect process as well as the corresponding values from ref. 14, 15 and 17 (ref. 14 marked with <sup>+</sup>, ref. 15 marked with <sup>#</sup> and ref. 17 marked with <sup>\*</sup>) and the average distance between initial and final state  $d_{i-f}$  (Å) for the three LIPON structures, using PBE-D3(BJ)/pw (PAW P) level of theory. The charged Li interstitial migration energies  $E_{\text{mig,int}}$  calculated by means of the DFT approach are assumed to fluctuate ( $\tilde{U}_{\text{max}}$ ) by  $\pm 4\%$  which represents a value of 0.04 eV for the direct and 0.03 eV for the indirect diffusion. The preferred direct charged Li interstitial diffusion paths are italicized and indirect in bold. The diffusion direction is indicated by an arrow

System	Path classification	Li interstitial diffusion path <sup>c</sup>	Direct	Indirect	Average $d_{i-f}/\text{Å}$
			$E_{\text{mig,int}}/\text{eV}$ and ref. $E_{\text{mig,int}}$ in brackets	$E_{\text{mig,int}}/\text{eV}$ and ref. $E_{\text{mig,int}}$ in brackets	
0D	<i>p(I<sub>2</sub>(1a) ↔ I<sub>2</sub>(1a))<sup>ad</sup></i>	Along <i>a</i> - or <i>b</i> axis or within <i>ab</i> plane	1.72 <sup>d</sup>	—/—	5.56
	<b>p(I<sub>2</sub>(1a) ↔ I<sub>1</sub>(2d))<sup>a</sup></b>	<b>Along <i>a</i> or <i>b</i>-axis +1/4<i>c</i> or within <i>ab</i> plane +1/4<i>c</i></b>	<b>&gt; 2.0 (&gt; 2.0*)</b>	<b>0.45/0.68<sup>b</sup> (≈ 0.45/0.6<sup>b*</sup>)</b>	<b>3.82</b>
	<i>p(I<sub>2</sub>(1a) ↔ I<sub>3</sub>(3e))<sup>a</sup></i>	Along <i>a</i> - or <i>b</i> axis or within <i>ab</i> plane	> 2.0	2.40	2.74
	<i>p(I<sub>1</sub>(2d) ↔ I<sub>1</sub>(2d) (c))</i>	Parallel <i>c</i> -axis	1.38	1.20	5.24
	<i>p(I<sub>1</sub>(2d) ↔ I<sub>3</sub>(3e))<sup>a</sup></i>	Along <i>a</i> or <i>b</i> -axis +1/4 <i>c</i> or within <i>ab</i> plane +1/4 <i>c</i>	2.66	> 3.0	2.67
	<b>p(I<sub>1</sub> ↔ I<sub>1</sub> (c))</b>	Parallel <i>c</i> -axis	<b>1.02 (≈ 0.95<sup>+</sup>)</b>	<b>0.60</b>	<b>2.34</b>
1D	<i>p(I<sub>1</sub> ↔ I<sub>2</sub> (a))</i>	Parallel <i>a</i> -axis	0.86/0.64 <sup>b</sup> (≈ 0.75/≈ 0.55 <sup>b*</sup> )	0.62/0.40 <sup>b</sup>	2.50
	<i>p(I<sub>2</sub> ↔ I<sub>2</sub> (c))</i>	Parallel <i>c</i> -axis	0.68 (≈ 0.65 <sup>+</sup> )	—/—	2.46
	<b>p(I<sub>G1</sub> ↔ I<sub>G1</sub> (ac))</b>	<b>Within <i>ac</i> plane</b>	<b>—/—(0.65<sup>#</sup>)</b>	<b>0.46</b>	<b>4.13</b>
2.5D	<i>p(I<sub>G3</sub> ↔ I<sub>G2</sub> (b))</i>	Parallel <i>b</i> -axis	0.38/0.08 <sup>b</sup>	—/—	2.28
	<i>p(I<sub>G1</sub> ↔ I<sub>G1</sub> (ac))<sup>d</sup></i>	Within <i>ac</i> plane	> 2 <sup>d</sup>	—/—	8.14
	<i>p(I<sub>G1</sub> ↔ I<sub>G2</sub> (ac))<sup>d</sup></i>	Within <i>ac</i> plane	> 0.6 <sup>d</sup>	—/—	4.64

<sup>a</sup> Orientation of Li interstitial diffusion has no influence on the migration energy and can take place either along the *a*- or *b*-axis, see Fig. S3 (ESI).

<sup>b</sup> Migration energy of initial to final state is not equal to that of final to initial state (directional dependency). <sup>c</sup> Black arrow illustrates the diffusion direction or orientation. <sup>d</sup> In addition to the Li interstitial ion or indirect Li ion other Li ions are migrating around their position in the supercell. In this case a background diffusion occurs.

The Li vacancy diffusion along the  $a$ - or  $b$ -axis takes place with the same migration energies ( $E_{\text{mig,vac}} = 0.64$  eV). Along the  $a$ -axis, the diffusion proceeds perpendicular to the non-bridging oxygens, while along the  $b$ -axis it proceeds perpendicular to the  $-\text{P}=\text{N}-\text{P}=\text{N}-$  backbone of the  $\text{PO}_2\text{N}_2$  chains, see Fig. 4(d and e). The energetically preferred diffusion path goes along the  $c$ -axis and parallel to two stacked  $\text{PO}_2\text{N}_2$  chains. In contrast, the diffusion path parallel to the  $\text{PO}_2\text{N}_2$  chains is significantly higher in energy ( $E_{\text{mig,vac}} > 1.5$  eV), see Table S2 (ESI<sup>†</sup>). The reason for the huge energy difference between both diffusion paths along the  $c$ -axis is that the distance between the initial and the final positions increases from 2.90 Å (stacked) to 4.35 Å (parallel). Furthermore, the moving Li ion is closer to atoms of the  $-\text{P}=\text{N}-\text{P}=\text{N}-$  backbone in the parallel diffusion path. The interaction between the moving Li ion and the P and N atoms possibly causes the increase of the migration energy.

The preferential diffusion takes place along the  $c$ -axis with a migration energy of  $E_{\text{mig,vac}} = 0.49$  eV. However, due to the small energy difference of  $E_{(a\text{-or-}b\text{-axis})-(c\text{-axis})} = 0.15$  eV, combinations between the different diffusion directions could be possible and lead to a 2- or 3-dimensional diffusion within the 1D-LIPON structure. From an energetic point of view, the  $\text{PO}_2\text{N}_2$  chains do not prevent any diffusion direction or dimensionality of diffusion as it occurs for the  $c$ -axis in the 0D-LIPON structure.

Diffusion within the 2.5D-LIPON structure takes place along the  $ac$  plane and thus corresponds to a 2-dimensional process. The 2.5D-structure is characterized by  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  planes perpendicular to the  $ac$  plane [see Fig. 2c)], which simultaneously prevent diffusion along the  $b$ -axis. The noticeable space between the two planes along the  $b$ -axis indicates a possible Li vacancy diffusion path. However, our calculations yield a migration energy of  $> 5$  eV, which clearly shows that a diffusion along the  $b$ -axis does not occur. Therefore, we focus on the Li

vacancy diffusion within the  $ac$  plane, which takes place between the  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  planes and the isolated  $\text{PO}_4^{3-}$  tetrahedra.

The diffusion paths can be divided into three types of groups in terms of the orientation: (I) along the  $\text{PO}_4^{3-}$  tetrahedra [p(I (1)) in Fig. 3(g) and 4(g)], (II) parallel to the  $\text{PO}_4^{3-}$  tetrahedra and the  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  planes [p(II (1)) in Fig. 3(h) and 4(h)] and (III) parallel to the  $\text{PO}_4^{3-}$  tetrahedra and above a  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  plane [p(III) in Fig. 3(i) and 4(i)]. Despite these structural differences of the Li vacancy diffusion paths, the migration energies are almost identical ( $E_{\text{mig,vac}} = 0.55$  or 0.67 eV). A similar migration energy is also obtained by Sicolo *et al.* ( $E_{\text{mig,vac}} = 0.53$  eV),<sup>15</sup> whereby the migration energy difference of  $\sim 0.1$  eV exceeds the  $\tilde{U}_{\text{max}}$  approach. The difference probably results from the use of different technical parameters, which the  $\tilde{U}_{\text{max}}$  approach in its current form does not take into account. However, the explicit barriers along the diffusion paths are clearly influenced by the structural units, see Fig. 3(g–i) and 4(g–i). For example, path p(I (1)) and path p(III) pass through two approximately equal barriers, whereas path p(II (1)) has a significantly higher first barrier compared to the second one. In general, then, the Li vacancy migration energies within the 2.5D-LIPON structure are independent of the  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  structural units, but local differences in the diffusion paths occur due to different local  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  environment and/or orientation towards it.

A comparison of the three LIPON structures regarding their energetically preferred Li vacancy diffusion demonstrates that the migration barriers increase slightly from 0.38 eV to 0.55 eV. The difference of 0.17 eV between the three LIPON structures suggests that the migration energies of the Li vacancy diffusion are slightly affected by the different  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  structural units and thus, the anion lattice of LIPON. However, the presence of different  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  structural units leads to a preference or even exclusion of

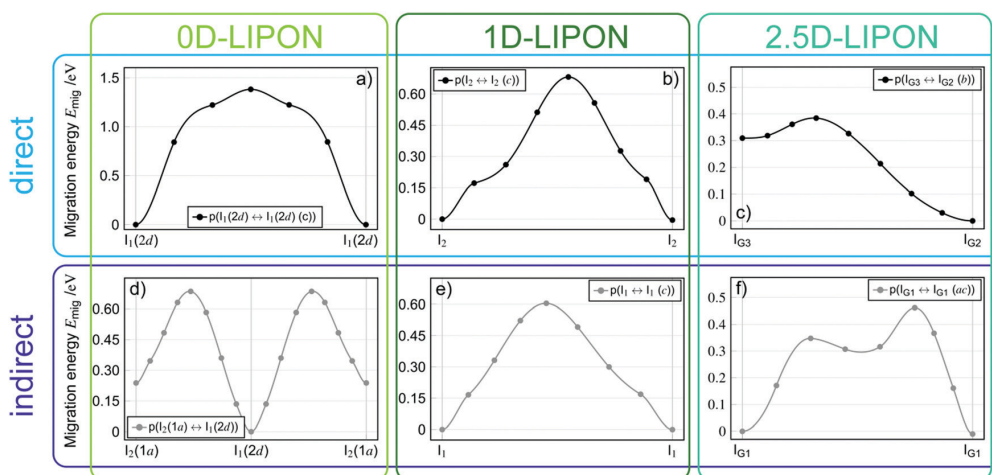


Fig. 5 Energetics of the preferred charged Li interstitial direct [(a–c)] and indirect [(d–f)] diffusion paths within the three LIPON structures, structurally and energetically; (a and d) 0D-LIPON structure, (b and e) 1D-LIPON structure and (c and g) 2.5D-LIPON structure. The diffusion paths for the 0D-LIPON are shown: (a) direct  $p(l_2(1a) \leftrightarrow l_2(1a))$  and (d) indirect  $p(l_2(1a) \leftrightarrow l_1(2d))$ . The diffusion paths for the 1D-LIPON are shown: (b) direct  $p(l_2 \leftrightarrow l_2(c))$  and (e) indirect  $p(l_1 \leftrightarrow l_1(c))$ . The diffusion paths for the 2.5D-LIPON are shown: (c) direct  $p(l_7 \leftrightarrow l_5)$  and (f) indirect  $p(l_2 \leftrightarrow l_2)$ .

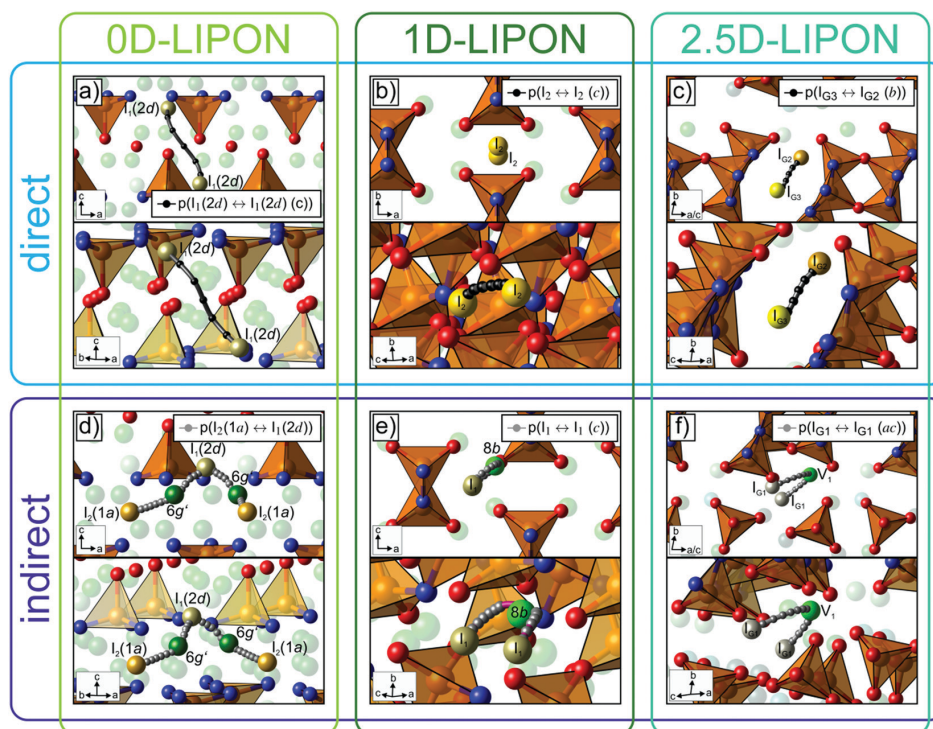


Fig. 6 Structural visualization (above: overview and below: detailed view) of the preferred charged Li interstitial direct [(a–c)] and indirect [(d–f)] diffusion paths within the three LIPON structures. The paths correspond to Fig. 5. Color code: orange: phosphorous, red: oxygen and blue: nitrogen; 0D-LIPON: green: lithium at  $6g$  positions, dark green: lithium at  $6g'$  positions, light green: lithium at  $I_1(2d)$  positions, gold: Li interstitial at  $I_2(1a)$  positions and dark yellow: Li interstitial at  $I_3(3e)$  positions; 1D-LIPON: green: lithium at  $8b$  positions, ochre: Li interstitial at  $I_1$  positions and dark yellow: Li interstitial at  $I_2$  positions; 2.5D-LIPON: green: lithium at  $V_1$  positions, dark green: lithium at  $V_2$  positions, light green: lithium at  $V_3$  positions, turquoise: lithium at  $V_4$  positions, dark turquoise: lithium at  $V_5$  positions, ochre: Li interstitial at  $I_{G1}$  positions, gold: Li interstitial at  $I_{G2}$  positions and dark yellow: Li interstitial at  $I_{G3}$  positions.

some diffusion directions and orientations. Preferred diffusion paths are between isolated  $\text{PON}_3^{3-}$  tetrahedra (0D-LIPON,  $ab$  plane), isolated  $\text{PO}_4^{3-}$  tetrahedra and  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  planes (2.5D-LIPON,  $ac$  plane) or parallel to  $\text{PO}_2\text{N}_2$  chains (1D-LIPON,  $c$ -axis). Energetically very high and thus unlikely is the diffusion parallel to two stacked  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  planes (2.5D-LIPON,  $b$ -axis).

(ii) **Li interstitial diffusion.** The Li interstitial diffusion was studied also considering different structural building blocks in LIPON. Within this, a distinction is made between direct and indirect diffusion, meaning that diffusion occurs either directly between two Li interstitial positions (direct) or *via* a displacement of a regular lithium lattice atom position (indirect, often called interstitially mechanism). As far as possible, a direct and an indirect diffusion path were determined for each Li interstitial position. The energetically favorable diffusion paths for charged Li interstitials are summarized in Table 6 and visualized in Fig. 5 and 6. In addition, all characterized charged and neutral Li interstitial diffusion paths are given in the Table S4 and S5 and the Fig. S1, S2, S4–S7 (ESI†).

The Li interstitial diffusion paths within the 0D- and 1D-LIPON structure are composed of a maximum of two steps until an energetically and structurally equally position is

reached. Due to the periodic – or alternately mirrored – repetitive character, it is sufficient to consider only a single step to characterize the entire diffusion path. The resulting diffusion paths for all three LIPON structures correspond predominantly to 1-dimensional processes along one axis, but combinations of these can also lead to 2- or 3-dimensional diffusion paths. For these two LIPON structures, little difference is found between the neutral and charged Li interstitial diffusion processes.

Within the 0D-LIPON structure, diffusion paths were identified with all three Li interstitial Wyckoff positions. We found that Li interstitial diffusion is possible along or between the  $I_1(2d)$  and  $I_2(1a)$  positions and along or between  $I_1(2d)$ ,  $I_2(1a)$  and  $I_3(3e)$  positions. Due to the layered structure of the Li interstitial positions and the anion structural units [see Fig. 2(g)], the Li interstitial diffusion takes place almost exclusively within the  $ab$  plane. In this context, it takes place either along the axes (usually  $a$ - or  $b$ -axis) – 1/1.5-dimensional – or within the  $ab$  plane – 2/2.5-dimensional (half dimension occurs due to the location of the  $I_1(2d)$  positions either on  $\frac{1}{4}|c|$  or  $\frac{3}{4}|c|$ ), which is formed by combinations of diffusion paths along the  $a$ - and  $b$ -axis, see Fig. S3 (ESI†).



The energetically preferred charged as well as neutral Li interstitial diffusion path within the 0D-LIPON structure is the indirect  $p(I_2(1a) \leftrightarrow I_1(2d))$  diffusion path [ $E_{\text{mig,int}} = 0.68$  eV for  $I_1(2d) \rightarrow I_2(1a)$  and  $E_{\text{mig,int}} = 0.45$  *vice versa*, see Fig. 5(d) for charged and  $E_{\text{mig,int}} = 0.67$  eV/ $E_{\text{mig,int}} = 0.27$  for neutral Li interstitials], which is in agreement with the study of Al-Qawasmeh *et al.*<sup>17</sup> The  $p(I_2(1a) \leftrightarrow I_1(2d))$  path follows a zigzag pattern (1.5-dimensional) between the  $I_2(1a)$  and  $I_1(2d)$  positions and thus between the N bearing base of a  $\text{PON}_3^{x-}$  tetrahedra plane and the center of the same  $\text{PON}_3^{x-}$  tetrahedra plane, see Fig. 6(d). The preferred direct diffusion path differs for the neutral and charged Li interstitials. For the charged ones, it takes place along the  $p(I_1(2d) \leftrightarrow I_1(2d) (c))$  path with a migration energy of 1.38 eV, while for the neutral interstitials it takes place along the  $p(I_2(1a) \leftrightarrow I_2(1a))^{bg}$  ( $^{bg}$  indicates a background diffusion, see below for a detailed discussion) path with  $E_{\text{mig,int}} = 1.35$  eV. Both are significantly less favorable compared to the indirect  $p(I_2(1a) \leftrightarrow I_1(2d))$  path.

Starting from the two Li interstitial positions  $I_1$  and  $I_2$  in the 1D-LIPON structure, three possible diffusion paths are identified. For each diffusion path, a direct and an indirect path can be identified, with the exception of the  $I_2 \leftrightarrow I_2$  path. For the  $I_1 \leftrightarrow I_1$  path, there are two possible diffusion directions, either along the  $c$ -axis and thus parallel to the  $\text{PO}_2\text{N}_2$  chains [ $p(I_1 \leftrightarrow I_1 (c))$ ] or parallel to the  $b$ -axis and thus perpendicular to the  $\text{PO}_2\text{N}_2$  chains [ $p(I_1 \leftrightarrow I_1 (b))$ ], see ESI†, Tables S4 and S5]. Due to the location of the  $I_2$  positions between two stacked  $\text{PO}_2\text{N}_2$  chains, diffusion is only possible along the  $c$ -direction [ $p(I_2 \leftrightarrow I_2 (c))$ ], see Fig. 3(c). In contrast, the diffusion path  $I_1 \leftrightarrow I_2$  exhibits also two possibilities, either along the  $a$ -axis  $p(I_1 \leftrightarrow I_2(a))$  or the  $b$ -axis  $p(I_1 \leftrightarrow I_2(b))$ , see Fig. S4 and S5(c and d) (ESI†) as well as Tables S4 and S5 (ESI†). It turns out that the indirect diffusion is slightly energetically preferred compared to the direct one. Moreover, the migration energies of the direct diffusion paths correspond to those of the work by Senevirathne *et al.*<sup>14</sup> Since the migration energies for the indirect paths  $p(I_1 \leftrightarrow I_1 (c))$  and  $p(I_1 \leftrightarrow I_2 (a))$  are almost identical ( $E_{\text{mig,int}} \sim 0.60$  eV for charged and  $E_{\text{mig,int}} \sim 0.45$  eV for neutral), a 2-dimensional diffusion in the  $ac$  plane results by combining the two. It is also conceivable to include the direct path  $p(I_2 \leftrightarrow I_2 (c))$  with a migration barrier of 0.68 eV (or 0.53 eV for neutral) within a 2-dimensional diffusion. Furthermore, it can be assumed that a 3-dimensional diffusion *via* the somewhat less preferred indirect  $p(I_1 \leftrightarrow I_2 (b))$  diffusion path [ $E_{\text{mig,int}} = 0.71$  eV for  $p(I_1 \rightarrow I_2)$  and  $E_{\text{mig,int}} = 0.49$  eV *vice versa* for charged and  $E_{\text{mig,int}} = 0.56$  eV/ $E_{\text{mig,int}} = 0.38$  eV for neutral] along the  $b$ -axis is possible, see Fig. S4 and S5d, ESI†) and Tables S4 and S5 (ESI†).

Thus, the migration energies for the charged Li interstitials of the three directions are close to each other in a range of 0.60 eV to 0.71 eV. Moreover, for this structure, the preferred Li vacancy diffusion and the indirectly preferred  $p(I_1 \leftrightarrow I_1 (c))$  Li interstitial diffusion have nearly the same energies ( $E_{\text{mig,int}} \sim 0.6$  eV). Therefore, due to the small differences between charged Li vacancy and charged Li interstitial diffusion of  $\sim 0.1$  eV (similar results are obtained for the neutral counterparts), we expect that the Li ion transport can take place *via* both Li vacancy as well as Li interstitial diffusion. Our conclusions

are in contrast to the report in Senevirathne *et al.*, which postulated the Li vacancy diffusion as the preferred diffusion mechanism.<sup>14</sup>

The characterization of Li interstitial diffusion paths is complicated and affected by two aspects for the 2.5D-LIPON structure. First, regardless of the charge state and due to the arbitrariness of the identified Li interstitial positions, only isolated diffusion paths can be determined, which cannot be periodically replicated. The identified separated paths are presumably connected *via* further, currently unknown paths for which it is unclear whether the migration energy is higher or lower compared to the identified paths. Second, the charge state of the Li interstitial ions affects the structural and energetic position of three Li interstitial groups ( $I_{G1}$  to  $I_{G3}$ ). Therefore, a comparison between charged and neutral Li interstitial migration energies is limited. The discussion focuses mainly on charged Li interstitial diffusion and possible differences to the neutral Li interstitial diffusion.

We characterized  $> 10$  (direct and indirect) Li interstitial diffusion paths for each charge state (neutral and charged). The majority of the characterized charged and neutral diffusion paths of the 2.5D-structure show a significantly increased Li ion migration in the background. The cNEB calculation shows that not only the direct or indirect Li interstitial ions are displaced, but also several additional Li ions located near the diffusion path. We named this behavior background diffusion, see Fig. S6 and S7 (ESI†) (emphasized with a violet arrow). A kind of a background diffusion occurs also in the 0D-structure, *e.g.* for the direct  $p(I_2(1a) \leftrightarrow I_2(1a))^{bg}$  path, but in all other cases only a single Li ion is forced out of the equilibrium position. The opposite occurs for the 2.5D-structure; in the diffusion of almost all Li interstitial ions, displacement of other Li ions from their regular position also occurs. Overall, the background diffusion, especially when additional Li ions are displaced without returning to their original position, might be considered as an indicator of an unstable structure. However, one direct and one indirect diffusion path without background diffusion for charged as well as for neutral Li interstitial diffusion could be identified, which we have used for this comparison.

We determined for each charge state an indirect Li interstitial path within the  $I_{G1}$  positions, which we labelled as  $p(I_{G1} \leftrightarrow I_{G1} (ac))$  for charged ( $p(I_{G1} \leftrightarrow I_{G1} (b))$  for neutral) and a direct path between the  $I_{G3}$  and  $I_{G2}$  positions, denoted as  $p(I_{G3} \leftrightarrow I_{G2} (b))$ , without a background diffusion (whereas paths with background diffusion are marked with  $^{bg}$ ). The indirect path for charged Li interstitials occurs between a  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  plane and several isolated  $\text{PO}_4^{3-}$  tetrahedra within the  $ac$  plane, see Fig. 5 and 6(f). Its neutral counterpart takes place between two stacked  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  planes, past an isolated  $\text{PO}_4^{3-}$ -tetrahedra, see Fig. S8 and S9(b) (ESI†). The direct  $p(I_{G3} \leftrightarrow I_{G2}(b))$  path for charged and neutral Li ions occurs between two  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  planes [along the  $b$ -axis, see Fig. 5 and 6(c) for charged Li interstitials and Fig. S8 and S9(a) (ESI†) for neutral ones].

The migration energies of the diffusion processes of the different charge states differ significantly. For charged Li

interstitials, the direct  $p(I_{G3} \leftrightarrow I_{G2} (b))$  path with a migration energy of 0.38 eV is the most energetically favorable diffusion path and for neutral ones it is the indirect  $p(I_{G1} \leftrightarrow I_{G1} (b))$  path with  $E_{\text{mig,int}} = 0.34$  eV. Moreover, Sicolo *et al.* calculated the migration barrier of the direct  $p(I_{G1} \leftrightarrow I_{G1} (ac))$  path with  $E_{\text{mig,int}} = 0.65$  eV.<sup>15</sup> We could not reproduce this migration barrier of this study due to an occurring background diffusion. Both identified paths, the direct  $p(I_{G3} \leftrightarrow I_{G2} (b))$  and the indirect  $p(I_{G1} \leftrightarrow I_{G1} (ac))$  diffusion path, are 1-dimensional and take place along the  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  planes, which we assume to be the preferred Li interstitial diffusion direction.

Since the two identified paths are non-periodic, additional diffusion paths are needed to achieve a full Li interstitial diffusion through the 2.5D-LIPON structure. The background diffusion leads to a superposition of the migration energies obtained, regardless of the charge state of the Li interstitial ion. This makes it difficult to draw conclusions about the migration energies related to individual diffusion paths. Examples of background diffusion are the two diffusion paths  $p(I_{G1} \leftrightarrow I_{G1} (ac))$  and  $p(I_{G1} \leftrightarrow I_{G2} (ac))$ , for which details are given in the ESI,<sup>†</sup> see Fig. S6 and S7.

The background diffusion clearly shows the limitations of the NEB/cNEB approach to determine diffusion paths, due to a superposition of the migration energies. According to the current knowledge, charged as well as neutral Li interstitial diffusion in 2.5D-LIPON is 1-dimensional and occurs along the  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  planes, even though further diffusion paths are necessary to achieve diffusion along the entire 2.5D-LIPON structure. It is currently unknown whether the migration energies of these unknown paths are higher or lower compared to  $E_{\text{mig,int}}$  of the direct  $p(I_{G3} \leftrightarrow I_{G2} (b))$  and indirect  $p(I_{G1} \leftrightarrow I_{G1} (ac))$  path. In addition, no diffusion could be identified along

the isolated  $\text{PO}_4^{3-}$  tetrahedra and probably no paths along them take place.

In summary, two main results can be derived from the investigation of the Li interstitial diffusion. First, it appears that indirect Li interstitial diffusion is energetically preferred compared to direct diffusion. This is the case for both charged and neutral Li interstitials in 0D- and 1D-LIPON. In contrast, for charged Li interstitials in 2.5D-LIPON, direct diffusion is slightly preferred compared to the indirect diffusion, while it is the opposite for neutral ones. Second, the minimum migration energies (for both charged and neutral Li interstitials) of the structural models steadily decrease from the 0D- to the 2.5D-structure, while at the same time the complexity of the  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  structural units increases.

Compared to the Li vacancy diffusion, a clear structural dependence of the migration energies can be identified. However, similar to the Li vacancy diffusion, isolated  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  tetrahedra tend to favor 2-dimensional Li interstitial diffusion. Furthermore, the Li interstitial diffusion proceeds preferentially and driven by the  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  chains or planes. This relationship is evident for both 1D- and 2.5D-LIPON structures. In particular, within the 2.5D-structure, the previously known diffusion paths occur exclusively along these structural units and not along the isolated  $\text{PO}_4^{3-}$  tetrahedra.

#### (d) Activation energies, diffusion coefficients and ionic conductivities

Assuming that the Frenkel pair mechanism is the preferred origin of charge carries in LIPON [see Section 3(b)], we determined the activation energies  $E_A$ , the free carrier concentration  $n(T)$ , the Frenkel pair concentration  $x_{\text{FP}}(T)$  [see Table S6 (ESI)<sup>†</sup>] for charged and neutral, ESI], the diffusion coefficients  $D(T)$ , the ionic conductivities  $\sigma(T)$  [see Table 7] at room temperature

**Table 7** Frenkel pair energy  $E_{\text{FP}}$  (eV), migration energy  $E_{\text{mig},x}$  (with  $x = \text{vac}$  or  $\text{int}$ ) (eV), which corresponds to the “extrinsic” case of activation energy (min.  $E_A$  (eV)), activation energy (max.)  $E_A$  (eV), which corresponds to the “intrinsic” case, diffusion coefficient  $D(T)$  ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ), ionic conductivity  $\sigma(T)$  ( $\text{S cm}^{-1}$ ) as well as the average distance between initial and final state  $d_{i-f}$  ( $\text{\AA}$ ) for Li vacancy and Li interstitial diffusion within the three LIPON structures at RT ( $T = 298$  K), using PBE-D3(BJ)/pw (PAW P) level of theory. Based on the  $\pm 4\%$  fluctuation range and the determined uncertainties of  $E_{\text{FP}}$  and  $E_{\text{mig},x}$ , the uncertainties of the calculated values of  $E_A$ ,  $D(T)$  and  $\sigma(T)$  are determined. In addition, experimental data for the 1D-structure and for amorphous LIPON at RT are taken from ref. 3, 7, 11, 14, 18 and 19

		$E_{\text{FP}}/\text{eV}$	$E_{\text{mig},x}/\text{eV} = \text{min. } E_A/\text{eV}$	(max.) $E_A^f/\text{eV}$	$D(T)^e/\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$\sigma(T)^e/\text{S cm}^{-1}$	$d_{i-f}/\text{\AA}$
0D	vac <sup>charged</sup>	$0.34 \pm 0.05$	$0.38 \pm 0.02$	$0.55 \pm 0.05$	$(4.45 \pm 0.18) \times 10^{-10}$	$(1.75 \pm 0.07) \times 10^{-8}$	2.66
	int <sup>charged</sup>		$0.68 \pm 0.3$	$0.85 \pm 0.06$	$(7.79 \pm 0.31) \times 10^{-15}$	$(3.06 \pm 0.12) \times 10^{-13}$	3.82
	vac <sup>neutral</sup>	$0.34 \pm 0.05$	$0.36 \pm 0.02$	$0.52 \pm 0.05$	$(9.69 \pm 0.04) \times 10^{-10}$	$(3.81 \pm 0.15) \times 10^{-9}$	2.66
	int <sup>neutral</sup>		$0.67 \pm 0.03$	$0.84 \pm 0.06$	$(1.03 \pm 0.04) \times 10^{-14}$	$(4.03 \pm 0.16) \times 10^{-13}$	3.61
1D	vac <sup>charged</sup>	$2.30 \pm 0.07^{dg}$	$0.49 \pm 0.02$	$1.64 \pm 0.06$	$(7.32 \pm 0.29) \times 10^{-12}$	$—/—^h$	2.90
	int <sup>charged</sup>		$0.60 \pm 0.3$	$1.75 \pm 0.07$	$(6.58 \pm 0.26) \times 10^{-14}$	$—/—^h$	2.34
	vac <sup>neutral</sup>	$2.36 \pm 0.05^{dg}$	$0.40 \pm 0.02$	$1.55 \pm 0.05$	$(2.43 \pm 0.10) \times 10^{-10}$	$—/—^h$	2.90
	int <sup>neutral</sup>		$0.44 \pm 0.03$	$1.59 \pm 0.06$	$(2.71 \pm 0.11) \times 10^{-11}$	$—/—^h$	2.11
	Exp. <sup>a</sup>	—/—	—/—	0.57	—/—	$1.2 \times 10^{-3}$	—/—
2.5D	vac <sup>charged</sup>	$0.32 \pm 0.05$	$0.55 \pm 0.02$	$0.71 \pm 0.05$	$(7.72 \pm 0.31) \times 10^{-13}$	$(4.42 \pm 0.18) \times 10^{-11}$	3.03
	int <sup>charged</sup>		$0.38 \pm 0.4$	$0.54 \pm 0.07$	$(3.27 \pm 0.13) \times 10^{-10}$	$(1.87 \pm 0.08) \times 10^{-8}$	2.28
	vac <sup>neutral</sup>	$0.32 \pm 0.05$	$0.45 \pm 0.02$	$0.61 \pm 0.05$	$(3.47 \pm 0.14) \times 10^{-11}$	$(1.98 \pm 0.08) \times 10^{-9}$	2.90
	int <sup>neutral</sup>		$0.34 \pm 0.03$	$0.50 \pm 0.06$	$(6.88 \pm 0.28) \times 10^{-9}$	$(3.93 \pm 0.16) \times 10^{-7}$	4.81
	Exp. data at RT	—/—	—/—	$\sim 0.55^{dh}$	$\sim 10^{-8b}$	$\sim 2 \times 10^{-6c}$	—/—

<sup>a</sup> Taken from ref. 14. <sup>b</sup> Taken from ref. 18. <sup>c</sup> Taken from ref. 14, 3, 7, 11, 18 and 19. <sup>d</sup> Taken from ref. 11 and 18. <sup>e</sup> Uncertainties for  $D(T)$  and  $\sigma(T)$  are computed by assuming a  $\pm 4\%$  fluctuation. <sup>f</sup> Uncertainty for  $E_A$  is calculated based on the uncertainties of  $E_{\text{FP}}$  and  $E_{\text{mig},x}$  by using those values in eqn (3) instead of the respective energies. <sup>g</sup> For charged species, the isolated Frenkel pair energy  $E_{\text{FP}}$  is slightly energetically favored compared to the bound energy, whereas for neutral species it is vice versa, see Table 4. <sup>h</sup> Due to the large  $E_{\text{FP}}$  values, the obtained conductivities  $\sigma(T)$  are very low ( $\sim 10^{-27} \text{ S cm}^{-1}$ ) and thereby not presented.

(RT,  $T = 298$  K) for the charged and neutral Li vacancies and Li interstitial diffusion processes for the three LIPON structures by considering eqn (3) and (5)–(8). It should be noted that the migration energy of the Li interstitial diffusion in 2.5D-LIPON results from non-periodically repeatable diffusion paths, unlike the other migration energies. However, because we only want to estimate the influence of the anionic lattice on the transport properties with this study, the values  $E_A$ ,  $D(T)$  and  $\sigma(T)$  are nevertheless calculated for the Li interstitial diffusion in 2.5D-LIPON and discussed in comparison with the other values as well as the experimental values. In this context, it should also be noted that the migration energies for lithium vacancy diffusion in 2.5D-LIPON link periodically repeatable paths and yield similar migration energies.

Overall, we obtained similar results for charged and neutral Li vacancy and Li interstitial diffusion, with small deviations mainly resulting from slightly different  $E_{\text{mig}}$  values, see Table 7. The neutral Li vacancies and Li interstitial ions are marginally preferred, which is why in the following discussion we restrict ourselves exclusively to the neutral charge state.

The best agreement between the experimental activation energy of amorphous LIPON ( $E_A \sim 0.55$  eV) and the calculated activation energies of the three LIPON model systems is obtained for neutral Li interstitial diffusion in 2.5D-LIPON and for the Li vacancy diffusion in 0D-LIPON and presumably in 2.5D-LIPON, see Table 7. The comparison of the experimental and theoretical values shows that the assumption of the “intrinsic case”, *i.e.* Frenkel pairs, leads to the best agreement for 0D- and 2.5D-LIPON, while for 1D-LIPON it is for the “extrinsic case”. The predominance of the “extrinsic case” in 1D-LIPON is probably due to the absence of isolated  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  tetrahedra in contrast to 0D- and 2.5D-LIPON. These isolated  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  tetrahedra appear to be mandatory for the formation of low-energy Frenkel pair energies in LIPON, see Section 3(b)-iii. Although the  $E_A$  of the “extrinsic case” of 1D-LIPON (0.40 eV and 0.44 eV) are somewhat too small compared to the experimental  $E_A \sim 0.55$  eV, a better agreement with the experiment is obtained than for the “intrinsic case” ( $E_A > 1.50$  eV). The significant deviation between experimental and theoretical “intrinsic case” activation energies, which assume the formation of Frenkel pairs, for the 1D-LIPON structure was discussed by Senevirathne *et al.* in the context that their experimental sample contains a large number of native  $\text{Li}^+$  defects.<sup>14</sup> In addition to the  $E_A$ , the diffusion coefficient  $D(T)$  and the ionic conductivity  $\sigma(T)$  of the Li interstitial diffusion in 2.5D-LIPON show the best agreement with the experimental values, see Table 7.

The activation energies, the diffusion coefficients and the ionic conductivities based on the neutral Li vacancy diffusion are slightly influenced by the  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  structural units. In this context, only the diffusion coefficient and the “extrinsic case” of  $E_A$  for 1D-LIPON can be considered. The  $\sigma(T)$  values of 1D-LIPON are in the range of  $\sim 10^{-27}$  S  $\text{cm}^{-1}$  and differ significantly from those of the 0D- and 2.5D-LIPON structures. Furthermore, these values also differ from the experimental values obtained in the same reference. This is mainly caused by the too large calculated Frenkel pair energy ( $E_{\text{FP}} = 2.36$  eV),

which affects the ionic conductivities  $\sigma$  [see eqn (6) *via* eqn (7) and (8)]. Comparable diffusion coefficients  $D(T)$  are obtained for all three LIPON model systems, since  $D(T)$  solely depends on  $E_{\text{mig,vac}}$ , see eqn (5).

For neutral Li vacancies the activation energies, ionic conductivities (for 0D- and 2.5D-LIPON) and diffusion coefficients (for all LIPON structures) rise slightly with increasing  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  cross-linking, see Table 7. In contrast, a  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  structural unit dependency occurs for the neutral Li interstitial diffusion. The activation energies and the ionic conductivities (for 0D- and 2.5D-LIPON) as well as the diffusion coefficients (for all LIPON structures) decrease from 0D-LIPON containing isolated  $\text{PON}_3^{x-}$  tetrahedra, possibly *via* 1D-LIPON containing periodic  $\text{PO}_2\text{N}_2$  chains, to 2.5D-LIPON containing isolated  $\text{PO}_4^{3-}$  tetrahedra and periodic  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  planes. In particular, the diffusion coefficients  $D(T)$  decreases from  $\sim 10^{-14}$   $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  *via*  $\sim 10^{-11}$   $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  towards  $\sim 10^{-9}$   $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ .

Overall, the comparison of the activation energy  $E_A$  of the (charged as well as for neutral) Li vacancies and Li interstitials, the diffusion coefficient  $D(T)$  and the ionic conductivity  $\sigma(T)$  within the individual LIPON structures indicate, that the Li vacancy diffusion clearly dominates within 0D-LIPON. However, in 1D-LIPON, both diffusion mechanisms are shown to be almost identical with a slight preference for the Li vacancy diffusion. In the 2.5D-LIPON structure, we assume that the Li interstitial diffusion dominates, but due to the complex migration behavior and background diffusion [see Section 3(c)] this cannot be clearly verified.

In summary, the Li vacancy diffusion is slightly influenced by the  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  structural units, whereas the Li interstitial diffusion is significantly affected. Thus, it seems that the preferred Li ion transport mechanism can be controlled based on the  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  structural units present in the LIPON structure. The Li vacancy diffusion is the preferential Li ion transport along isolated  $\text{PON}_3^{x-}$  tetrahedra or  $\text{PO}_2\text{N}_2$  chains within LIPON, whereas it seems to be Li interstitial diffusion along  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  planes.

## 4. Conclusions

Over the last three decades, LIPON has been established as a practically relevant solid electrolyte with favorable electrochemical properties and processing opportunities for TFBS.<sup>2,5–12</sup> However, the correlation between the increasing ionic conductivity with increasing amorphicity is yet not fully understood and it is currently attributed to the increased  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  cross-linking caused by nitriding.<sup>16</sup> In this context, the Li vacancy and Li interstitial formation as well as the Li ion transport properties of amorphous LIPON were investigated to achieve a deeper understanding of the influence of the anion  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ -lattice on the Li ion transport. Three model systems with different  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  structure units that could be present in amorphous LIPON served as basis of this investigation. The influence of these structural building blocks on the thermodynamic and kinetic properties was investigated and compared.



### Thermodynamic properties

The investigation of the formation of neutral and charged Li vacancies and Li interstitial ions exhibits two aspects. First, the cross-linking of the anion lattice significantly influences the Li vacancy and Li interstitial formation energies. The Li vacancy formation energies for neutral as well as for charged species increase by about a factor of two with increasing complexity of the  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  cross-linking building blocks in the LIPON structure (from 0D- *via* 1D- towards 2.5D-LIPON). The formation energies for the (preferred) neutral and charged Li interstitial positions are lower than those for the Li vacancy positions in all three LIPON model systems. In contrast to the Li vacancy formation, the charge state of the Li interstitial ions has a significant influence on their formation. For neutral Li interstitials, it appears that isolated  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  tetrahedra (present in 0D- and 2.5D-LIPON) have a stabilizing effect on their formation, whereas charged Li interstitials are more likely to be formed in close vicinity to periodic  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  planes (present in 1D- and 2.5D-LIPON).

Second, the Li vacancies are energetically stabilized by their coordination geometry, as the preferred Li vacancy positions in all three LIPON models have a coordination environment of three oxygen atoms and one nitrogen atom. It is found that a similar stabilizing coordination geometry may be present for the Li interstitial formation. The preferred Li interstitial positions of 1D- and 2.5D-LIPON have a square pyramidal coordination shell by four oxygen atoms and one nitrogen atom. In the cases where isolated and periodic  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  structural units are present (2.5D-LIPON), the Li vacancy and Li interstitial formation is energetically stabilized by the isolated  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  tetrahedra.

The interaction between Li vacancies and Li interstitial ions is characterized by the Frenkel pair energy. The formation of bound and isolated Frenkel pair formation is strongly influenced by the direct neighborhood of isolated  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  tetrahedra. This is the case for the 0D- and 2.5D-LIPON structures, where we found small  $E_{\text{FP(b)}}$  around  $\sim 0.3$  eV for bound pairs. In contrast, the Frenkel pair energy for 1D-LIPON, which does not contain isolated  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  tetrahedra, is remarkably larger (bounded and isolated  $E_{\text{FP}} \sim 2.3$  eV).

This implies that the formation of the preferred charge carriers in the three model systems is dominated by the “intrinsic case” (*via* Frenkel pairs) in 0D- and 2.5D-LIPON, while the “extrinsic case” dominates in 1D-LIPON.

### Kinetic properties

The  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  structural units influence the Li ion transport in different ways. While the migration energies of the neutral and charged Li vacancy diffusion are slightly influenced in the three different structure models, the migration energies of the neutral and charged Li interstitial diffusion are significantly influenced. The charged Li vacancy migration energies of the three LIPON model systems increase slightly from 0.38 eV to 0.55 eV (for neutral it varies between 0.36 eV to 0.45 eV). However, even though the energies are close, the anion sublattice influences the diffusion directions. Thus, certain

directions can be energetically promoted (1D-LIPON: parallel to the  $\text{PO}_2\text{N}_2$  chains) or hindered (2.5D-LIPON: perpendicular to the  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  planes). In contrast, the migration energies for the charged Li interstitial diffusion decrease from 0.68 eV to 0.38 eV with increasing complexity of the  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ -structure units from 0D- *via* 1D- towards 2.5D-LIPON (for neutral Li interstitials it decrease from 0.67 eV to 0.34 eV). In addition, the cross-linking of the anion sublattice also influences the diffusion directions, *e.g.* the Li interstitial diffusion along the periodic  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  structural units is energetically preferred for 1D- and 2.5D-LIPON structures.

In addition, the limits of the NEB/cNEB method for the investigation of neutral as well as charged Li interstitial migration energies within the 2.5D-LIPON structure were reached, since additional to the Li ions considered, further ones migrate from their regular lattice positions. This leads to a superposition of the migration energies. We refer to this effect as background diffusion. Therefore, some results obtained by the cNEB method can only be considered as estimates due to the appearing background diffusion. Molecular dynamics simulations based on force fields or an *ab initio* approach could be helpful in future studies of interstitial diffusion in amorphous LIPON. We believe that this applies in generally to the investigation of diffusion processes in amorphous material.

### Values of transport properties

Analogous to the migration energies, the  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  structural units influence the calculated activation energies, diffusion coefficients and ionic conductivities differently. Comparable results are obtained for charged and neutral Li vacancies and Li interstitial ions, with neutral species being slightly preferred in all three LIPON model systems. In the case of neutral Li vacancy diffusion, the activation energies (0.52 to 0.61 eV for the “intrinsic case” in 0D- and 2.5D-LIPON and 0.40 eV for the “extrinsic case” in 1D-LIPON) increases slightly, whereas the ionic conductivities ( $\sim 10^{-9}$  S  $\text{cm}^{-1}$  for 0D- and 2.5D-LIPON) and the diffusion coefficients ( $\sim 10^{-10}$   $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  to  $\sim 10^{-11}$   $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) are slightly affected by the  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  structural units and decrease marginally with rising  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  cross-linking. However, the Li interstitial diffusion is clearly influenced. Thus, the activation energies decrease from 0.84 eV to 0.50 eV (for the “intrinsic case” in 0D- and 2.5D-LIPON and 0.44 eV for the “extrinsic case” in 1D-LIPON) with an increasing cross-linking of the  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  structural units, while the ionic conductivities ( $\sim 10^{-13}$  S  $\text{cm}^{-1}$  to  $\sim 10^{-7}$  S  $\text{cm}^{-1}$  for 0D- and 2.5D-LIPON) and the diffusion coefficients ( $\sim 10^{-14}$   $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  to  $\sim 10^{-9}$   $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) increase.

In addition, a dependence of the preferred Li ion transport mechanism on the  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  structural units is found. While the Li vacancy diffusion dominates in 0D- and 1D-LIPON, the Li interstitial diffusion seems to dominate in 2.5D-LIPON. As a result, it might be possible to influence the Li ion transport by controlling the  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  structural units. Furthermore, the best agreement between experimental values of amorphous LIPON and theoretical values, *e.g.*  $E_A$ ,  $D(T)$  and  $\sigma(T)$  is obtained for the charged and neutral Li interstitial diffusion of the pseudo-crystalline 2.5D-LIPON structure. This leads to the assumption

that the Li ion transport, in particular for the Li interstitial ions, benefits from periodic  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  structural units. Overall, a correlation between an increasing ionic conductivity for the Li interstitial diffusion and an increasing cross-linking of the  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  structural units is shown, as described in the literature.<sup>16,21,26–28</sup>

#### Property prediction

Finally, we provide a property prediction of the influence of  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  structural units based on our obtained results for the formation and migration of neutral and charged Li vacancies/Li interstitials in LIPON compounds.

#### (a) Presence of isolated $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ structural units

Isolated  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  tetrahedra energetically favor the formation of isolated neutral and charged Li vacancies and neutral Li interstitial positions as well as Frenkel pairs. It does not matter whether the isolated  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  tetrahedra are located near other isolated structural units or in the direct vicinity to periodic  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  planes. The presence of isolated  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  tetrahedra leads to small Frenkel pair energies  $E_{\text{FP}}$  and to small values for the corresponding activation energies  $E_A$ .

#### (b) Presence of periodic $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ structural units

The migration of neutral and charged Li vacancies and Li interstitial ions is clearly influenced by  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  structural units, either energetically or structurally (to favor or hinder diffusion directions). Especially the Li interstitial diffusion benefits energetically from periodic  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  structural units, as the corresponding diffusion mechanism seems to dominate in the pseudo-crystalline 2.5D-LIPON structure. Therefore periodic  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  structural units are essential for Li ion transport. In addition, periodic  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  structural units energetically favor the formation of charged Li interstitials.

#### (c) Interaction of isolated and periodic $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ structural units

The interaction of isolated and periodic  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ -units in the LIPON structures has a favorable effect from a thermodynamic and kinetic point of view. The preferential Frenkel pair formation takes place at isolated  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  tetrahedra, while the Li ion transport occurs along or between the periodic  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ -structural units.

The study of the influence of the different  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  structural units in LIPON structures on the thermodynamic and kinetic properties demonstrated the impact of the  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  structural units on the formation and the diffusion of neutral and charged Li interstitials. With respect to experimental amorphous LIPON structures, a balance between isolated and periodic  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  structural units should positively influence the performance in terms of Li vacancy or Li interstitial formation and diffusion. Overall, we believe that the characterizing of the diffusion on the basis of individual structural units could be also interesting for other solid-state materials. This was for example also demonstrated experimentally for (lithium) thiophosphate. This has already been investigated experimentally for lithium

thiophosphates.<sup>63</sup> The advantage is that a differentiated understanding of a possible dependence between the structural units or the formation *e.g.* of vacancies or interstitial ions and their diffusion within a solid-state compound can be achieved.

## Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

## Acknowledgements

Financial support is provided by the DFG *via* the GRK (Research Training Group) 2204 “Substitute Materials for Sustainable Energy Technologies” (project number 278041380). PH and DM gratefully acknowledge the computing time granted by the high performance center of the Justus Liebig University in Giessen and Center for Scientific Computing (CSC) of the Goethe University Frankfurt. PH and DM thankfully acknowledge Markus K. Kremer for providing preliminary calculations on LIPO.

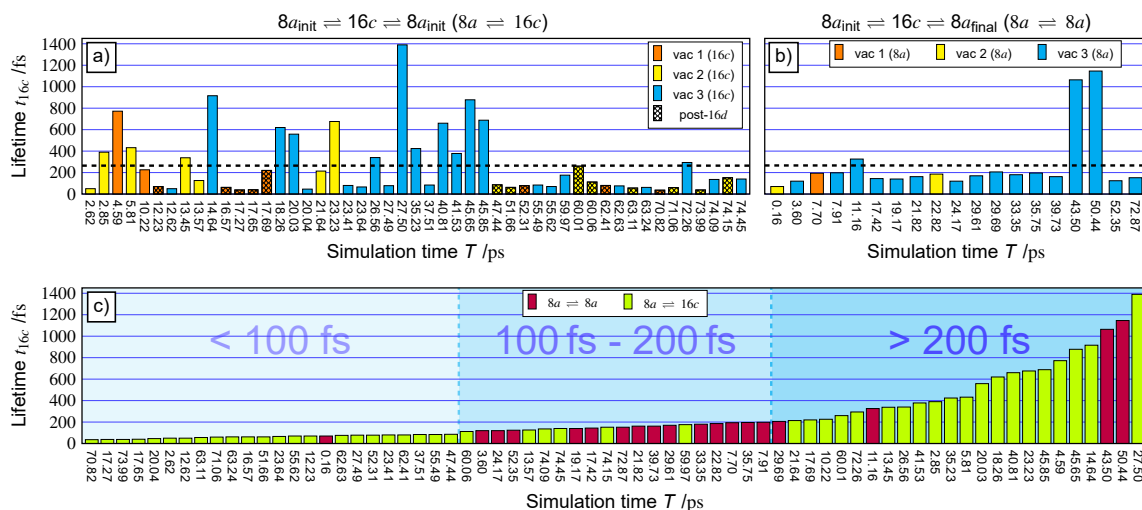
## References

- 1 Cisco Systems, I. *Cisco Connected World Technology Report*, San José, USA, 2012.
- 2 J. B. Bates, Thin-film lithium and lithium-ion batteries, *Solid State Ionics*, 2000, **135**, 33–45.
- 3 N. J. Dudney, Thin film micro-batteries, *Electrochem. Soc. Interface*, 2008, 44–48.
- 4 S. Zhao, Z. Fu and Q. Qin, A solid-state electrolyte lithium phosphorus oxynitride film prepared by pulsed laser deposition, *Thin Solid Films*, 2002, **415**, 108–113.
- 5 J. B. Bates, N. J. Dudney, G. R. Gruzalski, R. A. Zuhr, A. Choudhury, C. F. Luck and J. D. Robertson, Fabrication and characterization of amorphous lithium electrolyte thin films and rechargeable thin-film batteries, *J. Power Sources*, 1993, **43**, 103–110.
- 6 J. B. Bates, N. J. Dudney, D. C. Lubben, G. R. Gruzalski, B. S. Kwak, X. Yu and R. A. Zuhr, Thin-film rechargeable lithium batteries, *J. Power Sources*, 1995, **54**, 58–62.
- 7 J. B. Bates, N. J. Dudney, G. R. Gruzalski, R. A. Zuhr, A. Choudhury and C. F. Luck, Electrical properties of amorphous lithium electrolyte thin films, *Solid State Ionics*, 1992, 647–654.
- 8 B. Wang, B. C. Chakoumakos, B. C. Sales, B. S. Kwak and J. B. Bates, Synthesis, crystal structure, and ionic conductivity of a polycrystalline lithium phosphorus oxynitride with the  $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$  structure, *J. Solid State Chem.*, 1995, **115**, 313–323.
- 9 B. Wang, B. S. Kwak, B. C. Sales and J. B. Bates, Ionic conductivities and structure of lithium phosphorus oxynitride glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, 1995, **183**, 297–306.
- 10 J. B. Bates, G. R. Gruzalski, N. J. Dudney, C. F. Luck and X. Yu, Rechargeable thin-film lithium batteries, *Solid State Ionics*, 1994, **70-71**, 619–628.

- 11 X. Yu, J. B. Bates, G. E. Jellison Jr. and F. X. Hart, A stable thin-film lithium electrolyte: Lithium phosphorus oxynitride, *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **144**, 524–532.
- 12 J. B. Bates, N. J. Dudney, C. F. Luck, B. C. Sales, R. A. Zuhr and J. D. Robertson, Deposition and characterization of  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  thin films, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993, **76**, 929–943.
- 13 Y. A. Du and N. A. W. Holzwarth, First-principles study of LiPON and related solid electrolytes, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2010, **81**, 44.
- 14 K. Senevirathne, C. S. Day, M. D. Gross, A. Lachgar and N. A. W. Holzwarth, A new crystalline LiPON electrolyte: Synthesis, properties, and electronic structure, *Solid State Ionics*, 2013, **233**, 95–101.
- 15 S. Siculo and K. Albe, First-principles calculations on structure and properties of amorphous  $\text{Li}_5\text{P}_4\text{O}_8\text{N}_3$  (LiPON), *J. Power Sources*, 2016, **331**, 382–390.
- 16 V. Lacivita, N. Artrith and G. Ceder, Structural and compositional factors that control the Li-ion conductivity in LiPON electrolytes, *Chem. Mater.*, 2018, **30**, 7077–7090.
- 17 A. Al-Qawasmeh and N. A. W. Holzwarth,  $\text{Li}_{14}\text{P}_2\text{O}_3\text{N}_6$  and  $\text{Li}_7\text{PN}_4$ : Computational study of two nitrogen rich crystalline LiPON electrolyte materials, *J. Power Sources*, 2017, **364**, 410–419.
- 18 L. Le Van-Jodin, F. Ducroquet, F. Sabary and I. Chevalier, Dielectric properties, conductivity and  $\text{Li}^+$  ion motion in LiPON thin films, *Solid State Ionics*, 2013, **253**, 151–156.
- 19 N. J. Dudney, Addition of a thin-film inorganic solid electrolyte (Lipon) as a protective film in lithium batteries with a liquid electrolyte, *J. Power Sources*, 2000, **89**, 176–179.
- 20 A. Schwöbel, R. Hausbrand and W. Jaegermann, Interface reactions between LiPON and lithium studied by *in situ* X-ray photoemission, *Solid State Ionics*, 2015, **273**, 51–54.
- 21 S. Jacke, J. Song, L. Dimesso, J. Brötz, D. Becker and W. Jaegermann, Temperature dependent phosphorous oxynitride growth for all-solid-state batteries, *J. Power Sources*, 2011, **196**, 6911–6914.
- 22 F. Muñoz, Comments on the structure of LiPON thin-film solid electrolytes, *J. Power Sources*, 2012, **198**, 432–433.
- 23 F. Muñoz, Structural study of phosphorus oxynitride glasses  $\text{LiNaPbPON}$  by nuclear magnetic resonance and X-ray photoelectron spectroscopy, *J. Non-Cryst. Solids*, 2003, **324**, 142–149.
- 24 F. Muñoz, A. Durán, L. Pascual, L. Montagne, B. Revel and A. C. M. Rodrigues, Increased electrical conductivity of LiPON glasses produced by ammonolysis, *Solid State Ionics*, 2008, **179**, 574–579.
- 25 M. Fingerle, R. Buchheit, S. Siculo, K. Albe and R. Hausbrand, Reaction and space charge layer formation at the  $\text{LiCoO}_2\text{-LiPON}$  Interface: Insights on defect formation and ion energy level alignment by a combined surface science–simulation approach, *Chem. Mater.*, 2017, **29**, 7675–7685.
- 26 M. Tatsumisago, K. Yoneda, N. Machida and T. Hinami, Ionic conductivity of rapidly quenched glasses with high concentration of lithium ions, *J. Non-Cryst. Solids*, 1987, **95–96**, 857–864.
- 27 B. Carette, M. Ribes and J. L. Souquet, The effects of mixed anions in ionic conductive glasses, *Solid State Ionics*, 1983, **9–10**, 735–737.
- 28 A. Magistris, G. Chiodelli and M. Duclot, Silver borophosphate glasses: Ion transport, thermal stability and electrochemical behaviour, *Solid State Ionics*, 1983, **9–10**, 611–615.
- 29 G. Kresse and J. Hafner, *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1993, **47**, 558–561.
- 30 G. Kresse and J. Hafner, *Ab initio* molecular-dynamics simulation of the liquid–metal–amorphous–semiconductor transition in germanium, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1994, **49**, 14251–14269.
- 31 G. Kresse and J. Furthmüller, Efficiency of *ab initio* total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Comput. Mater. Sci.*, 1996, **6**, 15–50.
- 32 G. Kresse and J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1996, **54**, 11169–11186.
- 33 G. Kresse and D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1999, **59**, 1758–1775.
- 34 P. E. Blöchl, Projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1994, **50**, 17953–17979.
- 35 P. Henkel and D. Mollenhauer, Uncertainty of exchange–correlation functionals in density functional theory calculations for lithium-based solid electrolytes on the case study of lithium phosphorus oxynitride, *J. Comput. Chem.*, 2021, **42**, 1283–1295.
- 36 J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **78**, 1396.
- 37 J. P. Perdew, M. Ernzerhof and K. Burke, Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations, *J. Chem. Phys.*, 1996, **105**, 9982–9985.
- 38 D. C. Langreth and J. P. Perdew, Theory of nonuniform electronic systems. I. Analysis of the gradient approximation and a generalization that works, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1980, **21**, 5469–5493.
- 39 S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich and H. Krieg, A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H–Pu, *J. Chem. Phys.*, 2010, **132**, 154104.
- 40 S. Grimme, S. Ehrlich and L. Goerigk, Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory, *J. Comput. Chem.*, 2011, **32**, 1456–1465.
- 41 H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1976, **13**, 5188–5192.
- 42 S. Siculo, M. Fingerle, R. Hausbrand and K. Albe, Interfacial instability of amorphous LiPON against lithium: A combined Density Functional Theory and spectroscopic study, *J. Power Sources*, 2017, **354**, 124–133.
- 43 N. D. Lepley, N. A. W. Holzwarth and Y. A. Du, Structures, Li<sup>+</sup> mobilities, and interfacial properties of solid electrolytes

- Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> and Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> from first principles, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2013, **88**, 261.
- 44 F. A. Kröger and H. J. Vink, *Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids; Solid State Physics*, Elsevier, 1956, pp. 307–435.
- 45 F. A. Kröger, *The chemistry of imperfect crystals*, North-Holland, Amsterdam, 1974.
- 46 C. Freysoldt, B. Grabowski, T. Hickel, J. Neugebauer, G. Kresse, A. Janotti and C. G. van de Walle, First-principles calculations for point defects in solids, *Rev. Mod. Phys.*, 2014, **86**, 253–305.
- 47 S. B. Zhang and J. E. Northrup, Chemical potential dependence of defect formation energies in GaAs: Application to Ga self-diffusion, *Phys. Rev. Lett.*, 1991, **67**, 2339–2342.
- 48 C. G. van de Walle, D. B. Laks, F. Neumark and S. T. Pantelides, First-principles calculations of solubilities and doping limits: Li, Na, and N in ZnSe, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1993, **47**, 9425–9434.
- 49 K. Hoang and M. D. Johannes, Defect physics in complex energy materials, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2018, **30**, 293001.
- 50 C. Freysoldt, J. Neugebauer and C. G. van de Walle, Fully *ab initio* finite-size corrections for charged-defect supercell calculations, *Phys. Rev. Lett.*, 2009, **102**, 16402.
- 51 C. Freysoldt, J. Neugebauer and C. G. van de Walle, Electrostatic interactions between charged defects in supercells, *Phys. Status Solidi B*, 2011, **248**, 1067–1076.
- 52 C. G. van de Walle and J. Neugebauer, Structure and energetics of nitride surfaces under MOCVD growth conditions, *J. Cryst. Growth*, 2003, **248**, 8–13.
- 53 The VTST Code, <https://theory.cm.utexas.edu/vtsttools/>.
- 54 Defects and Diffusion, in *Defects in solids*, ed. R. J. D. Tilley, Wiley series in special topics in inorganic chemistry, Wiley, Hoboken, NJ, 2008.
- 55 P. Hofmann, J. Arai, A. Zaichenko, J. Janek, D. Mollenhauer and W. G. Zeier, Structural analysis and electrical characterization of cation-substituted lithium ion conductors Li<sub>1-x</sub>Ti<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>OPO<sub>4</sub> (M = Nb, Ta, Sb), *Solid State Ionics*, 2018, **319**, 170–179.
- 56 M. Freyss, First-principles study of uranium carbide: Accommodation of point defects and of helium, xenon, and oxygen impurities, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2010, **81**, 40.
- 57 M. J. Rice and W. L. Roth, Ionic transport in super ionic conductors: A theoretical model, *J. Solid State Chem.*, 1972, **4**, 294–310.
- 58 J. B. Boyce and B. A. Huberman, Superionic conductors: Transitions, structures, dynamics, *Phys. Rep.*, 1979, 189–265.
- 59 D. Baumann and W. Schnick, Li<sub>14</sub>(PON<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O – A non-condensed oxonitridophosphate oxide, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2015, 617–621.
- 60 J. D. LaCoste, A. Zakutayev and L. Fei, A review on lithium phosphorus oxynitride, *J. Phys. Chem. C*, 2021, **125**, 3651–3667.
- 61 M. Sadowski, S. Siculo and K. Albe, Defect thermodynamics and interfacial instability of crystalline Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, *Solid State Ionics*, 2018, **319**, 53–60.
- 62 A. S. Rudyi, M. E. Lebedev, A. A. Mironenko, L. A. Mazaletskii, V. V. Naumov, A. V. Novozhilova, I. S. Fedorov and A. B. Churilov, Study of the relaxational polarization dynamics of the LiPON solid electrolyte, *Russ. Microelectron.*, 2020, **49**, 345–357.
- 63 C. Dietrich, D. A. Weber, S. J. Sedlmaier, S. Indris, S. P. Culver, D. Walter, J. Janek and W. G. Zeier, Lithium ion conductivity in Li<sub>2</sub>S–P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> glasses – building units and local structure evolution during the crystallization of superionic conductors Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>, Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> and Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>7</sub>, *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**, 18111–18119.

### 6.3 Publikation III (*akzeptiert*): Temperature-dependent Li vacancy diffusion in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ by means of first principles molecular dynamic simulations



abgedruckt mit Erlaubnis von: PCCP (*Physical Chemistry Chemical Physics*)

© PCCP Owner Societies, 2022

**P. Henkel, S. Zahn, J. Lorenz, T. Jacob, J. Janek, D. Mollenhauer,** Temperature-dependent Li vacancy diffusion in  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  by means of first principles molecular dynamic simulations, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2022), akzeptiert.

DOI: 10.1039/d1cp05126a

*Supplementary Informations* sind in Anhang E enthalten.



### a) Einleitung und Motivation zur Publikation III

Die Li-Leerstellen Diffusion in Lithium-armen LTO kann, wie aus experimentellen Messungen<sup>[50–52]</sup> und quantenchemischen Rechnungen bekannt,<sup>[35,38,39]</sup> entlang zweier Diffusionspfade verlaufen (Pfad I:  $8a_{\text{Start}} \rightleftharpoons 16c \rightleftharpoons 8a_{\text{Ende}}$  und Pfad 2:  $8a \rightleftharpoons 16c \rightleftharpoons 48f \rightleftharpoons 16d$ ). Ziebarth *et al.* zeigen, dass die  $16c$  Wyckoff-Position innerhalb des Pfades I metastabil und die  $16d$  Wyckoff-Position eine Art „Fallenzustand“ für Li-Leerstellen ist.<sup>[35]</sup> Die Rolle der  $16c$  Position auf Pfad I sowie die Rolle der  $16d$  Position in Pfad II auf den Li-Leerstellen Transport ist unbekannt. In dieser Studie werden diese Einflüsse anhand von fünf FPMD-Simulationen im Temperaturbereich von 800 K bis 1000 K (in 50 K Schritten) untersucht. Auf Grundlage dieser Simulationen werden die Aktivierungsenergie  $E_A$  und die temperaturunabhängige Vorfaktor  $D_0$  und  $\Gamma_0$  berechnet.

### b) Zusammenfassung der Ergebnisse von Publikation III

Im Rahmen dieser Studie wird zunächst eine Methode entwickelt zur Verfolgung der Li-Leerstellen durch die gesamte Simulation, da der Aufenthaltsort der Li-Leerstellen während der FPMD-Simulation unbekannt ist. Diese Methode beruht auf einer Triangulation der Li-Leerstellen Position auf Basis der Sauerstoff-Unterkoordination und auf der Bewegung der Li-Ionen. Dadurch können die Positionen mehrerer Li-Leerstellen (drei in dieser Studie) in jedem Zeitschritt bestimmt werden. Die stattfindenden Diffusionsschritte werden bestimmt, indem die  $(xyz)$  Koordinaten für jedes Li-Ion  $i$  zu jedem Zeitschritt  $t$  auf eine Dimension reduziert werden, wodurch die Funktion  $F[i][t]$  erhalten wird. Die unterschiedlichen Diffusionsschritte werden aus der Veränderung von  $F[i][t]$  bestimmt. Für die Li-Leerstellen Diffusion zeigt sich, dass unabhängig von der Temperatur nach maximal  $\sim 1/4$  der Simulationszeit mindestens eine Li-Leerstelle auf einer  $16d$  Wyckoff-Position „gefangen“ wird, welche bis zum Ende der Simulation in dieser  $16d$  Position verweilt. Eine weitere Li-Leerstelle wird ab einer Temperatur von  $\geq 950$  K „gefangen“. Eine Diffusion über Pfad II findet nur dann statt, wenn eine weitere Li-Leerstelle in direkter Nachbarschaft ist („ $16d$ -Unterstützungs“-Effekt). Der überwiegende Anteil der Li-Leerstellen Diffusion verläuft über Pfad I, wobei abhängig von der Lebenszeit  $t_{16c}$  des  $16c$  Zustandes ein vollständiger Diffusions- oder ein Rückdiffusionsschritt ( $8a_{\text{Start}} \rightleftharpoons 16c \rightleftharpoons 8a_{\text{Start}}$ ) stattfindet. Für  $t_{16c} < 100$  fs dominiert die Rückdiffusion zu  $\sim 80\%$  (Pfad I zu  $\sim 20\%$ ) und im Bereich von  $100 \text{ fs} \leq t_{16c} < 200$  fs der Pfad I mit  $\sim 67\%$  (Rückdiffusion zu  $\sim 33\%$ ). Bei  $t_{16c} \geq 200$  fs dominiert je nach Temperatur der Pfad I oder die Rückdiffusion. Der Selbst-Diffusionskoeffizient  $D_{\text{selbst}}(T)$  variiert im Bereich von  $1,1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  bis  $3,1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  und die Größenordnung ( $D_{\text{Tracer}}(T) \approx 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) stimmt gut mit den Neutronenradiographie Messungen von Takai *et al.* überein.<sup>[234]</sup> Zudem stimmt die Aktivierungsenergie  $E_A$  von 0,33 eV gut mit dem experimentellem Wert von  $\sim 0,4$  eV überein.<sup>[52]</sup> Der temperaturunabhängige Vorfaktor  $D_0$  ist  $1,5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  und die Versuchsfrequenz  $\Gamma_0$  ist 6,6 THz, welche mit dem „typischen Wert“ von 10 THz gut übereinstimmt.<sup>[118]</sup>

### c) Beiträge zur Publikation III

Das Konzept dieser Studie wurde von P. Henkel und D. Mollenhauer entworfen. Die vorgestellten FPMD-Simulationen wurden von S. Zahn durchgeführt. Die vorgestellte Auswertungsmethode wurde von P. Henkel entwickelt und J. Lorenz hat mit zur Auswertung beigetragen. Die erhaltenen Ergebnisse wurden anschließend von den Autoren diskutiert. Das Manuskript wurde von P. Henkel verfasst und von S. Zahn, T. Jakob, J. Janek und D. Mollenhauer bearbeitet.

# Temperature-dependent Li vacancy diffusion in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ by means of first principles molecular dynamic simulations

Pascal Henkel<sup>a,b</sup>, Stefan Zahn<sup>a,b,†</sup>, Janine Lorenz<sup>a</sup>, Timo Jacob<sup>c</sup>, Jürgen Janek<sup>a,b</sup>  
and Doreen Mollenhauer<sup>a,b,#</sup>

<sup>a</sup> Institute of Physical Chemistry, Justus-Liebig University Giessen,  
35392 Giessen, Germany

<sup>b</sup> Center for Materials Research (LaMa), Justus-Liebig University Giessen,  
35392 Giessen, Germany

<sup>c</sup> Institute of Electrochemistry, Ulm University, Albert-Einstein-Allee 47,  
89081 Ulm, Germany

<sup>†</sup> Current address: Leibniz Institute of Surface Engineering (IOM), Permoserstraße 15,  
04318 Leipzig, Germany

<sup>#</sup> Corresponding author, Email: [Doreen.Mollenhauer@phys.chemie.uni-giessen.de](mailto:Doreen.Mollenhauer@phys.chemie.uni-giessen.de)

## Abstract

Lithium-ion batteries (LIB) are a key electrochemical energy storage technology for mobile applications. In this context lithium titanate (LTO) is an attractive anode material for fast-charging LIBs and solid-state batteries (SSB). The Li ion transport within LTO has a major impact on the performance of the anode in LIB or SSB. The Li vacancy diffusion in lithium-poor  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  can take place either *via*  $8a_{\text{init}} \leftrightarrow 16c \leftrightarrow 8a_{\text{final}}$  or a  $8a \leftrightarrow 16c \leftrightarrow 48f \leftrightarrow 16d$  diffusion path. To gain a more detailed understanding of the Li vacancy transport in LTO, we performed first principles molecular dynamics (FPMD) simulations in the temperature range from 800 K to 1000 K. To track the Li vacancies through the FPMD simulations, we introduce a method to distinguish the positions of multiple (Li) vacancies at each time. This method is used to characterize the diffusion path and the number of different diffusion steps. As a result, the majority of Li vacancy diffusion steps occur along the  $8a_{\text{init}} \leftrightarrow 16c \leftrightarrow 8a_{\text{final}}$  path. Moreover, the results indicate that the  $16d$  Wyckoff position is a trapping site for Li vacancies. The dominant  $8a_{\text{init}} \leftrightarrow 16c \leftrightarrow 8a_{\text{final}}$  path appears to compete with its back diffusion, which can be identified by the lifetime  $t_{16c}$  of the  $16c$  site. Our studies show that for  $t_{16c} < 100$  fs the back diffusion dominates, whereas for  $100 \text{ fs} \leq t_{16c} < 200$  fs the  $8a_{\text{init}} \leftrightarrow 16c \leftrightarrow 8a_{\text{final}}$  path dominates. In addition, the temperature-independent pre-factor  $D_0$  of the diffusion coefficient, as well as the attempt frequency  $\Gamma_0$  and the activation energy  $E_A$  in lithium-poor LTO have been determined to be  $D_0 = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , as well as  $\Gamma_0 = 6.6 \text{ THz}$  and  $E_A = 0.33 \text{ eV}$ .

Keywords: LTO, FPMD, Li vacancy diffusion, diffusion coefficient, anode material, AIMD

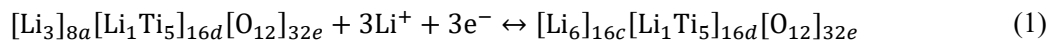


## 1 Introduction

The fast-growing development in areas such as electric vehicles or mobile applications is leading to a continuous development of improved energy storage systems. Since its commercialization the lithium-ion battery (LIB) has become the most important electrochemical storage for these applications. LIBs are primarily characterized by a high energy storage capacity, high rate capability for fast charging<sup>1</sup> and decreasing costs.<sup>2,3</sup> As active storage phases, the anode and cathode materials are the key ingredients for LIBs. While most commercial LIBs rely on graphite at the anode side, lithium titanate (LTO) has been the subject of research for over two decades due to its excellent high-rate capability and zero-strain behavior.<sup>4-6</sup> It has also been demonstrated that LTO can provide a high charging rate in solid-state batteries (SSBs), which are of fast growing interest as future energy storage devices for mobile applications as well as in the field of electromobility.<sup>7,8</sup> SSBs can provide higher safety and may be more resilient to temperature changes than conventional LIB.<sup>9</sup>

A key reason for the use of LTO in SSBs is its “zero-strain” behavior during the lithiation of  $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (with  $0 \leq x \leq 3$ ), as the volume change is negligible during the phase transition of a spinel-type structure ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) to a rock salt-type structure ( $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ).<sup>5,10-12</sup> As a result of this negligible volume effect, LTO shows good charge-discharge stability. The constant potential of 1.55 V against a  $\text{Li}^+/\text{Li}$  electrode prevents the formation of lithium dendrites, which can extend the lifetime of LIB and improve their safety.<sup>4,5,10</sup> However,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  has a poor electronic ( $< 10^{-13}$  S/cm) and ionic ( $< 10^{-11}$  S/cm) conductivity at room temperature, which was recently shown by Song *et al.* and Gadermeier *et al.*<sup>13,14</sup> Berckmans *et al.* further emphasized that LTO is more expensive compared to graphite and has a lower theoretical specific capacity of 175 mAh  $\text{g}^{-1}$ <sup>15-17</sup> compared to 372 mAh  $\text{g}^{-1}$  of graphite.<sup>17,18</sup> However, the authors also predicted that the lifetime of LIBs using LTO as anode material instead of graphite can be increased, which may become a crucial economic factor in the future.<sup>17</sup>

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  crystallizes in the spinel-type structure with the space group  $Fd\bar{3}m$  (#227). Lithium occupies completely the  $8a$  and partially the  $16d$  Wyckoff positions. Titanium shares the  $16d$  position with Lithium in a 1:6 ratio ( $1/6$  of the positions are occupied with Li ions, and  $5/6$  with Ti ions) and oxygen fully occupies the  $32e$  position. A relocation of Li ions occurs from the  $8a$  positions into the  $16c$  Wyckoff positions during the lithiation of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  into  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,<sup>10,19</sup> see Eq. (1).



This process is mainly controlled by Coulomb repulsion between the Li ions.<sup>20</sup> The  $16d$  Wyckoff occupation within  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  and  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  remains unaffected during this phase transformation.<sup>5,21</sup> In the two LTO phases, there are two different Li ion coordination polyhedra: a tetrahedron for the  $8a$  position and an octahedra for the  $16d$  and  $16c$  positions.<sup>10</sup>

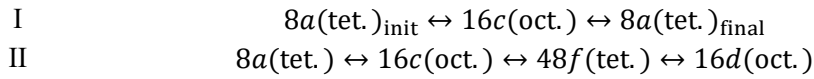
The occupation of the  $16d$  Wyckoff position with Li and Ti ions in the ratio of 1:6 poses a challenge to modeling due to the large number of possibilities for the arrangement of ions on the lattice sites. Thus, various cubic unit cells have been used to study the thermodynamic and transport properties.<sup>12,19,22-27</sup> However, as the electronic structure of the material depends significantly on the lithium distribution in LTO, it is important to know the lithium substitution pattern.<sup>23</sup> In this context, S. Zahn *et al.* introduced a simple approach to predict the preferred lithium distribution pattern of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  by employing density functional theory calculations and considering local strain inside the material.<sup>28</sup> The lowest-energy lithium-poor LTO structure ( $\text{Li}_{32}\text{Ti}_{40}\text{O}_{96}$ ) they determined consists of 168 atoms in the super cell and can be applied to transport processes in solids and at interfaces at a first principles theory level. In a later study by Heenen *et al.* the lowest energy structure was determined by Monte

Carlo sampling, and dynamic simulations were performed using a force field created by Kerisit *et al.*<sup>29,30</sup> The authors used a structure ( $\text{Li}_{288}\text{Ti}_{360}\text{O}_{864}$ ) with 1512 atoms in the super cell, which can be applied to simulations with a force field, but is too large for first principles studies.

Heenen *et al.* found that depending on the local distribution of Li and Ti ions,  $\text{Ti}_{16c}$  antisite-like defects can be stabilized by a shift of Ti ions from a  $16d$  position to an unoccupied  $16c$  Wyckoff position. This  $16d$  Ti vacancy can then be occupied by an adjacent  $8a$  Li ion and in turn rise to an  $8a$  Li vacancy diffusion. The concentration of these  $\text{Ti}_{16c}$  antisite-like defects is at least two orders of magnitudes below the sensitivity of X-ray diffraction measurements and thus  $\text{Ti}_{16c}$  can only be considered in large super cells. They show that the  $\text{Ti}_{16c}$  are thermally stable, because the energy barrier for diffusion to the original  $16d$  position is about 2.3 eV.<sup>30</sup> However, the formation of these  $\text{Ti}_{16c}$  seems unlikely due to the high energy barrier of  $\Delta E \sim 1.5$  eV from a  $16d$  to a  $16c$  Wyckoff position, and was attributed to the high temperature synthesis of LTO.<sup>30</sup>

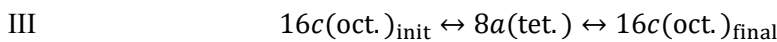
Overall, both studies by Zahn *et al.* and Heenen *et al.* demonstrate the influence of the distribution pattern of Li and Ti ions at the  $16d$  Wyckoff position in lithium-poor LTO structure and that an appropriate LTO structure must be chosen for a detailed and correct description of Li ion transport. To our knowledge, the lowest-energy lithium-poor LTO structure of Zahn *et al.* seems to be the most suitable structure to characterize the Li ion transport at the DFT level of theory, see Section 2.

It is known that Li ion transport in LTO can occur *via* the Li vacancy mechanism and different diffusion steps and due to the phase transition from lithium-poor to lithium-rich LTO, different diffusion mechanisms are possible. In the lithium-poor LTO phase, which is considered in this study, the Li vacancy diffusion occurs mainly *via* two diffusion paths. These were first investigated by nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR) measurements in the temperature range from 318 K to 423 K by Wilkening *et al.*:<sup>31</sup>



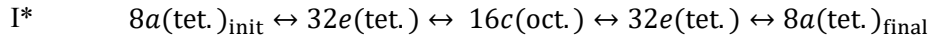
In path I, the moving Li ion occupies the tetrahedral  $8a_{\text{init}}$ , while the Li vacancy is at the  $8a_{\text{final}}$  Wyckoff position, leaving the octahedral  $16c$  positions unoccupied. The Li ion moves from the  $8a_{\text{init}}$  *via* the  $16c$  to the  $8a_{\text{final}}$  Wyckoff position, resulting in a position exchange with the Li vacancy. For path II, the Li ion occupies the tetrahedral  $8a$  position and the Li vacancy the octahedral  $16d$  position, whereas the octahedral  $16c$  and tetrahedral  $48f$  positions remain unoccupied. The Li ion then moves from an  $8a$  *via*  $16c$  and  $48f$  to an  $16d$  Wyckoff position. On the basis of their NMR measurements, Wilkening *et al.* concluded that the Li vacancy diffusion occurs mainly *via* path I.<sup>31</sup>

The Li ion transport was also studied experimentally using NMR by Wagemaker *et al.*<sup>32</sup> ( $T = 148 - 473$  K) and Hain *et al.*<sup>33</sup> ( $T = 298 - 673$  K), who obtained similar results to Wilkening *et al.*<sup>31</sup> In addition, NMR measurements and molecular dynamic simulations with an empirical interaction potential by Vijayakumar *et al.* showed that above a temperature of 600 K reoccupation of Li ions from an  $8a$  to a  $16c$  position occurs, leading to a partial occupation of these two Wyckoff positions and a Li vacancy diffusion along path III in lithium-poor LTO ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ).<sup>34</sup>



This path III represents the reverse of path I. Furthermore, based on neutron diffraction measurements for lithium-poor LTO ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ), Laumann *et al.* claimed that at a temperature of 1173 K, the  $32e$  Wyckoff positions (which are fully occupied by oxygen under normal circumstances) are integrated

into the diffusion along path I\*, representing a modification of path I.<sup>35</sup> We believe this is improbable, as the oxygen defect concentrations are likely to be very low, even at high temperatures.



The focus of theoretical studies was mostly on determining the energy barriers ( $\Delta E$ ) of individual diffusion steps using DFT calculations in combination with the NEB approach.<sup>19,27,36</sup> The energy barrier is equal to the activation energy if the Li vacancy formation has no effect on the activation energy (this corresponds to the “extrinsic case”, see Ref. 37). Bhattacharya *et al.* investigated the Li vacancy transport in  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$  as a function of Li ion concentration for  $x \leq 1$ . They used a lithium-poor, spinel-like LTO structure in which the Li ions exclusively occupy  $8a$  Wyckoff position and the  $16d$  position is fully occupied by Ti ions. The authors determined energy barriers for Li vacancy diffusion of path I to be between 0.4 eV and 0.5 eV. Due to the absence of Li ions at the  $16d$  positions in the structural model used, the path II was not considered in their study.<sup>36</sup> Chen *et al.* investigated the Li vacancy diffusion in a lithium-poor  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  structure with Li and Ti ions in  $16d$  Wyckoff positions, but focused exclusively on diffusion along path I and determined the energy barrier to be 0.7 eV.<sup>27</sup>

Ziebarth *et al.* calculated the diffusion along paths I and II within the spinel LTO structure with the sum formula  $\text{Li}_8\text{Ti}_{10}\text{O}_{24}$  for the super cell. The authors showed that the energy barriers for path I range from 0.3 to 0.48 eV and are smaller than for path II (0.92 eV),<sup>19</sup> see Fig. 3. In contrast to Bhattacharya *et al.* and Chen *et al.*, they showed that the energy barriers of the diffusion path I change slightly depending on the environment of the  $8a$  Wyckoff position, which can be explained by the local Li and Ti distribution on the  $16d$  positions.<sup>19,27,36</sup> Using static calculations, they predicted that the  $16d$  Wyckoff position represents a trapping site for Li vacancies due to the large energy barrier.<sup>19</sup>

Despite the extensive experimental and theoretical studies summarized above, the Li vacancy diffusion in lithium-poor LTO has not yet been fully elucidated and further questions arise, which we are addressing in the present work. In particular, these are: *i*) Does the  $16d$  Wyckoff position represent a Li vacancy trapping site, and does path II contribute to Li vacancy transport?; *ii*) How to better estimate diffusion along path I and the corresponding back diffusion based on life time?; *iii*) Which values result for the also experimentally accessible quantities as the temperature-independent pre-factor  $D_0$  of the diffusion coefficient, the attempt frequency  $\Gamma_0$  and the activation energy  $E_A$ , and are they in agreement with experimental values?

To shed light on these three questions, we have performed first principles molecular dynamic (FPMD) simulations, which provide a detailed insight into the Li vacancy diffusion in LTO. However, due to the large super cell size and the large variety of possible arrangements, the application of FPMD simulations required certain assumptions. First, we used the hexagonal  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  structure proposed by Zahn *et al.* with the preferred lithium substitution pattern, as the corresponding supercell sizes are possible to be treated with FPMD. Second, a relatively high Li vacancy defect concentration of  $\sim 10\%$  in the LTO system and a relatively high simulation temperature of 800 K to 1000 K (in 50 K steps) were used in the FPMD simulations. Both were selected to increase the number of diffusion steps during the simulation time ( $< 100$  ps) and to achieve an acceptable, albeit already quite high, computational effort.

FPMD simulations are mainly used to determine parameters such as diffusion coefficients, activation energies, ionic conductivities, *etc.*, *e.g.* for lithium phosphorus oxynitride (LIPON)<sup>38</sup>, Lithium lanthanum zirconium oxide (LLZO)<sup>39</sup> or lithium chloride based systems.<sup>40</sup> However, for vacancies in particular, diffusion paths are barely determined by FPMD simulations because only the ion positions,

but not the vacancy positions, are known. To determine the vacancy positions and the diffusion mechanism, two approaches have already been described. First, a comparison of the obtained trajectory in a fixed interval with the perfect crystalline structure was performed to determine the positions of the vacancies and extract diffusion pathways.<sup>41</sup> Second, the vacancy position was determined based on the site occupation, assuming that the crystallographic sites are known. Thus, the distance between the ion and the crystallographic site is smaller than twice the vibrational amplitude.<sup>42</sup> The two approaches are suitable for determining the diffusion paths of isolated vacancies. However, to our knowledge it is unknown whether these approaches are suitable to track and distinguish multiple vacancies. Thus, the key challenge is to determine the unique diffusion path for each vacancy.

For this purpose, we introduced a new method for locating/tracking and distinguishing multiple Li vacancies throughout the entire simulation, including periodic boundary conditions, see section 3. Hereby the position of the Li vacancies can be determined at any simulation time and tracked throughout the simulation. This method can be applied to several (Li) vacancies and the advantage of this new approach compared to the known methods is, firstly, the possibility to directly distinguish between different diffusion steps (also substeps), and secondly, to directly determine the time for a diffusion step and the associated lifetimes of transition sites.

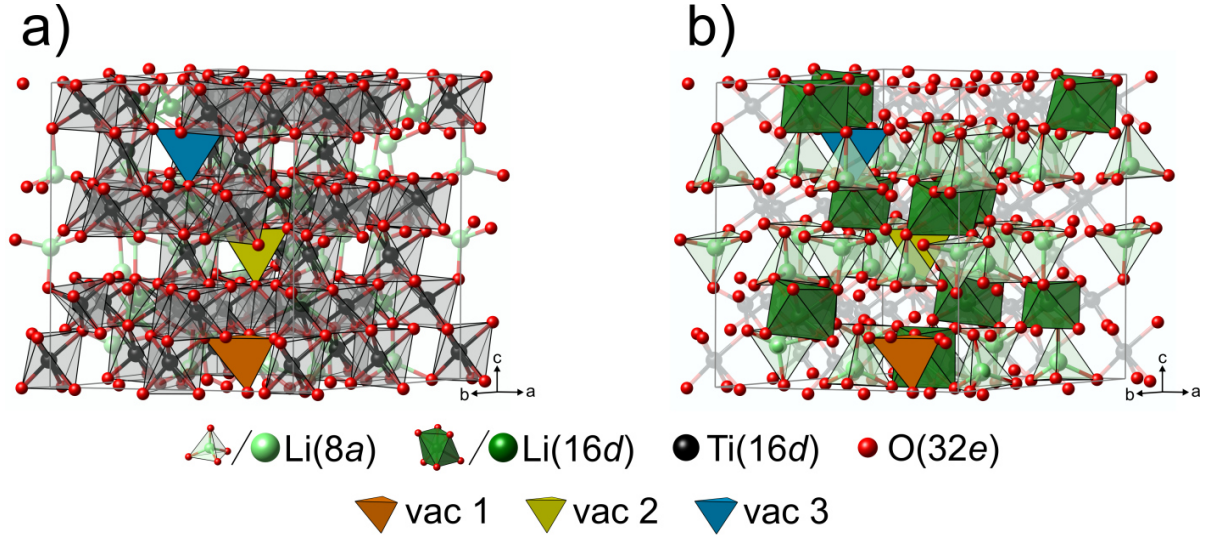
In section 4, the set of Li vacancy diffusion steps that occur during a simulation is analyzed using the FPMD simulations at 1000 K as an example, see section 4a). In this context, the role of the 16d Wyckoff position as a Li vacancy trapping site is investigated. Furthermore, the influence of the 16c Wyckoff position during the diffusion along path I ( $8a_{\text{init}} \leftrightarrow 16c \leftrightarrow 8a_{\text{final}}$ ) is studied by calculating the lifetimes of the 16c positions [see section 4b)] and the diffusion along path II ( $8a \leftrightarrow 16c \leftrightarrow 48f \leftrightarrow 16d$ ) is further characterized, see section 4c). In section 5, the temperature effect on the diffusion steps is investigated and discussed. Section 6 discusses the difference between chemical diffusion and self-diffusion and compares the calculated self-diffusion coefficients  $D_{\text{self}}(T)$ , jump frequency  $\Gamma(T)$ , temperature-independent pre-factors  $D_0$  and  $\Gamma_0$  (attempt frequency) and activation energy  $E_A$  determined by the performed FPMD simulations and by random walk theory with other theoretical and experimental studies.

## 2 Computational details and model system

In this study the Li vacancy diffusion within LTO is investigated using Born-Oppenheimer *first-principle* molecular dynamics (FPMD) simulation. For this purpose, we used the hexagonal low strain  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  structure proposed by Zahn *et al.*<sup>28</sup> The FPMDs are performed in a  $2 \times 2 \times 2$  supercell with 168 atoms each and periodic boundary conditions using the CP2K program package.<sup>43</sup> Within the used LTO model system with the sum formula  $\text{Li}_{32}\text{Ti}_{40}\text{O}_{96}$ ,<sup>28</sup> the 16d Ti ions form a 3-dimensional Ti sub-grid, which is interrupted by 16d Li ions, see Fig. 1a). The 8a Li ions also form a 3-dimensional sub-grid within the “cavities” of the  $\text{TiO}_2$  sub-grid, see Fig. 1b). The 16d Li ions are octahedrally and the 8a Li ions are tetrahedrally coordinated by oxygen ions.

In order to characterize the Li vacancy diffusion, three Li ions (at 8a positions) are removed from the supercell (165 atoms remain in the system), whereby the charge remains in the system (charge:  $-3e$ ) as homogeneous background charge. The three charged Li vacancies are homogeneously distributed in the supercell and labeled vac 1 (orange), vac 2 (yellow) and vac 3 (blue), see Fig 1. In order to analyze the diffusion kinetics, the temperature was varied in the range of 800 K to 1000 K in 50 K steps and was kept constant by the Nosé-Hoover-chain-thermostat.<sup>44-46</sup> The PBE<sup>47,48</sup> functional in combination with a molecularly optimized double-zeta basis (DZVP-MOLOPT-SR-GTH)<sup>49</sup> and a Goedecker-Teter-

Hutter pseudopotential<sup>50–52</sup> formed the electronic structure of the crystal. A plane wave cutoff of 200 Ry with REL\_CUTOFF of 30 Ry was employed in combination with 4 Grids. For each of the five FPMD simulations, a time step of 2 fs was used, resulting in simulation times in the range of ~75 ps and ~95 ps, see Tab. 1.



**Figure 1:** Supercell of the defective LTO structure used in the FPMD simulations with three Li vacancies: a) Ti lattice and b) Li lattice. The three Li vacancies are located at an  $8a$  Wyckoff position in the start structure for the FPMD simulations.

**Table 1:** Total frame count and simulation time [ps] for each of the performed five FPMD simulations

Simulation temperature /K	$\Sigma$ frame count	$\Sigma$ simulation time /ps
800	48441	96.8
850	47421	94.8
900	47401	94.8
950	47341	94.7
1000	37321	74.6 <sup>a</sup>

<sup>a</sup>It should be noted that at 1000 K only 74.6 ps were simulated. However, this shouldn't matter because higher simulation temperatures lead to faster overcoming of energy barriers and therefore shorter simulation times are sufficient.

The diffusion paths found in the performed FPMD simulations and their abbreviations are summarized in Tab. 2.

**Table2:** Assumed Li vacancies diffusion paths/steps in  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  used in the framework of this study

Diffusion path /step	Abbreviation	Note
$8a_{\text{init}} \leftrightarrow 16c \leftrightarrow 8a_{\text{final}}$	$8a \leftrightarrow 8a$	path I
$8a \leftrightarrow 16c \leftrightarrow 48f \leftrightarrow 16d$	$8a \leftrightarrow 16d$	path II
$8a_{\text{init}} \leftrightarrow 16c \leftrightarrow 8a_{\text{init}}$	$8a \leftrightarrow 16c$	Back diffusion of path I
$8a_{\text{init}} \leftrightarrow 16c(\leftrightarrow 48f \leftrightarrow 16c) \leftrightarrow 8a_{\text{init}}$	$8a \leftrightarrow 16c\text{-post-}16d$	Back diffusion of path II

Paths  $8a_{\text{init}} \leftrightarrow 16c \leftrightarrow 8a_{\text{init}}$  and  $8a_{\text{init}} \leftrightarrow 16c(\leftrightarrow 48f \leftrightarrow 16c) \leftrightarrow 8a_{\text{init}}$  are the back or partial diffusion paths of path I and II. In these cases, the Li ion/vacancy does not pass through the complete diffusion path, instead it returns to its original lattice position after passing through a partial path.



### 3 Introduction of the Li vacancy localization method

We use a combination of two approaches to localize the Li vacancies even across supercell boundaries and to characterize the associated diffusion steps. The first approach localizes the Li vacancies within the supercell and the second characterizes the diffusion steps.

First approach - localization of the Li vacancies: The Li vacancies are located by combining the radial distribution function (RDF) and triangulation *via* under-coordinated oxygen atoms. The RDF is used to determine “cavities” resulting from the presence of  $8a$  or  $16d$  Li vacancies. However, due to the high simulation temperatures, the whole lattice is highly dynamic and multiple “cavities” are determined in which the three Li vacancies could be located. To determine the exact position of the Li vacancies, the oxygen coordination around the “cavities” is taken into account. Normally, the oxygen is coordinated by a total of four binding partners (by lithium and phosphorous atoms), which is reduced to three when a Li vacancy is located near them. Therefore, an  $8a$  Li vacancy is tetrahedrally coordinated by four and a  $16d$  Li vacancy is octahedrally coordinated by six under-coordinated oxygen atoms. This oxygen under-coordination concept is used in combination with the RDF to locate the (three) Li vacancies within a supercell with high accuracy.

Second approach - characterization of diffusion steps: The diffusion steps that the Li vacancies undergo can be determined either *i*) directly *via* the Li vacancies or *ii*) indirectly *via* the Li ion motion. In this study, we used the indirect determination *via* the Li ion motion because it is more accurate. For each Li ion and each time step, the three-dimensional (Cartesian) Li ion coordinates are projected onto one axis, in particular the  $x$ -axis, see SI Eq. (SI1), yielding the function  $F_x[i][t]$ . By plotting  $F_x[i][t]$  for each Li ion against the simulation time  $t$ , the different occurring diffusion steps can be identified. These are characterized by a change in the  $F_x[i][t]$  function, where the intensity of the change depends on the diffusion step, which is used to distinguish between  $8a \leftrightarrow 8a$ ,  $8a \leftrightarrow 16c$  and  $8a \leftrightarrow 16d$ , see SI Fig. S1. In addition,  $F_x[i][t]$  is used to determine the lifetime  $\tau$ , which describes the time required for the Li ion to move from its initial  $8a$  or  $16d$  to a final/initial  $8a$  or  $16d$  Wyckoff position.  $\tau$  is composed of the  $16c$  lifetime  $\tau_{16c}$ , which is used to distinguish between  $8a \leftrightarrow 8a$  and  $8a \leftrightarrow 16c$  diffusion steps, see section 4b).

The combination of these two approaches is used to uniquely assign each diffusion step to one of the three Li vacancies and to characterize Li vacancy diffusion in lithium-poor LTO. A detailed description of the method to localize Li vacancies can be found in the SI section S1.

### 4 Li vacancy diffusion at 1000 K

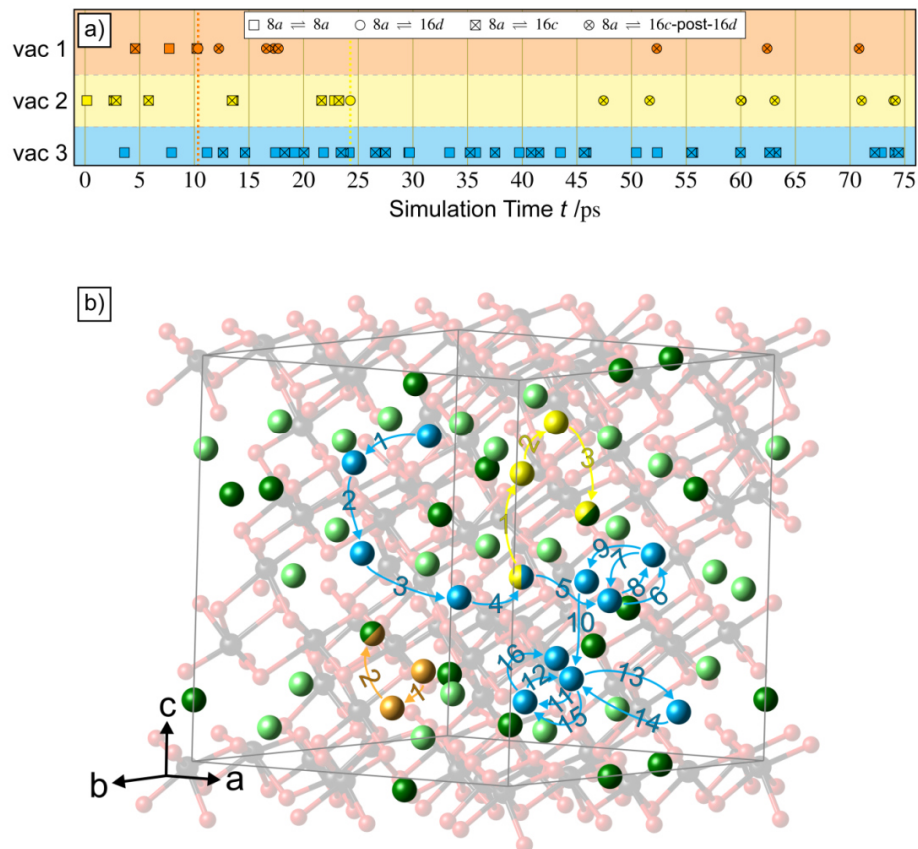
To obtain a detailed understanding of the Li vacancy diffusion steps in the Li-poor LTO material, the number of  $8a \leftrightarrow 8a$ ,  $8a \leftrightarrow 16c$  and  $8a \leftrightarrow 16d$  diffusion steps for each Li vacancy is evaluated using the first principles molecular dynamics simulation at 1000 K (and a simulation time of approx. 75 fs) in subsection a) as an example. From this, an assessment of the preferred Li vacancy diffusion mechanism in Li-poor LTO is estimated. Subsequently, in subsection b), the lifetimes of the  $16c$  transition sites during the  $8a \leftrightarrow 8a$  and  $8a \leftrightarrow 16c$  diffusion steps are determined. These lifetimes are used to calculate the probability of the  $8a \leftrightarrow 8a$  (forward) or an  $8a \leftrightarrow 16c$  (backward) diffusion steps. The  $8a \leftrightarrow 16d$  diffusion step is excluded from this consideration because the determination of the lifetimes is fraught with uncertainties and, moreover, only two  $8a \leftrightarrow 16d$  steps occur, which would lead to unreliable lifetimes. However, the  $8a \leftrightarrow 16d$  diffusion step is characterized in detail in subsection c). Note that although the Li vacancy positions are determined by the presented approach, the Li vacancy

diffusion is described based on the Li ion motion. The corresponding results of the simulations in the temperature range from 800 K to 950 K are shown in SI Section S2 and discussed in Section 5.

### a) Diffusion paths for a model system with three Li vacancies

The number of respective diffusion steps of the Li vacancies at 1000 K was determined to be 70 in a super cell of  $1748 \text{ \AA}^3$  and in a simulation time of 74.6 ps. Thereby, 19 diffusion steps are of type  $8a \leftrightarrow 8a$  (27 %), 49 of type  $8a \leftrightarrow 16c$  (70 %) and two of type  $8a \leftrightarrow 16d$  (3 %), see Fig. 2a). Because the diffusion from the  $8a$  position to the  $16c$  position ( $8a \leftrightarrow 16c$  step) is a back diffusion or a partial diffusion of the  $8a \leftrightarrow 8a$  step or the  $8a \leftrightarrow 16d$  step, the back diffusion of the  $8a \leftrightarrow 8a$  and the  $8a \leftrightarrow 16d$  steps appear identical and differ only in the adjacent Li vacancy positions. To distinguish between these steps, the back diffusion resulting from the  $8a \leftrightarrow 8a$  step (path I) is referred to  $8a \leftrightarrow 16c$ , while the back diffusion resulting from the  $8a \leftrightarrow 16d$  step (path II) is referred to  $8a \leftrightarrow 16c$ -post- $16d$ . The labeling of the  $8a \leftrightarrow 16c$ -post- $16d$  step has two reasons. First, this step occurs only in the direct vicinity of a Li vacancy within a  $16d$  Wyckoff position and takes place only after an  $8a \leftrightarrow 16d$  step. Second, this step is related to the  $8a \leftrightarrow 16c$  step, but the  $48f$  position remains unoccupied, see discussion below.

The majority of diffusion steps ( $\sim 97\%$  or  $68/70$ ) belong to the type  $8a \leftrightarrow 8a/16c$  that is basically the same diffusion mechanism. Therefore, it can be assumed that this is the preferred transport mechanism within the Li vacancy diffusion in lithium-poor LTO at 1000 K.

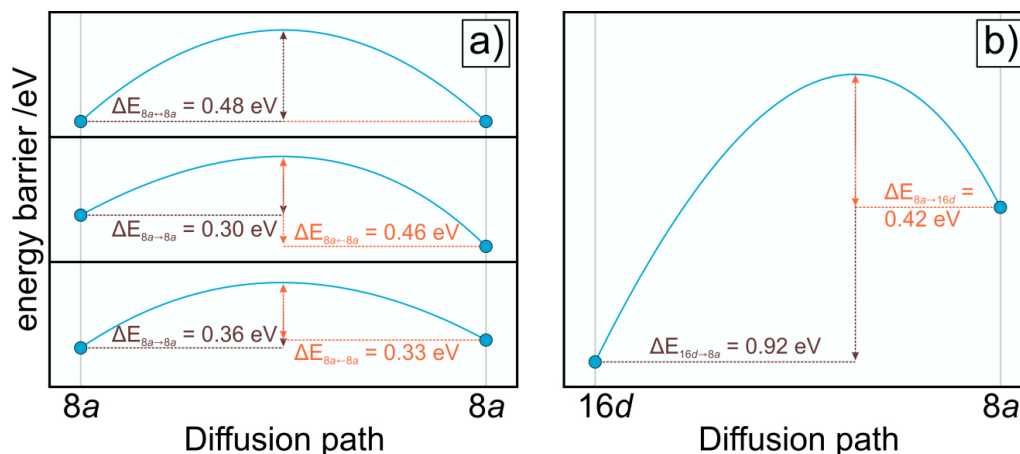


**Figure 2:** Diffusion steps in lithium-poor LTO at 1000 K for the different Li vacancies (vac 1, vac 2 and vac 3). a) Number and type of the different diffusion steps plotted against the simulation time of the FPMD simulation for each of the three Li vacancies. b) Plot of the complete diffusion paths ( $8a \leftrightarrow 8a$  and  $8a \leftrightarrow 16d$  steps) during the FPMD simulation at 1000 K for each of the three Li vacancies. Color code: Li vacancy 1 (vac 1): orange; Li vacancy 2 (vac 2): yellow; Li vacancy 3 (vac 3): blue; Ti: black; O: red; Li( $8a$ ): green and Li( $16d$ ): dark green.



The two Li vacancies vac 1 and vac 2 (see Figure 2) occupy the  $16d$  Wyckoff positions ( $8a \leftrightarrow 16d$  diffusion steps) after a maximum of  $\sim 1/4$  of the simulation time (vac 1:  $t = 10.3$  ps and vac 2:  $t = 24.3$  ps) and remain there until the simulation ends. Ziebarth *et al.* already identified the  $16d$  Wyckoff position as a Li vacancy trapping site. The authors attribute this to the significantly higher activation energy of  $\Delta E_{16d \rightarrow 8a} = 0.92$  eV needed for a Li vacancy moving from a  $16d$  into a  $8a$  position compared to  $\Delta E_{8a \rightarrow 16d} = 0.42$  eV needed for a Li vacancy moving from  $8a$  into a  $16d$  position and the  $\Delta E_{8a \leftrightarrow 8a} = 0.30$  eV to  $0.48$  eV for an  $8a \leftrightarrow 8a/16c$  diffusion step, see Fig. 3. The authors concluded that diffusion paths involving the  $16d$  position ( $8a \leftrightarrow 16d$  step) can only occur on a longer time scale due to the high activation energy. Therefore, these are unlikely to contribute to Li vacancy transport in lithium-poor LTO.<sup>19</sup> A similar correlation was found by Schmidt *et al.* and Wilkening *et al.*<sup>31,53</sup> By means of  $^6\text{Li}$  magic angle spinning (MAS) NMR, Schmidt *et al.* showed that the Li ions are immobile within the  $16d$  Wyckoff position.<sup>53</sup>

A similar correlation results from our FPMD simulations; once a Li vacancy occupies a  $16d$  Wyckoff position, it is trapped in that position and does not perform any further diffusion steps, see Fig. 2a) except the  $8a \leftrightarrow 16c$ -post- $16d$  diffusion steps. In this case, a Li ion at an  $8a$  position of the adjacent  $16d$  position diffuses in the  $16c$  position, but then does not jump on to the  $16d$  position *via* the  $48f$  position but back to its original  $8a$  position. A total of 15 of these  $8a \leftrightarrow 16c$ -post- $16d$  steps occur, seven of them near vac 1 and eight near vac 2 [see Fig. 2a)]. The back diffusion of the  $8a \leftrightarrow 16d$  step should only be possible at elevated temperatures and a sufficiently long time, but was not found in our simulations at 1000 K and 75 ps.



**Figure 3:** Schematic representation of the energy barriers for the a)  $8a \leftrightarrow 8a$  and the b)  $8a \leftrightarrow 16d$  steps adapted from Ref. 19. The different activation energies of the  $8a \leftrightarrow 8a$  step are caused by different coordination environments around the Li vacancies/Li ions.

In the FPMD simulations at 1000 K the third Li vacancy demonstrates that continuous diffusion can be achieved. A total of 16  $8a \leftrightarrow 8a$  diffusion steps take place and the Li vacancies moves exclusively within the cavities of the  $\text{TiO}_2$  channels, *via* the  $8a$  Wyckoff positions, see Fig. 2b). This shows that 3-dimensional diffusion is possible. An occupation of the  $16d$  Wyckoff position is not necessary for Li ion diffusion. In addition, 24  $8a \leftrightarrow 16c$  diffusion steps are determined for the 3<sup>rd</sup> (vac 3) Li vacancy. This corresponds to a  $8a \leftrightarrow 16c/8a \leftrightarrow 8a$ -ratio of 1.5, which seems reasonable and indicates that the incomplete back diffusion is two times more frequent than the actual diffusion step.

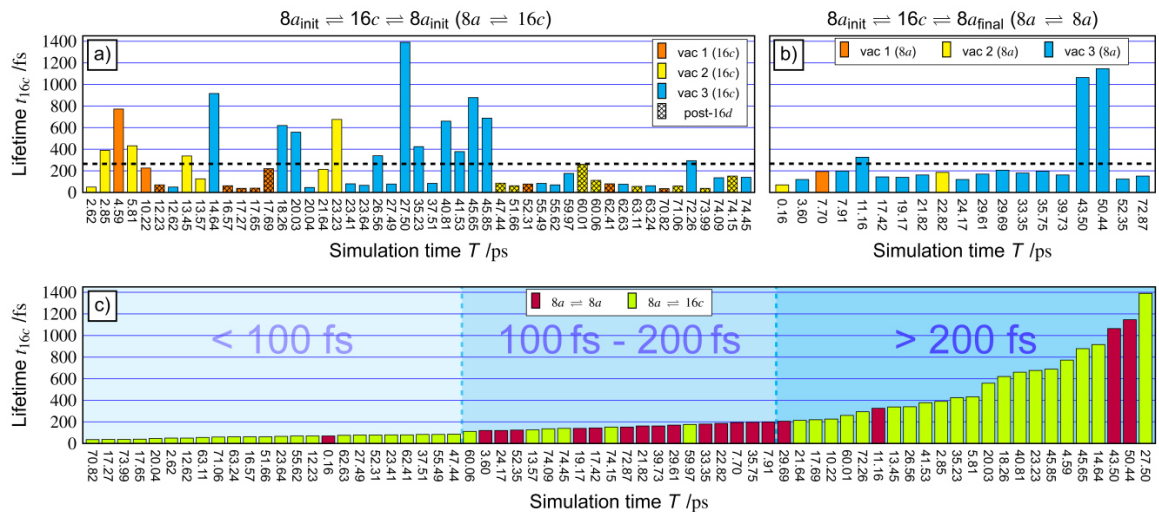
Overall, the results obtained are in good agreement with experimental studies such as those of Wilkening *et al.*, Wagemaker *et al.*, Hain *et al.* and Schmidt *et al.*,<sup>31–33,53–56</sup> which agree that Li ion

transport occurs preferentially *via* the  $8a$  and  $16c$  Wyckoff positions. However, we could not find evidence for a diffusion involving the  $32e$  Wyckoff positions (see path I\*), as proposed by Laumann *et al.* who analyzed NMR measurements.<sup>35</sup> This is due to the fact that all  $32e$  positions in the used  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  structure remain completely occupied by oxygen. No additional  $16c \leftrightarrow 16c$  ( $16c$  *via*  $8a$  towards  $16c$ ) diffusion step in lithium-poor LTO could be identified, as proposed by Vijayakumar *et al.* However, there is some indication for a transition of a Li ion from an  $8a$  to a  $16c$  position, at least for a certain time period (max. 1.5 ps) [see section 4b)], which could lead to a  $16c \leftrightarrow 16c$  diffusion step.

In summary, the diffusion path analysis shows that the  $16d$  Wyckoff position can indeed act as a trapping site for Li vacancies, as suggested by Ziebarth *et al.* The preferred Li vacancy transport in lithium-poor LTO occurs *via* diffusion step of type  $8a \leftrightarrow 8a/16c$ .

### b) Lifetime of the $16c$ sites during $8a \leftrightarrow 16c$ and $8a \leftrightarrow 8a$ steps

The diffusion steps of  $8a \leftrightarrow 8a$  and  $8a \leftrightarrow 16c$  are energetically equivalent, since the  $8a \leftrightarrow 16c$  step is a sub-step of  $8a \leftrightarrow 8a$ . Conceptionally, Li vacancy diffusion occurs by exchange of the position of a Li ion with that of a Li vacancy. During this step, a continuous lattice relaxation takes place near the moving Li ion to compensate the forces that occur. At the same time, a relaxation of the former initial and final state takes place. It is possible that the relaxation of the initial and final state cannot follow the motion of the Li ion. This leads to the result that the new initial state is energetically less favorable than the “old” one. Thus, it is energetically advantageous for the Li ion to return to its original initial state. This behavior was also described by Funke and co-workers and is known as basis for the “jump relaxation” model.<sup>57,58</sup> In order to understand the difference between  $8a \leftrightarrow 8a$  and  $8a \leftrightarrow 16c$  in more detail, the lifetimes  $t_{16c}$  of the  $16c$  transition sites during both steps are determined, see Fig. 4.



**Figure 4:** Lifetimes  $t_{16c}$  of the  $16c$  transition sites during the 1000 K FPMD simulation. The  $16c$  lifetime is plotted for each of the three Li vacancies in a) for the  $8a \leftrightarrow 16c$  diffusion step and in b) for the  $8a \leftrightarrow 8a$  diffusion step. Shaded bars in a) indicate the  $16c$  lifetimes for the  $8a \leftrightarrow 16c$  diffusion steps that occur after the respective Li vacancy is trapped in a  $16d$  Wyckoff position. Black dotted line in a) and b) indicates the mean lifetime of the  $16c$  transition site during a) the  $8a \leftrightarrow 16c$  and b)  $8a \leftrightarrow 8a$  diffusion steps. c) Representation of the increasing  $16c$  lifetime includes the  $8a \leftrightarrow 8a$  and  $8a \leftrightarrow 16c$  diffusion steps, which contains the data from the two previous plots a) and b) without the Li vacancy assignment.

On average, the lifetime of the  $16c$  transition site is almost the same for the  $8a \leftrightarrow 16c$  (265 fs) and  $8a \leftrightarrow 8a$  (266 fs) diffusion steps, see the dashed black line in Fig 4a) and b). Both steps differ

significantly in the fluctuation of the  $16c$  lifetimes. On the one hand, in  $8a \leftrightarrow 8a$  almost all  $16c$  transition sites have lifetimes between  $100 \text{ fs} < t_{16c} < 200 \text{ fs}$ , see Fig. 4b). In  $8a \leftrightarrow 16c$ , on the other hand, the  $16c$  lifetimes fluctuate much more compared to  $8a \leftrightarrow 8a$  and the lifetimes here can be divided into two main ranges:  $t_{16c} < 100 \text{ fs}$  and  $t_{16c} \geq 200 \text{ fs}$ .

Fig. 4c) summarizes the described behavior, as the  $16c$  lifetimes are plotted in an increasing order. The inclusion of the  $8a \leftrightarrow 16d$  diffusion step is not useful due to the small number of maximal two events out of all diffusion steps and is therefore left out of this analysis. Based on the lifetimes occurring in the two ranges, probabilities were defined for the occurrence of the  $8a \leftrightarrow 8a$  or  $8a \leftrightarrow 16c$  diffusion step, see Tab. 3.

**Table 1:** Total number of  $8a \leftrightarrow 8a$  or  $8a \leftrightarrow 16c$  diffusion steps in the lifetime range of  $t_{16c} < 100 \text{ fs}$ ,  $100 \text{ fs} \leq t_{16c} < 200 \text{ fs}$  and  $t_{16c} \geq 200 \text{ fs}$ , and the probabilities that either an  $8a \leftrightarrow 8a$  or an  $8a \leftrightarrow 16c$  diffusion step takes place within these three ranges

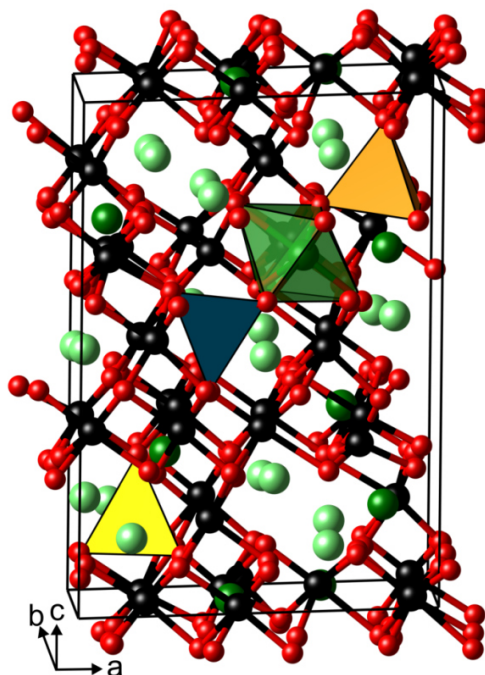
Lifetime range	$\Sigma 8a \leftrightarrow 8a$	$\Sigma 8a \leftrightarrow 16c$	$8a \leftrightarrow 8a$ probability /%	$8a \leftrightarrow 16c$ probability /%
$t_{16c} < 100 \text{ fs}$	1	23	4	96
$100 \text{ fs} \leq t_{16c} < 200 \text{ fs}$	14	6	70	30
$t_{16c} \geq 200 \text{ fs}$	2	11	17	83

Thus, if the lifetime of the  $16c$  transition site is less than  $100 \text{ fs}$ , there is a  $96 \%$  probability that the Li vacancy will move back to its initial position and perform an  $8a \leftrightarrow 16c$  step. The lattice cannot follow the movement of the Li ion fast enough in this lifetime regime. Therefore, the new initial and final states cannot adapt as fast as needed, making an  $8a \leftrightarrow 8a$  diffusion almost unlikely. In the range of  $100 \text{ fs} \leq t_{16c} < 200 \text{ fs}$ , this changes and there is a  $70 \%$  probability that an  $8a \leftrightarrow 8a$  diffusion step will occur. Thus, the lattice is able to relax to the new initial and final states, making it much more likely that the Li ion and the Li vacancy will exchange their positions and an  $8a \leftrightarrow 8a$  diffusion step will take place. However, in the range  $t_{16c} \geq 200 \text{ fs}$ , this behavior turns back in favor of the  $8a \leftrightarrow 16c$  step, as the  $16c$  lifetime is not predominantly depending on the lattice relaxation; it also depends on possible diffusion steps occurring simultaneously. Overall, the obtained back diffusion findings are in good agreement with the “jump relaxation” model.<sup>57,58</sup> The probability for a back diffusion step increases when the lattice relaxation, especially around the former initial state, cannot follow the Li ion motion.

In addition, a small number of  $16c$  sites are shown to have lifetimes greater than  $500 \text{ fs}$  or  $1000 \text{ fs}$ . For these long-lived  $16c$  sites, a  $16c \leftrightarrow 16c$  diffusion step may be possible, as described by Vijayakumar *et al.*<sup>34</sup> First, due to its long lifetime the lattice has sufficient time to arrange and relax the occupied  $16c$ . Second, there is an unoccupied  $8a$  and  $16c$  site in close proximity. However, such a step does not occur in our FPMD simulations.

### c) Analysis of the $8a \leftrightarrow 16d$ diffusion steps

In the FPMD simulation at  $1000 \text{ K}$ , two of the three Li vacancies move to a  $16d$  position and remain there throughout the rest of the simulation, see Fig. 2a). This raises the question of why just two of the three Li vacancies are trapped at a  $16d$  position and not three. Tracking the Li vacancy positions shows that before a Li vacancy moves from an  $8a$  position to a  $16d$  position, a second Li vacancy appears in close proximity, see Fig. 5. Thus, a “ $16d$ -assistance” effect is observed. A similar effect is known from layered intercalation compounds such as  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$  and  $\text{Li}_x(\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{Mn}_{1-y-z})\text{O}_2$ , which are also referred to as divacancies.<sup>59,60</sup>



**Figure 5:** Visualization of the arrangement of the positions of the observed “16d-assistance” effect based on two 8a Li vacancies (vac 1 (orange) and vac 3 (blue) tetrahedrons) and one 16d Li ion (dark green tetrahedron), which finally leads to the  $8a \leftrightarrow 16d$  diffusion step. Color code: Ti: black; O: red; Li(8a): light green, Li(16d): dark green, vac 1: orange tetrahedron, vac 2: yellow tetrahedron and vac 3: blue tetrahedron.

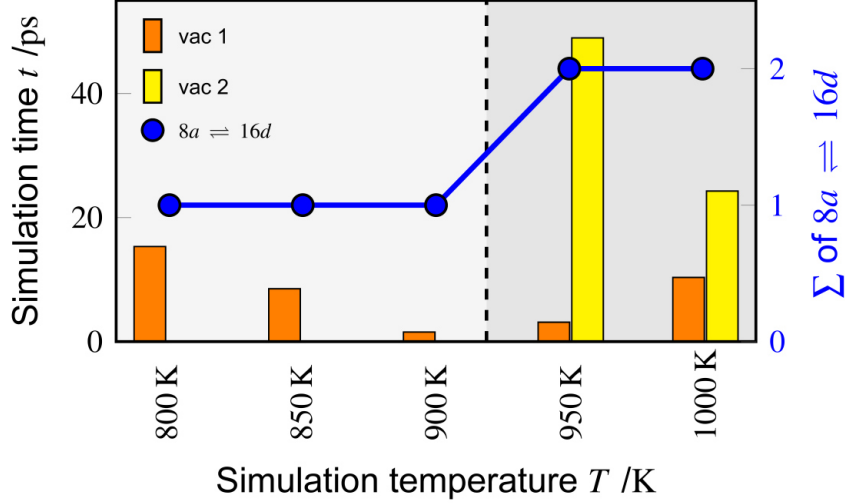
The two Li vacancies at an 8a position and the Li ion on the 16d position are aligned, see Fig. 5. Thus, the Li ion is surrounded by the two Li vacancies. The  $8a \leftrightarrow 16d$  step only takes place when this arrangement is given. We assume that the activation barrier of  $\Delta E_{8a \rightarrow 16d} = 0.42 \text{ eV}^{19}$  is reduced by this arrangement, as for example demonstrated by Van der Ven *et al.* for  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ .<sup>59</sup> The second Li vacancy, remaining at the 8a position acts as a kind of “catalyst” for the  $8a \leftrightarrow 16d$  diffusion. This could explain the reason why only two of the three Li vacancies move to a 16d position. It can be assumed that this “16d-assistance” effect only occurs at sufficiently high defect concentrations. Overall, the divacancies in  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$  and  $\text{Li}_x(\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{Mn}_{1-y-z})\text{O}_2$  favor the Li migration by reducing the energy barriers,<sup>59,60</sup> whereas the “16d-assistance” effect in LTO leads to a different behavior. Thus, the “16d-assistance” effect enables Li vacancies to be trapped in the 16d position, reducing the number of Li vacancies available for Li migration. Therefore, the “16d-assistance” effect “inhibits” the Li migration to some extent.

## 5 Temperature dependence of Li vacancy diffusion

To study the influence of temperature on the Li vacancy diffusion in LTO, it was simulated in the temperature range between 800 K and 1000 K in 50 K steps. These high simulation temperatures in combination with a rather high Li vacancy defect concentration of  $\sim 10\%$  were chosen to characterize the Li vacancy diffusion in a reasonable time period by means of FPMD level of theory. The temperature effect is first discussed in terms of the number of the  $8a \leftrightarrow 16d$  diffusion steps and then on the number as well as the probabilities of the  $8a \leftrightarrow 8a$  and or  $8a \leftrightarrow 16c$  diffusion steps. To ensure the comparability of the different simulation temperatures, the number of diffusion steps within 100 ps were compared, see Tab. S1 and S2. This value was extrapolated from the average number of diffusion steps within 1 ps in all simulations.

### a) $8a \leftrightarrow 16d$ diffusion step

In the temperature range of 800 K to 900 K only one  $8a \leftrightarrow 16d$  step occurs in the super cell while above a simulation temperature of 950 K two steps have been identified, see Fig. 6.



**Figure 6:** Temperature dependence of the  $8a \leftrightarrow 16d$  diffusion steps in the range of 800 K to 1000 K for the Li vac 1 and vac 2 as a function of the simulation time  $t$  (when the  $8a \leftrightarrow 16d$  diffusion steps occurs) and the  $\Sigma$  of  $8a \leftrightarrow 16d$  steps.

The first Li vacancy (vac 1) is trapped on a  $16d$  Wyckoff position after a comparatively short simulation time (less than  $\sim 20$  ps). First, the increasing temperature leads to a reduction in activation energy due to effects such as increased lattice vibration. Second, the “ $16d$ -assistance” effect [see section 4c)] leads to a further reduction in activation energy and will become stronger with increasing temperature and increasing mobility.

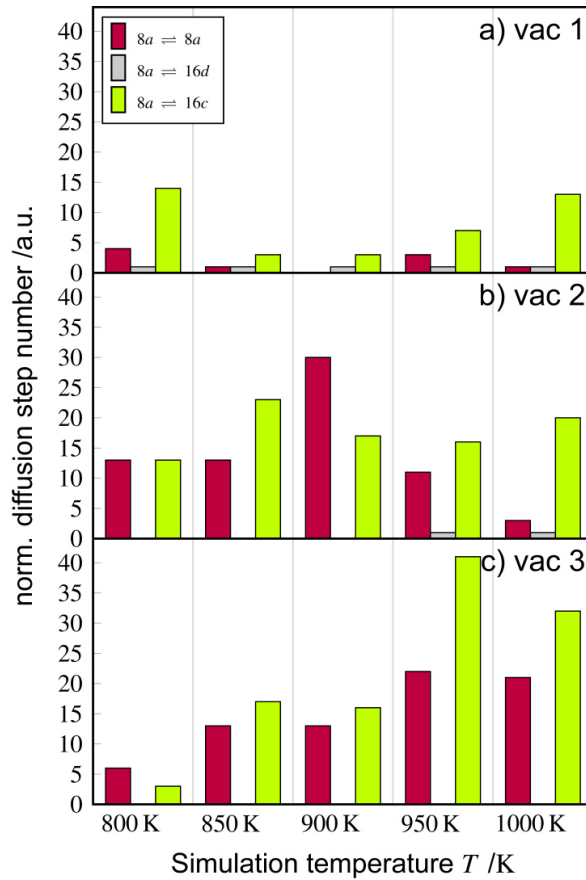
The second Li vacancy is trapped at simulation temperatures  $\geq 950$  K, which is certainly caused by a decrease of the activation energy due to the increased thermal energy as well as by a further increased jump frequency  $\Gamma$  of the remaining Li vacancies. In particular, the increased Li vacancy jump frequency  $\Gamma$  should lead to an enhanced ability of two Li vacancies to arrange in close proximity, which eventually enables the  $8a \leftrightarrow 16d$  diffusion step.

### b) $8a \leftrightarrow 16c$ and $8a \leftrightarrow 8a$ diffusion steps

To characterize the temperature effect on the  $8a \leftrightarrow 8a$  and  $8a \leftrightarrow 16c$  diffusion steps, we determined the number of the  $8a \leftrightarrow 8a$  and  $8a \leftrightarrow 16c$  steps for each of the three Li vacancies. For this purpose, the normalized number of diffusion steps ( $8a \leftrightarrow 8a$ ,  $8a \leftrightarrow 16c$ , as well as  $8a \leftrightarrow 16d$  for completeness) per Li vacancy (vac 1, vac 2 and vac 3) is plotted against the simulation temperature. Analogous to the  $8a \leftrightarrow 16d$  step, the number of  $8a \leftrightarrow 8a$  and  $8a \leftrightarrow 16c$  diffusion steps increases with increasing temperature, see Fig. 7.

The influence of temperature on the number of diffusion steps performed varies depending on the specific Li vacancy. For vac 1, there is no significant influence of temperature on the times at which the  $8a \leftrightarrow 16d$  step occurs, which in turn affects the number of  $8a \leftrightarrow 8a$  and  $8a \leftrightarrow 16c$  diffusion steps. A clear temperature dependence of diffusion can be seen for vac 2 (up to 900 K, since it is trapped on a  $16d$  Wyckoff position at  $\geq 950$  K) and for vac 3. The number of  $8a \leftrightarrow 8a$  and  $8a \leftrightarrow 16c$  diffusion steps

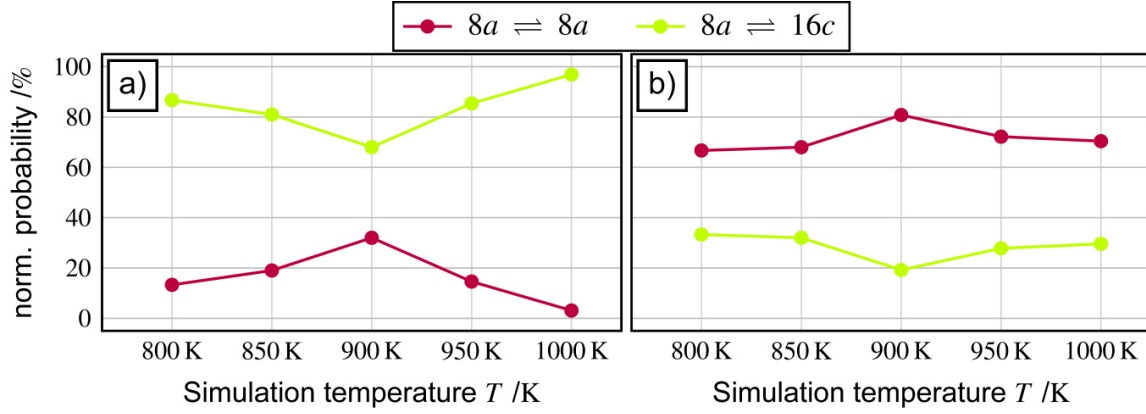
increases with increasing simulation temperature, see Figs. 7b) and c). Thus, the number of  $8a \leftrightarrow 8a$  steps for vac 3 increases from 6 at 800 K to 16 at 1000 K and for the  $8a \leftrightarrow 16c$  steps from 3 to 24, with the simulation at 950 K deviating slightly from the trend. Similar results are obtained for the  $8a \leftrightarrow 16c$ -post- $16d$  diffusion process of vac 1 and vac 2, see SI Fig. S7. As expected, the increasing thermal energy facilitates diffusion. However, based on the FPMDs performed, it is not possible to determine whether the increase is linear or exponential. According to the Boltzmann statistics an exponential increase would be expected. To arrive at a proper assessment, longer simulation times will be necessary, which would improve the statistics of the ongoing  $8a \leftrightarrow 8a$  and  $8a \leftrightarrow 16c$  diffusion steps but might be still beyond the capabilities of FPMD simulations for the material and super cell sizes under consideration.



**Figure 7:** Temperature dependence of the normalized diffusion step number for each of the three Li vacancies. a) vac 1, b) vac 2 and c) vac 3.

The temperature effect on the probabilities of whether an  $8a \leftrightarrow 8a$  or  $8a \leftrightarrow 16c$  diffusion step occurs within the different  $16c$  lifetimes is investigated for the lifetime ranges  $t_{16c} < 100$  fs and  $100$  fs  $\leq t_{16c} < 200$  fs because the probabilities vary significantly for  $t_{16c} \geq 200$  fs, see SI Tab. S3. It can be seen that the temperature mostly influences the range  $t_{16c} < 100$  fs. The  $8a \leftrightarrow 8a$  probability increases from 13 % (800 K) to 32 % (900 K) and then decreases to 3% (1000 K), see Fig. 8a). The increase up to 900 K is caused by increasing thermal energy. The subsequent decrease above 950 K is caused by the fact that another Li vacancy is trapped in a  $16d$  position and additional diffusion steps in its immediate vicinity can be assigned to the trapped Li vacancies ( $8a \leftrightarrow 16c$  steps). Consequently the number of  $8a \leftrightarrow 8a$  steps decreases, leading to a decreasing probability.





**Figure 8:** Normalized probability that either an  $8a \leftrightarrow 8a$  or an  $8a \leftrightarrow 16c$  diffusion step occurs within the  $16c$  lifetime range of a)  $t_{16c} < 100$  fs and b)  $100 \text{ fs} \leq t_{16c} < 200$  fs.

No significant temperature effect is observed in the range of  $100 \text{ fs} \leq t_{16c} < 200$  fs range, see Fig. 8b). For a temperature range of 800 K to 850 K the probability of a diffusion from  $8a \leftrightarrow 8a$  is  $\sim 67\%$ . It rises to 81 % at 900 K and then drops back to a constant value of  $\sim 71\%$  between 950 K and 1000 K. The short-lived increase at 900 K [see Fig. 8b)] is probably due to the significant increase of the number of  $8a \leftrightarrow 8a$  diffusion steps of vac 2, see Fig. 7b). At both 800 K and 850 K, 13  $8a \leftrightarrow 8a$  diffusion steps could be observed, while for 900 K the number increases to 30.

## 6 Li vacancy diffusion coefficient and activation energy in LTO

Ion transport within a solid can either be described by the diffusion coefficient  $D(T)$  and/or by the associated ionic conductivity  $\sigma(T)$ . In particular, the diffusion coefficient can be used to compare materials with different compositions and/or different materials. Diffusion in a solid is influenced at the atomic level by the local environment (site occupation) surrounding the mobile species.<sup>59,60</sup> For example, the local environment in lithium-poor LTO is affected by the occupation of the  $16d$  Wyckoff position, as shown by Ziebarth *et al.*<sup>19</sup> As a consequence, the mobile species (*e.g.* Li vacancies) passes through different local environments, which leads to local variations of the activation energy and the diffusion coefficient.<sup>59,60</sup> Furthermore, diffusion in a solid can occur either in the presence or absence of a concentration gradient ( $\nabla c_i$ ) (or chemical potential gradient). A concentration gradient acts as driving force in the solid, which causes directed diffusion of Li ions, noted as chemical diffusion or forced motion. In contrast, diffusion in absence of a concentration gradient is known as self-diffusion or statistical motion (random walk). As solely a concentration gradient of a single type of ions (*e.g.* Li ions) cannot be established for the reason of local electroneutrality, chemical diffusion requires the simultaneous diffusion of a counter-charged species. In the LTO case, electrons diffuse parallel to Li ions, and chemical diffusion of Li effectively means the coupled diffusion of Li ions and electrons. The coupling due to local charge neutrality is usually described as the Nernst-Planck coupling, and the chemical diffusion coefficient of the neutral combination of ions and electrons is quantitatively described by a kind of harmonic mean of both diffusion coefficients,<sup>61</sup> see Eq. (4). Only if the diffusion coefficient of electrons is (much) higher than the diffusion coefficient of ions, the chemical diffusion coefficient of the neutral component “Li<sup>0</sup>” can be approximated by the ion diffusion coefficient.

In fact, the type of diffusion is not always properly considered in the literature. As a result, chemical and self-diffusion is not sufficiently differentiated. Therefore, we first briefly discuss the differences

between i) self-diffusion ( $\nabla c_i = 0$ ) and ii) chemical diffusion ( $\nabla c_i \neq 0$ ). Then, the temperature-independent pre-factor  $D_0$ , the attempt frequency  $\Gamma_0$  and the activation energy  $E_A$  in LTO are determined based on our FPMD simulations, see section 6a). Finally, a comparison of our theoretical self-diffusion coefficients  $D_{\text{self}}(T)$  [see section 6b)] as well as the activation energy  $E_A$  [see section 6c)] with experimental and theoretical values is performed in order to evaluate our results.

### i) Diffusion without concentration gradient (self-diffusion)

The self-diffusion/statistical motion is based on the thermally activated motion of atoms and can be described mathematically with the *random walk theory*. This assumes that the motion (or jumps to neighboring lattice sites) of atoms is random and a stochastic step. Both Einstein and Smoluchowski were able to confirm that the diffusion coefficient is associated with the mean square displacement (MSD) of the atoms.<sup>62-64</sup> In case of a solid, the atoms can jump to adjacent lattice sites, which are either vacancies or interstitial sites. The self-diffusion coefficient  $D_{\text{self}}$  in an isotropic system for a  $\text{Li}^+$  ion can be calculated by the Einstein-Smoluchowski relation,<sup>62-64</sup>

$$D_{\text{self},3\text{D}}^{\text{Li}^+} = \frac{\langle R^2 \rangle}{6\tau} \quad (1)$$

in which  $\tau$  is the time and  $\langle R^2 \rangle$  is the MSD in all three directions.

### ii) Diffusion with concentration gradient (chemical diffusion)

Typically, diffusion is observed in the presence of a concentration gradient, which leads to a drift motion of the atoms – in addition to the statistical motion. The chemical diffusion coefficient for the neutral component “ $\text{Li}^0$ ” is defined by:<sup>60,65,66</sup>

$$\tilde{D}_{\text{Li}^0} = D_{\text{Li}^0} \cdot \frac{\partial \ln a_{\text{Li}^0}}{\partial \ln c_{\text{Li}^0}} \quad (2)$$

With the activity  $a_{\text{Li}^0}$  and the concentration  $c_{\text{Li}^0}$  of the neutral component “ $\text{Li}^0$ ”, as well as the ambipolar diffusion coefficient  $D_{\text{Li}^0}$ . With the assumption that only  $\text{Li}^+$  and  $e^-$  are mobile in LTO,  $D_{\text{Li}^0}$  is described by a kind of harmonic means of the self-diffusion diffusion coefficients of  $\text{Li}^+$  ions and electrons  $e^-$ :<sup>61</sup>

$$D_{\text{Li}^0} = \frac{D_{\text{Li}^+} \cdot D_{e^-}}{D_{\text{Li}^+} + D_{e^-}} \quad (3)$$

### a) Temperature-independent pre-factor $D_0$ , attempt frequency $\Gamma_0$ and activation energy $E_A$

The Li vacancy diffusion within the five FPMD simulations is a purely random process influenced solely by the simulation temperatures, see Section 5b). A concentration gradient is not present and thus we consider self-diffusion. Eq. (1) is used to determine  $D_{\text{self}}(T)$  for each of the five simulation temperatures. For this purpose, the MSD for each Li ion is calculated as a function of the simulation time  $t$ ;

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = \text{MSD} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\mathbf{R}_i^{\text{Li}}(t) - \mathbf{R}_i^{\text{Li}}(t=0)|^2 \quad (4)$$

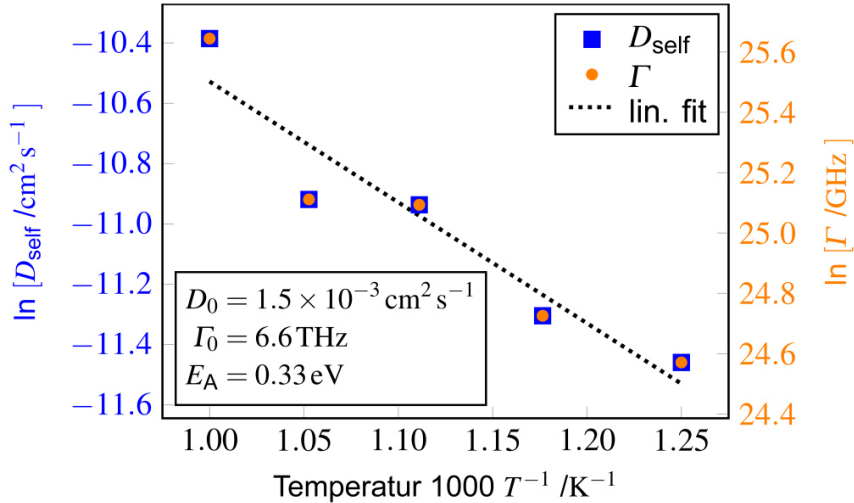
where  $N$  is the number of Li ions (here  $N = 29$ ),  $\mathbf{R}_i^{\text{Li}}(t)$  is the direction vector of the  $i$ -th Li ion at the time  $t$ , and  $\mathbf{R}_i^{\text{Li}}(t=0)$  is the direction vector of the  $i$ -th Li ion at the initial time. The first 0.4 ps of the simulation time are not included in the calculation of the MSD because this region belongs to the ballistic motion, see SI Fig. S8. It is caused by the random velocity distribution of the ions at  $t = 0$  fs. The quality of the velocity distribution obtained in this way cannot be predicted, and it is neglected. Substituting the MSD from Eq. (4) into Eq. (1), we get  $D_{\text{self}}(T)$ , see SI. Tab. S4. In addition, the jump frequency  $\Gamma(T)$  [see SI. Tab. S4] is calculated by taking  $D_{\text{self}}(T)$  into account:<sup>34,58</sup>

$$\Gamma(T) = \frac{6D_{\text{self}}(T)}{a^2} \quad (5)$$

with the average jump distance  $a$ . The temperature-independent pre-factor  $D_0$  and the attempt frequency  $\Gamma_0$ , as well as the activation energy  $E_A$  can then be obtained by linear interpolation of  $\ln[A(T)]$  with  $A = D_{\text{self}}(T)$  or  $\Gamma(T)$  vs  $1/T$  using an Arrhenius-type equation;

$$\ln[A(T)] = -\frac{E_A}{k_B} \cdot \frac{1}{T} + \ln[A_0] \quad (6)$$

Using Eq. (6) leads to a temperature-independent Li vacancy pre-factor  $D_0$  of  $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  and the attempt frequency  $\Gamma_0$  of 6.6 THz, as well as to the activation energy  $E_A$  of 0.33 eV in lithium-poor LTO, see Fig. 9. The attempt frequency is in good agreement with the ‘‘typical value’’ of 10 THz, as well as with 1.4 THz and 0.3 THz for  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  determined by Schmidt *et al.*<sup>37,54,55</sup>



**Figure 9:** Arrhenius-type plot of the Li vacancy diffusion in LTO in a simulation temperature range of 800 K to 1000 K in 50 K steps.

### b) Comparison of $D_{\text{self}}$ to experimental values

A large number of different experimental methods for determining the diffusion coefficient  $D(T)$  have been reported in the literature, such as electrochemical impedance spectroscopy (EIS),<sup>67–72</sup> chronoamperometry,<sup>73</sup> galvanostatic intermittent titration technique (GITT),<sup>74</sup> nuclear magnetic

resonance (NMR),<sup>20,31–33,54,55</sup> cyclic voltammetry (CV),<sup>75</sup> or neutron radiography (NR).<sup>76</sup> The reported lithium diffusion coefficients in LTO range from  $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  to  $10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .<sup>20,31–33,54,55,67–76</sup> Clearly, this wide range is beyond any reasonable experimental error. We rather suggest that this large variation is mainly caused by two factors:

First, there is no proper distinction between i) Li ion self-diffusion and ii) chemical diffusion of “Li<sup>0</sup>”. This leads to the incorrect assumption of self-diffusion instead of chemical diffusion, which is essential for a comparison between experimental data and theoretical data, as in our present case.

Second, the electron concentration in  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  is lower than expected. Therefore, the assumption that  $D_{\text{Li}^+} \gg D_{e^-}$  is not fully justified and the  $\text{Li}^+$  ion diffusion is inhibited by the  $e^-$  motion, in the case of chemical diffusion experiments (like *e.g.* GITT or EIS).

Clearly, mainly the chemical diffusion coefficient is evaluated and reported in the literature. A comparison between FPMD data and experimental data is therefore only directly possible, if self-diffusion is studied, which is *e.g.* the case for tracer diffusion or NMR relaxation time measurements. The tracer diffusion coefficient can be well approximated by the self-diffusion coefficient, if the geometric correlation factor is known. Based on this assumption only the comparison with neutron radiography measurements is reasonable. Takai *et al.* determined the lithium self-diffusion coefficient with NR as  $1.3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  to  $2.2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  in the temperature range from 1133 K to 1173 K,<sup>76</sup> which is in reasonable agreement with the magnitude of the diffusion coefficient determined from our FPMD simulations that is in the range of  $1.1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  to  $3.1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  for 800 K to 1000 K. Thus, experiment and simulation come to comparable results for the self- or tracer-diffusion coefficient of Lithium ions in LTO.

### c) Comparison of $E_A$ to experimental as well as to theoretical values

In the present study, the activation energy  $E_A$  for Li vacancy diffusion was determined to be 0.33 eV. However, different activation energies are reported in the literature because different compositions of LTO from  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  up to  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  have been considered. The activation energies ( $E_A$ ) ranging from 0.26 eV to 0.94 eV for experimental studies<sup>20,27,31–33,35,36,56</sup> and the energy barriers ( $\Delta E$ ) 0.30 eV to 0.92 eV for theoretical studies,<sup>19,27,36</sup> see Tab. 4.

**Table 2:** Energy barriers  $\Delta E$  (eV) and activation energies  $E_A$  (eV) from theoretical and experimental studies for LTO. In experimental NMR and alternating current (AC) impedance studies, different measurement methods are used to map short-range or local as well as long-range Li ion dynamics. Therefore, various activation energies are presented, indicated by a horizontal line. The range of activation energies is obtained by varying  $x$  between 0 and 3 in  $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (and between 0 and 1 in  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$ ), where the bold activation energy  $E_A$  corresponds to that for  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Theoretical studies				
Source	$\Delta E$ /eV	Method	System	Temp. /K
Ziebarth <i>et al.</i> <sup>19</sup>	0.3-0.48 for $8a \leftrightarrow 8$ 0.42/0.92 for $8a \leftrightarrow 16d$	DFT/cNEB	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	0
Chen <i>et al.</i> <sup>27</sup>	0.7 for $8a \leftrightarrow 8a$	DFT/NEB	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	0
Bhattacharya <i>et al.</i> <sup>36</sup>	0.375-0.5 for $8a \leftrightarrow 8a$	DFT/NEB	$\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$ ( $x \leq 1$ )	0
our FPMD	0.33	FPMD	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	800 – 1000
Experimental studies				
Source	$E_A$ /eV	Method	System	Temp. /K
Gademeier <i>et al.</i> <sup>13</sup>	<b>0.51</b>   0.79	AC	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	113 – 483
Wilkening <i>et al.</i> <sup>31</sup>	<b>0.94</b>	AC	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	430 – 520
Wilkening <i>et al.</i> <sup>31,56</sup>	<b>0.26</b>   <b>0.74</b>   <b>0.86</b>   0.41-0.76	NMR	$\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ( $0 \leq x \leq 3$ )	300 – 410
Wagemaker <i>et al.</i> <sup>32</sup>	0.3-0.31	NMR	$\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ( $x = 0, 0.3, 1, 2 \& 3$ )	148 – 473
Hain <i>et al.</i> <sup>33</sup>	0.45- <b>0.55</b>	NMR	$\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ( $0 \leq x \leq 5$ )	298 – 673
Schmidt <i>et al.</i> <sup>54,55</sup>	<b>0.35</b>   0.48- <b>0.58</b>   0.36- <b>0.62</b>	NMR	$\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ( $x = 0, 0.1, 0.3, 1, 2 \& 3$ )	223 – 448
Laumann <i>et al.</i> <sup>35</sup>	<b>0.8</b>	NR	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	298 – 1373

The activation energy determined by NMR measurements varies over a wide range ( $E_A = 0.26$  eV to  $0.86$  eV).<sup>31–33,54–56</sup> This can be attributed to the different length scales of the Li ion dynamics and thus the different NMR measurement methods. For example, the short-range or local Li ion dynamics, which usually have low activation energies, can be characterized by the  $^7\text{Li}$  spin-lattice relaxation (SLR) NMR method in the laboratory reference frame.<sup>31,54</sup> For  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , the short-range or local Li ion dynamics is mainly governed by the  $8a \leftrightarrow 16c$  diffusion steps, and measurements by Wilkening *et al.* and Schmidt *et al.* gave activation energies of  $0.26$  eV and  $0.35$  eV.<sup>31,54</sup>

The long-range Li ion dynamics is affected by diffusion steps such as the  $8a \leftrightarrow 8a$  and  $8a \leftrightarrow 16d$ , which for example can be characterized by the SLR NMR method in the rotating reference frame.<sup>31,54</sup> Thus, the activation energy is mainly determined by  $8a \leftrightarrow 8a$  diffusion steps, but also by  $8a \leftrightarrow 16d$  ones. Measurements by Wilkening *et al.*, Schmidt *et al.* and Hain *et al.* thus revealed that the activation energy is in the range of  $0.55$  eV to  $0.76$  eV.<sup>31,33,54</sup> Moreover,  $^7\text{Li}$  spin-alignment echo (SAE) NMR measurements are particularly sensitive to slow, long-range Li ion dynamics,<sup>31,77</sup> such as the  $8a \leftrightarrow 16d$  diffusion process in LTO and Wilkening *et al.* showed that activation energy for this is  $0.86$  eV,<sup>31</sup> which is in good agreement with the calculated  $8a \leftrightarrow 16d$  energy barrier of Ziebarth *et al.*<sup>19</sup>

Gademeier *et al.* demonstrated that similar results can be obtained from alternating current (AC) impedance measurements.<sup>13</sup> The authors determined an activation energy of  $0.51$  eV and attributed it to the short-range or local Li ion dynamics of  $8a \leftrightarrow 16c$  diffusion steps, and an activation energy of  $0.79$  eV for the slow, long-range Li ion dynamics.<sup>13</sup> In addition, Laumann *et al.* determined an activation energy of  $0.8$  eV at  $1173$  K for diffusion between two  $8a$  positions *via*  $32e$  Wyckoff positions (path I\*) for  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  by neutron diffraction measurements.<sup>35</sup> However, such a diffusion pathway is inconsistent with the known literature and also with our FMPD simulation study.

The best agreement is obtained with experimental activation energies from NMR measurements which describe the short-range or local Li ion dynamics, since the majority of diffusion steps in our five FMPD simulations are of  $8a \leftrightarrow 8a/16c$  diffusion step type. This, then gives the best agreement with the experimental activation energy of  $0.35$  eV from Schmidt *et al.*,<sup>54</sup> and with  $0.26$  eV of Wilkening *et al.*<sup>31</sup> The activation energy of  $0.41$  eV recalculated by Wagemaker *et al.* based on the NMR measurements of Wilkening *et al.*<sup>32</sup> also agrees well with our determined activation energy of  $0.33$  eV. Furthermore, especially from the NMR measurements, it appears that the lowest activation energies occur in the transition region from lithium-poor ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) to lithium-rich ( $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) LTO phases, as for example demonstrated by Wagemaker *et al.* and Schmidt *et al.*<sup>32,54</sup> According to both studies, the activation energy for  $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ( $x = 0.1, 0.3, 1 \& 2$ ) ranges from  $0.3$  eV to  $0.36$  eV.<sup>32,54</sup> In this region, a mixed  $8a/16c$  occupation is present and consequently a large number of Li vacancies. It can be expected that the Li vacancies in this mixed region are more likely to diffuse than in the boundary regions ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  or  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ). Moreover, the electron concentration increases from  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  to  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  due to the mixed oxidation state of titanium (oxidation state partially reduced from +IV to +III) and therefore, the assumption  $D_{\text{Li}^+} \gg D_{\text{e}^-}$  within the mixed region is justified.

The variation of the calculated  $8a \leftrightarrow 8a$  energy barriers ( $\Delta E = 0.3$  eV to  $0.70$  eV)<sup>19,27,36</sup> in theoretical studies can be mainly explained by the different structural models and super cells used. In the lithium-poor  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  structure used by Chen *et al.*, three  $16d$  Li ions appear to be localized in close proximity to each other and to the diffusion path, which might increase the energy barrier. In contrast, the lithium-poor  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$  with  $x \leq 1$  structure of Bhattacharya *et al.* does not contain  $16d$  Li ions, and in the lithium-poor  $\text{Li}_8\text{Ti}_{10}\text{O}_{24}$  structure used by Ziebarth *et al.*, the  $16d$  Li ions are maximally displaced. The latter structure is  $2.42$  eV less stable than the hexagonal unit cell used in this study due to the small size of the hexagonal unit cell, which leads to agglomeration of the lithium atoms on the

same plane.<sup>28</sup> However, the best agreement with our value of  $E_A = 0.33$  eV was obtained with the energy barriers of the  $8a \leftrightarrow 8a$  diffusion steps from the study of Ziebarth *et al.* Therefore, it appears that the  $8a \leftrightarrow 8a/16c$  diffusion is the dominant Li vacancy transport mechanism in LTO, whereas the  $8a \leftrightarrow 16d$  diffusion seems negligible.

## 7 Conclusions

In this study, we have characterized the temperature-dependent Li vacancy diffusion in lithium-poor spinel-type  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  by FPMD simulations in a temperature range from 800 K to 1000 K to gain a deeper understanding of the Li vacancy diffusion in LTO. Both relatively high simulation temperatures and a high Li vacancy defect concentration (of about  $\sim 10\%$ ) were used, in order to increase the number of Li vacancy diffusion steps within a given simulation time period and to obtain the required statistics. Because only the positions of the ions are known in a FPMD simulation, a new method was introduced to determine the Li vacancy position within a FPMD simulation. With this method, the Li vacancy positions are determined based on a combination of a radial distribution function (RDF) and a triangulation over the under-coordinated oxygen atoms. In addition, the diffusion steps can be indirectly identified by the motion of the Li ions by projecting the three-dimensional (Cartesian) coordinates for each Li ion onto an axis, resulting in the function  $F_x[i][t]$ . This function is used to distinguish the diffusion steps that cause different intensity changes.

We mainly focused on three open issues: *i*) the role of the  $16d$  Wyckoff position as a Li vacancy trapping site and on the transport properties, *ii*) the effect of the  $16c$  transition site on path  $8a \leftrightarrow 8a$  and *iii*) the determination of the temperature-independent diffusion coefficient  $D_0$  and activation energy  $E_A$  and their comparison with experimental and theoretical studies.

First, as already suggested by Ziebarth *et al.* on the basis of DFT/*c*NEB calculations, the  $16d$  Wyckoff position could be identified as a Li vacancy trapping site. Interestingly, this trapping process occurs exclusively when an additional Li vacancy is in close proximity to the  $16d$  Li ion, which we refer as the “ $16d$ -assistance” effect and presumably occurs exclusively when a high defect concentration is established. We assume that the activation energy ( $\Delta E_{8a \rightarrow 16d} = 0.42$  eV at 0 K)<sup>19</sup> is lowered by this effect. An influence of the temperature on this effect could also be identified. To our knowledge, such a geometric configuration of two Li vacancies within LTO has not been reported so far and it clearly demonstrates the benefits of FPMD simulations. In addition, we found evidence that a back-diffusion of the Li vacancy from the  $16d$  to the  $8a$  Wyckoff position might be possible but did not occur in the simulation times chosen.

Second, the back diffusion ( $8a \leftrightarrow 16c$ ) of the  $8a \leftrightarrow 8a$  step, already discussed by Heenen *et al.*, together with the  $8a \leftrightarrow 8a$  step dominates the Li vacancy diffusion regardless of the simulation temperature. The probability that either an  $8a \leftrightarrow 8a$  or an  $8a \leftrightarrow 16c$  step occurs depends on the lifetime  $t_{16c}$  of the occupied  $16c$  site at simulation temperatures within a range of 800 K to 1000 K. In the range  $t_{16c} < 100$  fs, the  $8a \leftrightarrow 16c$  steps dominates, while it reverses in favor of  $8a \leftrightarrow 8a$  in the range of  $100 \text{ fs} \leq t_{16c} < 200$  fs. Regardless of the probabilities, the number of  $8a \leftrightarrow 8a$  and  $8a \leftrightarrow 16c$  steps increases with the simulation temperature, as expected. Altogether, it appears that the Li vacancy transport takes place *via*  $8a \leftrightarrow 8a$  steps.

Third, the FPMD simulations were used to determine the Li vacancy diffusion coefficient and the activation energy, which represent an average over a large number of different diffusion steps and thus different energy barriers, leading to a more realistic description of the diffusion than considering only energy barriers/activation energies calculated with the DFT/NEB approach as in previous



studies.<sup>19,27,36</sup> The obtained self-diffusion coefficient and the jump frequency for Li vacancy diffusion at 800 K to 1000 K varies from  $1.1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  to  $3.1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  and from 4.7 GHz to 13.7 GHz, while the temperature-independent pre-factor  $D_0$  is calculated to be  $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  and the attempt frequency  $\Gamma_0$  to be 6.6 THz. The activation energy is  $E_A = 0.33 \text{ eV}$  and a comparison with energy barriers by means of DFT/cNEB of Ziebarth *et al.* seems reasonable due to similar distribution patterns of Li and Ti ions at the 16*d* Wyckoff positions despite an unfavorable structure. Our  $E_A$  is in good agreement with the energy barriers of the  $8a \leftrightarrow 8a$  steps which are in the range of  $\Delta E_{8a \leftrightarrow 8a} = 0.30 \text{ eV}$  to  $0.48 \text{ eV}$ .<sup>19</sup>

Finally, the FPMD simulations at elevated temperatures and defect concentrations indicate that the 16*d* Wyckoff position is a Li vacancy trapping site and the Li vacancy diffusion is dominated by the  $8a \leftrightarrow 8a/16c$  type step. We believe that despite the significantly increased computational effort of a FPMD simulation compared to commonly used NEB/cNEB methods, it provides additional and important insight into diffusion. This includes, the number of diffusion steps over a certain simulation time as well as their lifetimes. Also, the probabilities of particular diffusion steps allow a deeper understanding and may help to design “faster conducting structures”. Further, cooperative effects such as the “16*d*-assistance” that have not been determined or considered in previous studies can be observed. Moreover, a reliable determination of diffusion coefficients and activation energies can be achieved.

## Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

## Acknowledgements

Financial support was provided by the DFG *via* the GRK (Research Training Group) 2204 “Substitute Materials for Sustainable Energy Technologies” (project number 278041380) and the LOEWE project STORE-E (State of Hesse). PH, SZ and DM gratefully acknowledge the system administrators of the computing cluster Yacana and the HRZ Giessen. PH and DM thank Dr. T. Gutmann (TU Darmstadt) for the fruitful discussion on NMR literature data.

## References

- (1) Weiss, M.; Ruess, R.; Kasnatscheew, J.; Levartovsky, Y.; Levy, N. R.; Minnmann, P.; Stolz, L.; Waldmann, T.; Wohlfahrt-Mehrens, M.; Aurbach, D.; *et al.* Fast Charging of Lithium-Ion Batteries: A Review of Materials Aspects. *Adv. Energy Mater.* **2021**, *11*, 2101126.
- (2) Etacheri, V.; Marom, R.; Elazari, R.; Salitra, G.; Aurbach, D. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3243.
- (3) Scrosati, B.; Garche, J. Lithium batteries: Status, prospects and future. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 2419–2430.
- (4) Ferg, E.; Gummow, R. J.; Kock, A. de; Thackeray, M. M. Spinel Anodes for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, L147-L150.
- (5) Ohzuku, T.; Ueda, A.; Yamamoto, N.; Iwakoshi, Y. Factor affecting the capacity retention of lithium-ion cells. *J. Power Sources* **1995**, *54*, 99–102.

- (6) Kanamura, K.; Umegaki, T.; Naito, H.; Takehara, Z.; Yao, T. Structural and electrochemical characteristics of  $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$  as an anode material for rechargeable lithium batteries. *J. Appl. Electrochem.* **2001**, *31*, 73–78.
- (7) Janek, J.; Zeier, W. G. A solid future for battery development. *Nat. Energy* **2016**, *1*, 1167.
- (8) Kato, Y.; Hori, S.; Saito, T.; Suzuki, K.; Hirayama, M.; Mitsui, A.; Yonemura, M.; Iba, H.; Kanno, R. High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors. *Nat. Energy* **2016**, *1*, 16030.
- (9) Takada, K. Progress in solid electrolytes toward realizing solid-state lithium batteries. *J. Power Sources* **2018**, *394*, 74–85.
- (10) Scharner, S.; Weppner, W.; Schmid-Beurmann, P. Evidence of Two-Phase Formation upon Lithium Insertion into the  $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$  Spinel. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 857–861.
- (11) Ariyoshi, K.; Yamato, R.; Ohzuku, T. Zero-strain insertion mechanism of  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$  for advanced lithium-ion (shuttlecock) batteries. *Electrochimica Acta* **2005**, *51*, 1125–1129.
- (12) Zhong, Z.; Ouyang, C.; Shi, S.; Lei, M. Ab initio studies on  $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  compounds as anode materials for lithium-ion batteries. *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry* **2008**, *9*, 2104–2108.
- (13) Gadermaier, B.; Hogrefe, K.; Heitjans, P.; Wilkening, H. M. R. Broadband impedance spectroscopy of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  : from nearly constant loss effects to long-range ion dynamics. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2021**, *647*, 2167–2171.
- (14) Song, H.; Jeong, T.-G.; Yun, S.-W.; Lee, E.-K.; Park, S.-A.; Kim, Y.-T. An upper limit of Cr-doping level to Retain Zero-strain Characteristics of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Anode Material for Li-ion Batteries. *Scientific reports* **2017**, *7*, 43335.
- (15) Yi, T.-F.; Yang, S.-Y.; Xie, Y. Recent advances of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  as a promising next generation anode material for high power lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 5750–5777.
- (16) Nitta, N.; Wu, F.; Lee, J. T.; Yushin, G. Li-ion battery materials: present and future. *Materials Today* **2015**, *18*, 252–264.
- (17) Gert Berckmans; Maarten Messagie; Jelle Smekens; Noshin Omar; Lieselot Vanhaverbeke; Joeri Van Mierlo. Cost Projection of State of the Art Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles Up to 2030. *Energies* **2017**, *10*, 1314.
- (18) Kheirabadi, N.; Shafiekhani, A. Graphene/Li-ion battery. *J. Appl. Phys.* **2012**, *112*, 124323.
- (19) Ziebarth, B.; Klinsmann, M.; Eckl, T.; Elsässer, C. Lithium diffusion in the spinel phase  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  and in the rocksalt phase  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  of lithium titanate from first principles. *Phys. Rev. B* **2014**, *89*.
- (20) Wagemaker, M.; Simon, D. R.; Kelder, E. M.; Schoonman, J.; Ringpfeil, C.; Haake, U.; Lützenkirchen-Hecht, D.; Frahm, R.; Mulder, F. M. A Kinetic Two-Phase and Equilibrium Solid Solution in Spinel  $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 3169–3173.
- (21) Kataoka, K.; Takahashi, Y.; Kijima, N.; Akimoto, J.; Ohshima, K. Single crystal growth and structure refinement of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . *J. Phys. Chem. Solids* **2008**, *69*, 1454–1456.
- (22) Ouyang, C. Y.; Zhong, Z. Y.; Lei, M. S. Ab initio studies of structural and electronic properties of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  spinel. *Electrochem. commun.* **2007**, *9*, 1107–1112.
- (23) Tsai, P.; Hsu, W.-D.; Lin, S. Atomistic Structure and Ab Initio Electrochemical Properties of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Defect Spinel for Li Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, A439-A444.
- (24) Weber, V.; Laino, T.; Curioni, A.; Eckl, T.; Engel, C.; Kasemchainan, J.; Salingue, N. Computational Study of Lithium Titanate as a Possible Cathode Material for Solid-State Lithium-Sulfur Batteries. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 9681–9691.
- (25) Yi, T.-F.; Xie, Y.; Zhu, Y.-R.; Zhu, R.-S.; Shen, H. Structural and thermodynamic stability of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode material for lithium-ion battery. *J. Power Sources* **2013**, *222*, 448–454.

- (26) Tanaka, S.; Kitta, M.; Tamura, T.; Akita, T.; Maeda, Y.; Kohyama, M. First-principles calculations of O-K ELNES/XANES of lithium titanate. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2012**, *45*, 494004.
- (27) Chen, Y. C.; Ouyang, C. Y.; Song, L. J.; Sun, Z. L. Lithium ion diffusion in  $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ : From ab initio studies. *Electrochimica Acta* **2011**, *56*, 6084–6088.
- (28) Zahn, S.; Janek, J.; Mollenhauer, D. A Simple Ansatz to Predict the Structure of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, A221-A225.
- (29) Kerisit, S.; Rosso, K. M.; Yang, Z.; Liu, J. Dynamics of Coupled Lithium/Electron Diffusion in  $\text{TiO}_2$  Polymorphs. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 20998–21007.
- (30) Heenen, H. H.; Scheurer, C.; Reuter, K. Implications of Occupational Disorder on Ion Mobility in  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Battery Materials. *Nano letters* **2017**, *17*, 3884–3888.
- (31) Wilkening, M.; Amade, R.; Iwaniak, W.; Heitjans, P. Ultraslow Li diffusion in spinel-type structured  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  - a comparison of results from solid state NMR and impedance spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1239–1246.
- (32) Wagemaker, M.; van Eck, E. R. H.; Kentgens, A. P. M.; Mulder, F. M. Li-ion diffusion in the equilibrium nanomorphology of spinel  $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 224–230.
- (33) Hain, H.; Scheuermann, M.; Heinzmann, R.; Wünsche, L.; Hahn, H.; Indris, S. Study of local structure and Li dynamics in  $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 5$ ) using  $^6\text{Li}$  and  $^7\text{Li}$  NMR spectroscopy. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2012**, *42*, 9–16.
- (34) Vijayakumar, M.; Kerisit, S.; Rosso, K. M.; Burton, S. D.; Sears, J. A.; Yang, Z.; Graff, G. L.; Liu, J.; Hu, J. Lithium diffusion in  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  at high temperatures. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 2211–2220.
- (35) Laumann, A.; Boysen, H.; Bremholm, M.; Fehr, K. T.; Hoelzel, M.; Holzapfel, M. Lithium Migration at High Temperatures in  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Studied by Neutron Diffraction. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2753–2759.
- (36) Bhattacharya, J.; van der Ven, A. Phase stability and nondilute Li diffusion in spinel  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$ . *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 1115.
- (37) Tilley, R. J. D. *Defects in solids*; Wiley series in special topics in inorganic chemistry; Wiley: Hoboken, NJ, 2008.
- (38) Lacivita, V.; Artrith, N.; Ceder, G. Structural and Compositional Factors That Control the Li-Ion Conductivity in LiPON Electrolytes. *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 7077–7090.
- (39) Andriyevsky, B.; Doll, K.; Jacob, T. Ab initio molecular dynamics study of lithium diffusion in tetragonal  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ . *Mater. Chem. Phys.* **2017**, *185*, 210–217.
- (40) Park, D.; Park, H.; Lee, Y.; Kim, S.-O.; Jung, H.-G.; Chung, K. Y.; Shim, J. H.; Yu, S. Theoretical Design of Lithium Chloride Superionic Conductors for All-Solid-State High-Voltage Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 34806–34814.
- (41) James, C.; Wu, Y.; Sheldon, B. W.; Qi, Y. The impact of oxygen vacancies on lithium vacancy formation and diffusion in  $\text{Li}_{2-x}\text{MnO}_{3-\delta}$ . *Solid State Ion.* **2016**, *289*, 87–94.
- (42) Klerk, N. J. J. de; van der Maas, E.; Wagemaker, M. Analysis of Diffusion in Solid-State Electrolytes through MD Simulations, Improvement of the Li-Ion Conductivity in  $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$  as an Example. *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, *1*, 3230–3242.
- (43) Kühne, T. D.; Iannuzzi, M.; Del Ben, M.; Rybkin, V. V.; Seewald, P.; Stein, F.; Laino, T.; Khaliullin, R. Z.; Schütt, O.; Schiffmann, F.; *et al.* CP2K: An electronic structure and molecular dynamics software package - Quickstep: Efficient and accurate electronic structure calculations. *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 194103.
- (44) Nosé, S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 511–519.
- (45) Hoover, W. G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A* **1985**, *31*, 1695–1697.

- (46) Martyna, G. J.; Klein, M. L.; Tuckerman, M. Nosé–Hoover chains: The canonical ensemble via continuous dynamics. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2635–2643.
- (47) Perdew; Burke; Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- (48) Perdew; Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244–13249.
- (49) VandeVondele, J.; Hutter, J. Gaussian basis sets for accurate calculations on molecular systems in gas and condensed phases. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 114105.
- (50) Goedecker; Teter; Hutter. Separable dual-space Gaussian pseudopotentials. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 1703–1710.
- (51) Hartwigsen, C.; Goedecker, S.; Hutter, J. Relativistic separable dual-space Gaussian pseudopotentials from H to Rn. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 3641–3662.
- (52) Krack, M. Pseudopotentials for H to Kr optimized for gradient-corrected exchange-correlation functionals. *Theor. Chem. Acc.* **2005**, *114*, 145–152.
- (53) Schmidt, W.; Wilkening, M. Discriminating the Mobile Ions from the Immobile Ones in  $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ :  $^6\text{Li}$  NMR Reveals the Main  $\text{Li}^+$  Diffusion Pathway and Proposes a Refined Lithiation Mechanism. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 11372–11381.
- (54) Schmidt, W.; Bottke, P.; Sternad, M.; Gollob, P.; Hennige, V.; Wilkening, M. Small Change—Great Effect: Steep Increase of Li Ion Dynamics in  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  at the Early Stages of Chemical Li Insertion. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 1740–1750.
- (55) Schmidt, W.; Wilkening, M. Diffusion-induced  $^7\text{Li}$  NMR spin-lattice relaxation of fully lithiated, mixed-conducting  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . *Solid State Ion.* **2016**, *287*, 77–82.
- (56) Wilkening, M.; Iwaniak, W.; Heine, J.; Epp, V.; Kleinert, A.; Behrens, M.; Nuspl, G.; Bensch, W.; Heitjans, P. Microscopic Li self-diffusion parameters in the lithiated anode material  $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) measured by  $^7\text{Li}$  solid state NMR. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 6199–6202.
- (57) Funke, K. Debye–Hückel-type relaxation processes in solid ionic conductors: The model. *Solid State Ion.* **1986**, *18-19*, 183–190.
- (58) Funke, K. Jump relaxation in solid ionic conductors. *Solid State Ion.* **1988**, *28-30*, 100–107.
- (59) van der Ven, A.; Ceder, G.; Asta, M.; Tepesch, P. D. First-principles theory of ionic diffusion with nondilute carriers. *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 184307.
- (60) van der Ven, A.; Bhattacharya, J.; Belak, A. A. Understanding Li diffusion in Li-intercalation compounds. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1216–1225.
- (61) Kizilyalli, M.; Corish, J.; Metselaar, R. Definitions of Terms for Diffusion in the Solid State. *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 1307–1325.
- (62) Einstein, A. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. *Ann. Phys.* **1905**, *322*, 549–560.
- (63) Smoluchowski, M. von. Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen. *Ann. Phys.* **1906**, *326*, 756–780.
- (64) Smoluchowski, M. von. Experimentell nachweisbare, der üblichen Thermodynamik widersprechende Molekularphänomene. *Phys. Zeitschrift*, **1912**, 1069–1080.
- (65) Weppner, W.; Huggins, R. A. Determination of the Kinetic Parameters of Mixed-Conducting Electrodes and Application to the System  $\text{Li}_3\text{Sb}$ . *J. Electrochem. Soc.* **1977**, *124*, 1569–1578.
- (66) Gomer, R. Diffusion of adsorbates on metal surfaces. *Rep. Prog. Phys.* **1990**, *53*, 917–1002.
- (67) Ji, S.; Zhang, J.; Wang, W.; Huang, Y.; Feng, Z.; Zhang, Z.; Tang, Z. Preparation and effects of Mg-doping on the electrochemical properties of spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  as anode material for lithium ion battery. *Mater. Chem. Phys.* **2010**, *123*, 510–515.

- (68) Xia, Q.; Xu, A.; Du, L.; Yan, Y.; Wu, S. High-rate, long-term performance of LTO-pillared silicon/carbon composites for lithium-ion batteries anode under high temperature. *J. Alloys Compd.* **2019**, *800*, 50–57.
- (69) Zhang, F.; Yi, F.; Meng, T.; Gao, A.; Shu, D.; Chen, H.; Cheng, H.; Zhou, X. In Situ Supramolecular Self-Assembly Assisted Synthesis of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Carbon-Reduced Graphene Oxide Microspheres for Lithium-Ion Batteries. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, *7*, 916–924.
- (70) Zhu, Y.-R.; Yin, L.-C.; Yi, T.-F.; Liu, H.; Xie, Y.; Zhu, R.-S. Electrochemical performance and lithium-ion intercalation kinetics of submicron-sized  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode material. *J. Alloys Compd.* **2013**, *547*, 107–112.
- (71) Yi, T.-F.; Liu, H.; Zhu, Y.-R.; Jiang, L.-J.; Xie, Y.; Zhu, R.-S. Improving the high rate performance of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  through divalent zinc substitution. *J. Power Sources* **2012**, *215*, 258–265.
- (72) Mo, L.; Zheng, H. Solid coated  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO) using polyaniline (PANI) as anode materials for improving thermal safety for lithium ion battery. *Energy Rep.* **2020**, *6*, 2913–2918.
- (73) L. Kavan and J. Procházka, Timothy M. Spitler, M. Kalbáč, M. Zúkalová, T. Drezen, M. Graetzel. Li Insertion into  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (Spinel) Charge Capability vs. Particle Size in Thin-Film Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, 1000–1007.
- (74) Sun, Y.-K.; Jung, D.-J.; Lee, Y. S.; Nahm, K. S. Synthesis and electrochemical characterization of spinel  $\text{Li}[\text{Li}_{(1-x)/3}\text{Cr}_x\text{Ti}_{(5-2x)/3}]\text{O}_4$  anode materials. *J. Power Sources* **2004**, *125*, 242–245.
- (75) Chauque, S.; Oliva, F. Y.; Visintin, A.; Barraco, D.; Leiva, E.; Cámara, O. R. Lithium titanate as anode material for lithium ion batteries: Synthesis, post-treatment and its electrochemical response. *J. Electroanal. Chem.* **2017**, *799*, 142–155.
- (76) Takai, S., Kamata, M., Fujine, S., Yoneda, K., Kanda, K., Esaka, T. Diffusion coefficient measurement of lithium ion in sintered  $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$  by means of neutron radiography. *Solid State Ion.* **1999**, *123*, 165–172.
- (77) Wilkening, M.; Heitjans, P. From micro to macro: access to long-range  $\text{Li}^+$  diffusion parameters in solids via microscopic  $^6, ^7\text{Li}$  spin-alignment echo NMR spectroscopy. *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 53–65.

Die Leistung einer LIB/SSB wird maßgeblich durch den ionischen Transport von Lithium-Ionen durch die Anode, die Kathode, den (Festkörper)-Elektrolyten sowie durch deren Grenzflächen beeinflusst. Dabei ist die relativ langsame Kinetik in Festkörpern ein entscheidender Nachteil von SSBs,<sup>[7]</sup> welche durch entsprechende Modifizierungen des jeweiligen (Festkörper)-Materialsystems angepasst werden kann. Hierfür ist ein fundiertes Verständnis der ablaufenden Transportmechanismen und -eigenschaften auf atomarer Ebene von entscheidender Bedeutung. Dafür wurden im Rahmen dieser Arbeit quantenchemische Rechnungen auf DFT-Niveau am Beispiel des Festkörperelektrolyten LIPON und des Anoden-Materials LTO durchgeführt. Im Fokus stand die Modellierung der Transporteigenschaften von Li-Leerstellen (und Li-Zwischengitter-Ionen) auf atomarer Ebene in Bezug auf die Einflüsse I) der XC-Funktioanle in LIPON, II) der  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ -Struktureinheiten in LIPON sowie III) der Diffusionspfade und Wyckoff-Positionen in Lithium-armen LTO. In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass durch die Modellierung von thermodynamischen und kinetischen Eigenschaften der Li-Ionen Transport in (amorphem) LIPON und Lithium-armen LTO detailliert beschrieben und beeinflusst werden kann.

In diesem Kontext wurde am Beispiel der Li-Leerstellen Bildung und Diffusion in LIPON der Einfluss der Wahl des XC-Funktionalen innerhalb des DFT-Ansatzes auf die gewonnenen (Energie)-Ergebnisse bestimmt. Zur Beschreibung dieser Einflüsse wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Methode entwickelt, mit welcher die Schwankungsbreite der berechneten Energiewerte bestimmt wird, die als Unsicherheit  $\tilde{U}$  bezeichnet wird. Diese Methode beruht auf einem relativen Vergleich der verschiedenen XC-Funktionalen untereinander und ein gewichteter Mittelwert  $E_{\text{WAV}}$  fungiert als Referenzgröße, wodurch diese Methode auch auf ausgedehnte („pseudo-kristalline“) Systeme wie LIPON angewendet werden kann. Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellte Methode stellt eine Diskussionsgrundlage für die Abkehr von absoluten Energiewerten dar hin zur Angabe von Ober- und Untergrenze der Energiewerte, die mit den XC-Funktionalen einhergeht. Für (amorphes) LIPON wird anhand von drei verschiedenen Modellsystemen gezeigt, dass die maximale Unsicherheit  $\tilde{U}$  für die Bildung von Li-Leerstellen 157 meV und für deren Diffusion 19 meV beträgt. Angewendet werden kann  $\tilde{U}_{\text{max}}$  z.B. auf die Bildungsenergie der 6g Position in 0D-LIPON, die dann gegeben ist als  $E_{\text{form,vac}} = 2,272 \pm 0,157$  eV. Zusätzlich wurde für LIPON gezeigt, dass die unterschiedliche Verknüpfung der  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ -Struktureinheiten in den drei verwendeten LIPON-Modellsystemen die Bildung und den Transport von (ungeladenen und geladenen) Li-Leerstellen und Li-Zwischengitter-Ionen beeinflussen. Hierbei kann für die Bildung und den Transport von Li-Leerstellen und Li-Zwischengitter-Ionen gezeigt werden, dass nahezu unabhängig von deren Ladungszustand die einzelnen  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ -Struktureinheiten einen Einfluss haben. Einerseits findet die Bildung von Li-Leerstellen und Li-Zwischengitter bevorzugt über den Frenkel-Paar-Mechanismus in Anwesenheit von isolierten  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ -Tetraedern statt. Andererseits werden die Diffusionsbarrieren  $\Delta E$  des Li-Leerstellen Transport minimal von den unterschiedlichen  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ -Struktureinheiten beeinflusst, wohingegen beim Li-Zwischengitter-Ionen Transport  $\Delta E$  mit zunehmender Vernetzung der  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ -Struktureinheiten (Tetraeder,



über Ketten hin zu Ebenen) abnimmt. Auf Grundlage der berechneten Transporteigenschaften wie  $E_A$ ,  $D(T)$  und  $\sigma(T)$  kann gezeigt werden, dass in Systemen mit überwiegend isolierten  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ -Struktureinheiten oder (periodisch) 1-dimensional verknüpften Ketten die Li-Leerstellen Diffusion und für (periodische) 2- oder 3-dimensionale Verknüpfungen die Li-Zwischengitter-Ionen Diffusion dominiert. Dies bietet eine Erklärung für die Zunahme der ionischen Leitfähigkeit mit steigendem amorphen Charakter des LIPON Systems. Der Li-Leerstellen Transport in Lithium-armen LTO wurde mit Hilfe von FPMD-Simulationen untersucht. Hierfür wurde im Rahmen dieser Arbeit zunächst eine Methode entwickelt, um die Bewegung mehrerer Li-Leerstellen während FPMD-Simulationen zu verfolgen. Für den Li-Leerstellen Transport konnte eindeutig gezeigt werden, dass dieser überwiegend über den  $8a_{\text{Start}} \rightleftharpoons 16c \rightleftharpoons 8a_{\text{Ende}}$  Diffusionspfad abläuft, wobei abhängig von der Lebenszeit  $t_{16c}$  des  $16c$  Zustandes ein vollständiger Diffusionsschritt oder ein Rückdiffusionsschritt ( $8a_{\text{Start}} \rightleftharpoons 16c \rightleftharpoons 8a_{\text{Start}}$ ) stattfindet. Außerdem wurde die  $16d$  Wyckoff-Position als Li-Leerstellen „Fallenzustand“ bestätigt wie von Ziebarth *et al.* vermutet.<sup>[35]</sup> Ferner hat der  $8a \rightleftharpoons 48f \rightleftharpoons 16c \rightleftharpoons 16d$  Diffusionspfad nur einen geringen Einfluss auf den Li-Leerstellen Transport. Zur Einordnung der bestimmten Transporteigenschaften vor allem  $E_A$  und  $D(T)$  wurden eine Vielzahl von quantenchemischen und experimentellen Studien gesichtet, wobei aufgezeigt werden konnte, dass oftmals nicht eindeutig zwischen chemischer und Selbst-Diffusion unterschieden wird. Dies erschwert einen Vergleich zwischen theoretischen und experimentellen Studien und kann nur dann gelingen, wenn wie im Rahmen dieser Arbeit eindeutig zwischen chemischer und Selbst-Diffusion unterschieden wird.

Die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse leisten einen Beitrag zum detaillierten Verständnis der Transporteigenschaften in LIPON und LTO und dienen damit als Grundlage zur Weiterentwicklung von effizienteren SSBs. Ferner zeigen die Studien allesamt, dass ein detailliertes Verständnis der Transporteigenschaften von Li-Ionen auf atomarer Ebene erhalten wird, wenn diese anhand von unterschiedlichen Einflüssen wie XC-Funktionale, Struktureinheiten oder Wyckoff-Positionen und Diffusionspfaden betrachtet werden. Es ist davon auszugehen, dass die vorgestellte Betrachtungsweise von Transporteigenschaften in ähnlicher Form auf beliebige Materialsysteme Anwendung finden könnte.

Ausblickend könnte die Berechnung der Unsicherheit  $\tilde{U}$  auf weitere Festkörperelektrolyte oder ähnliche Systeme übertragen werden. Dies kann als Diskussionsgrundlage für die Darstellung von Energiewerten mit ihren Schwankungsbreiten dienen sowie bei der Auswahl geeigneter XC-Funktionale. Aufbauend auf dieser Arbeit und für ein weiterführendes Verständnis des Li-Ionen Transportes in LIPON und LTO wären FPMD-Simulationen zur Beschreibung von Diffusionsprozessen zielführend. Für LIPON könnte die Li-Leerstellen und Li-Zwischengitter-Ionen Diffusion in Bezug auf die  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ -Struktureinheiten weiter voran getrieben werden, da im Rahmen dieser Arbeit die Grenzen der NEB/cNEB-Methode in Bezug auf die Modellierung von Diffusionspfaden in (amorphen) LIPON Systemen erreicht wurde. Andererseits wäre für LTO analog zum Li-Leerstellen Transportes eine Analyse des Li-Zwischengitter-Ionen Transportes aufschlussreich. Damit wäre ein direkter Vergleich zwischen Li-Leerstellen und Li-Zwischengitter-Ionen (analog zu dem Vorgehen in LIPON) möglich, wodurch gegebenenfalls neue Erkenntnisse über den Li-Ionen Transport in Lithium-armen LTO erhalten werden könnten.

- [1] F. Rubik, R. Müller, R. Harnisch, B. Holzhauer, M Schipperges, S. Geiger, *Umweltbewusstsein in Deutschland 2018: Ergebnisse einer repräsentativen Bevölkerungsumfrage*, Umweltbundesamt; Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Berlin, **2019**.
- [2] J. Tollefson, COVID curbed carbon emissions in 2020 - but not by much, *Nature* **589**, 343 (2021).
- [3] Internetauftritt des *Umweltprogramm der Vereinten Nationen*, <https://www.unep.org/news-and-stories/press-release/cut-global-emissions-76-percent-every-year-next-decade-meet-15degc>, zuletzt aufgerufen am 14.11.2021.
- [4] M. Lenzen, Y.-S. Sun, F. Faturay , Y.-P. Ting, A. Geschke, A. Malik, The carbon footprint of global tourism, *Nat. Clim. Change* **8(6)**, 522-528 (2018).
- [5] Europäische Kommission, *Mitteilung der Kommission an das Europäische Parlament, den Europäischen Rat, den Europäischen Wirtschafts- und Sozialausschuss und den Ausschuss der Regionen: Der europäische Grüne Deal*, COM/2019/640 final, Brüssel, **2019**.
- [6] Y.-K. Sun, Promising All-Solid-State Batteries for Future Electric Vehicles, *ACS Energy Lett.* **5(10)**, 3221-3223 (2020).
- [7] J. Janek, W. G. Zeier, A solid future for battery development, *Nat. Energy* **1(9)**, 16141 (2016).
- [8] G. E. Blomgren, The Development and Future of Lithium Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* **164(1)**, A5019-A5025 (2017).
- [9] T. Placke, R. Kloepsch, S. Dühnen, M. Winter, Lithium ion, lithium metal, and alternative rechargeable battery technologies: the odyssey for high energy density, *J. Solid State Electrochem.* **21(7)**, 1939-1964 (2017).
- [10] J. M. Tarascon, The Li-Ion Battery: 25 Years of Exciting and Enriching Experiences, *Interface Magazine* **25(3)**, 79-83 (2016).
- [11] J. B. Goodenough, K.-S. Park, The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective, *J. Am. Chem. Soc.* **135(4)**, 1167-1176 (2013).
- [12] P. Adelhelm, J. Janek, *Zukunftstechnologien* in Handbuch Lithium-Ionen-Batterien, R. Korthauer (Hrsg.), Springer Vieweg, Berlin, Heidelberg, **2013**.
- [13] A. L. Robinson, J. Janek, Solid-state batteries enter EV fray, *J. MRS Bull.* **39(12)**, 1046-1047 (2014).
- [14] D. Santhanagopalan, D. Qian, T. McGilvray, Z. Wang, F. Wang, F. Camino, J. Graetz, N. Dudney, Y. S. Meng, Interface Limited Lithium Transport in Solid-State Batteries, *J. Phys. Chem. Lett.* **5(2)**, 298-303 (2014).
- [15] F. Jiang, P. Peng, Elucidating the Performance Limitations of Lithium-ion Batteries due to Species and Charge Transport through Five Characteristic Parameters, *Sci. Rep.* **6(1)**, 32639 (2016).

- [16] N. Kaiser, S. Spannenberger, M. Schmitt, M. Cronau, Y. Kato, B. Roling, Ion transport limitations in all-solid-state lithium battery electrodes containing a sulfide-based electrolyte, *J. Power Sources* **396**, 175-181 (2018).
- [17] Y. Kato, K. Kawamoto, R. Kanno, M. Hirayama, Discharge Performance of All-Solid-State Battery Using a Lithium Superionic Conductor  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ , *Electrochemistry* **80(10)**, 749-751 (2012).
- [18] Y. Kato, S. Hori, T. Saito, K. Suzuki, M. Hirayama, A. Mitsui, M. Yonemura, H. Iba, R. Kanno, High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors, *Nat. Energy* **1(4)**, 16030 (2016).
- [19] N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A. Mitsui, A lithium superionic conductor, *Nat. Mater.* **10(9)**, 682-686 (2011).
- [20] K. Takada, Progress in solid electrolytes toward realizing solid-state lithium batteries, *J. Power Sources* **394**, 74-85 (2018).
- [21] M. Beidaghi, Y. Gogotsi, Capacitive energy storage in micro-scale devices: recent advances in design and fabrication of micro-supercapacitors, *Energy Environ. Sci.* **7(3)**, 867-884 (2014).
- [22] Y. Wang, B. Liu, Q. Li, S. Cartmell, S. Ferrara, Z. D. Deng, J. Xiao, Lithium and lithium ion batteries for applications in microelectronic devices: A review, *J. Power Sources* **286**, 330-345 (2015).
- [23] T. Kobayashi, Y. Imade, D. Shishihara, K. Homma, M. Nagao, R. Watanabe, T. Yokoi, A. Yamada, R. Kanno, T. Tatsumi, All solid-state battery with sulfur electrode and thio-LISICON electrolyte, *J. Power Sources* **182(2)**, 621-625 (2008).
- [24] V. Thangadurai, D. Pinzaru, S. Narayanan, A. K. Baral, Fast Solid-State Li Ion Conducting Garnet-Type Structure Metal Oxides for Energy Storage, *J. Phys. Chem. Lett.* **6(2)**, 292-299 (2015).
- [25] T. Famprakis, P. Canepa, J. A. Dawson, M. S. Islam, C. Masquelier, Fundamentals of inorganic solid-state electrolytes for batteries, *Nat. Mater.* **18(12)**, 1278-1291 (2019).
- [26] S. Sicolo, K. Albe, First-principles calculations on structure and properties of amorphous  $\text{Li}_5\text{P}_4\text{O}_8\text{N}_3$ (LiPON), *J. Power Sources* **331**, 382-390 (2016).
- [27] K. Senevirathne, C. S. Day, M. D. Gross, A. Lachgar, N. A. W. Holzwarth, A new crystalline LiPON electrolyte: Synthesis, properties, and electronic structure, *Solid State Ion.* **233**, 95-101 (2013).
- [28] A. Al-Qawasmeh und N. A. W. Holzwarth,  $\text{Li}_{14}\text{P}_2\text{O}_3\text{N}_6$  and  $\text{Li}_7\text{PN}_4$ : Computational study of two nitrogen rich crystalline LiPON electrolyte materials *J. Power Sources* **364**, 410-419 (2017).
- [29] S. Sicolo, M. Fingerle, R. Hausbrand, K. Albe, Interfacial instability of amorphous LiPON against lithium: A combined density functional theory and spectroscopic study, *J. Power Sources* **354**, 124-133 (2017).
- [30] V. Lacivita, N. Artrith, G. Ceder, Structural and compositional factors that control the Li-ion conductivity in LiPON electrolytes, *Chem. Mater.* **30(2)**, 7070-7090 (2018).

- [31] V. Lacivita, A. S. Westover, A. Kercher, N. D. Phillip, G. Yang, G. Veith, G. Ceder, N. J. Dudney, Resolving the Amorphous Structure of Lithium Phosphorus Oxynitride (LiPON), *J. Am. Chem. Soc.* **140(35)**, 11029-11038 (2018).
- [32] L. Le Van-Jodin, F. Ducroquet, F. Sabary, I. Chevalier, Dielectric properties, conductivity and Li<sup>+</sup> ion motion in LiPON thin films, *Solid State Ion.* **253**, 151-156 (2013).
- [33] L. Le Van-Jodin, A. Claudel, C. Secouard, F. Sabary, J.-P. Barnes, S. Martin, Role of the chemical composition and structure on the electrical properties of a solid state electrolyte: Case of a highly conductive LiPON, *Electrochim. Acta* **259**, 742-751 (2018).
- [34] S. Randau, D. A. Weber, O. Kötz, R. Koerver, P. Braun, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, T. Adermann, J. Kulisch, W. G. Zeier, F. H. Richter, J. Janek, Benchmarking the performance of all-solid-state lithium batteries, *Nat. Energy* **5(3)**, 1-12 (2020).
- [35] B. Ziebarth, M. Klinsmann, T. Eckl, E. Elsässer, Lithium diffusion in the spinel phase Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> and in the rocksalt phase Li<sub>7</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> of lithium titanate from first principles, *Phys. Rev. B* **89(17)**, 174301 (2014).
- [36] S. Zahn, J. Janek, D. Mollenhauer, A Simple Ansatz to Predict the Structure of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, *J. Electrochem. Soc.* **164(2)**, A221-A225 (2017).
- [37] H. H. Heenen, C. Scheurer, K. Reuter, Implications of Occupational Disorder on Ion Mobility in Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Battery Materials, *Nano Lett.* **17(6)** 3884-3888 (2017).
- [38] Y. C. Chen, C. Y. Ouyang, L. J. Song, Z. L. Sun, Lithium ion diffusion in Li<sub>4+x</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>: From *ab initio* studies Author links open overlay panel, *Electrochim. Acta* **56(17)**, 6084-6088 (2011).
- [39] J. Bhattacharya, A. Van der Ven, Phase stability and nondilute Li diffusion in spinel Li<sub>1+x</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, *Phys. Rev. B* **81(10)**, 104304 (2010).
- [40] J. B. Bates, N. J. Dudney, G. R. Gruzalski, R. A. Zuhr, A. Choudhury, C. F. Luck, J. D. Robertson, Electrical properties of amorphous lithium electrolyte thin films, *Solid State Ion.* **53-56**, 647-654 (1992).
- [41] S. Jacke, J. Song, L. Dimesso, J. Brötz, D. Becker, W. Jaegermann, Temperature dependent phosphorous oxynitride growth for all-solid-state batteries, *J. Power Sources* **196(16)**, 6911-6914 (2011).
- [42] F. Muñoz, Comments on the structure of LiPON thin-film solid electrolytes, *J. Power Sources* **198**, 432-433 (2012).
- [43] F. Muñoz, Structural study of phosphorus oxynitride glasses LiNaPbPON by nuclear magnetic resonance and X-ray photoelectron spectroscopy, *J. Non-Cryst. Solids* **324(1-2)**, 142-149 (2003).
- [44] F. Muñoz, A. Durán, L. Pascual, L. Montagne, B. Revel, A. C. M. Rodrigues, Increased electrical conductivity of LiPON glasses produced by ammonolysis, *Solid State Ion.* **179(15-16)**, 574-579 (2008).
- [45] M. Fingerle, R. Buchheit, S. Siculo, K. Albe, R. Hausbrand, Reaction and Space Charge Layer Formation at the LiCoO<sub>2</sub>-LiPON Interface: Insights on Defect Formation and Ion Energy Level Alignment by a Combined Surface Science-Simulation Approach, *Chem. Mater.* **29(18)**, 7675-7685 (2017).

- [46] Y. A. Du, N. A. W. Holzwarth, First-principles study of LiPON and related solid electrolytes, *Phys. Rev. B* **81(18)**, 184106 (2010).
- [47] G. Henkeman, B. P. Uberuaga, H. Jónsson, A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths, *J. Chem. Phys.* **113(22)**, 9901-9904 (2000).
- [48] G. Henkelman, H. Jónsson, Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points, *J. Chem. Phys.* **113(22)**, 9978-9985 (2000).
- [49] D. Sheppard, R. Terrell, G. Henkelman, Optimization methods for finding minimum energy paths, *J. Chem. Phys.* **128(13)**, 134106 (2008).
- [50] M. Wilkening, R. Amade, W. Iwaniak, P. Heitjans, Ultraslow Li diffusion in spinel-type structured  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  - a comparison of results from solid state NMR and impedance spectroscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9(10)**, 1239-1246 (2007).
- [51] H. Hain, M. Scheuermann, R. Heinzmann, L. Wünsche, H. Hahn, S. Indris, Study of local structure and Li dynamics in  $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 5$ ) using  $^6\text{Li}$  and  $^7\text{Li}$  NMR spectroscopy, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **42**, 9-16 (2012).
- [52] M. Wagemaker, E. R. H. van Eck, A. P. M. Kentgens, F. M. Mulder, Li-ion diffusion in the equilibrium nanomorphology of spinel  $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , *J. Phys. Chem. B* **113(1)**, 224-230 (2009).
- [53] K.-C. Möller, *Übersicht über die Speichersysteme/Batteriesysteme* in Handbuch Lithium-Ionen-Batterien, R. Korthauer (Hrsg.), Springer Vieweg, Berlin, Heidelberg, **2013**.
- [54] S. Leuthner, *Übersicht zu Lithium-Ionen-Batterien* in Handbuch Lithium-Ionen-Batterien, R. Korthauer (Hrsg.), Springer Vieweg, Berlin, Heidelberg, **2013**.
- [55] A. Yoshino, The Birth of the Lithium-Ion Battery, *Angew. Chemie Int. Ed.* **51(24)**, 5798-5800 (2012).
- [56] M. V. Reddy, A. Mauger, C. Julien, A. Paoletta, K. Zaghbi, Brief History of Early Lithium-Battery Development, *Materials* **13(8)**, 1884 (2020).
- [57] W. F. Meyers, J. W. Simmons, *Electric current-producing cell with anhydrous organic liquid electrolyte*, United States Patent, US3423242A, **1969**.
- [58] C. Julien, A. Mauger, A. Vijn, and K. Zaghbi, *Lithium Batteries: Science and Technology*, Springer, Cham, Heidelberg, New York, Dordrecht, London, **2015**.
- [59] R. Yazami, Surface Chemistry and Lithium Storage Capability of the Graphite-Lithium, *Electrode. Electrochim. Acta* **45(1-2)**, 87-97 (1999).
- [60] C. Hartnig, M. Schmidt, *Elektrolyte und Leitsalze* in Handbuch Lithium-Ionen-Batterien, R. Korthauer (Hrsg.), Springer Vieweg, Berlin, Heidelberg, **2013**.
- [61] The Nobel Prize in Chemistry 2019, NobelPrize.org, *Nobel Media AB*, **2021**.
- [62] K. Vuorilehto, *Materialien und Funktion* in Handbuch Lithium-Ionen-Batterien, R. Korthauer (Hrsg.), Springer Vieweg, Berlin, Heidelberg, **2013**.
- [63] Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung (Fraunhofer Institute for Systems and Innovation Research ISI), *Technology roadmap energy storage for electric mobility 2030*, Fraunhofer Institute for Systems and Innovation Research ISI, Karlsruhe, **2013**.

- [64] A. Eftekhari, On the Theoretical Capacity/Energy of Lithium Batteries and Their Counterparts, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **7(4)**, 3684-3687 (2019).
- [65] D. Lin, Y. Liu, Y. Cui, Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries, *Nat. Nanotechnol* **12(3)**, 194-206 (2017).
- [66] Z. Gao, H. Sun, L. Fu, F. Ye, Y. Zhang, W. Luo, Y. Huang, Promises, Challenges, and Recent Progress of Inorganic Solid-State Electrolytes for All-Solid-State Lithium Batteries, *Adv. Mater.* **30(17)**, 1705702 (2018).
- [67] N. Kheirabadi, A. Shafiekhani, Graphene/Li-ion battery, *J. Appl. Phys.* **112(12)**, 124323 (2012).
- [68] Y. Zhu, X. He, Y. Mo, Origin of Outstanding Stability in the Lithium Solid Electrolyte-Materials: Insights from Thermodynamic Analyses Based on First-Principles Calculations, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7(42)**, 23685-23693 (2015).
- [69] J. B. Goodenough, Y. Kim, Challenges for Rechargeable Li Batteries, *Chem. Mater.* **22(3)**, 587-603 (2010).
- [70] G. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim, G. E. Scuseria, *Computing technologie, theories, and algorithmus. The making of 40 years and more of theoretical and computational chemistry* in Theory and Applications of Computational Chemistry: The First Forty Years, G. E. Dykstra (Hrsg.), G. Frenking (Hrsg.), K. S. Kim (Hrsg.), G. E. Scuseria (Hrsg.), Elsevier, Amsterdam, Boston, **2005**.
- [71] E. G. Lewars, *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*, 3. Auflage, Springer, Cham, **2016**.
- [72] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 3. Auflage, Wiley, Chichester, **2017**.
- [73] D. C. Young, *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*, Wiley, New York, **2001**.
- [74] N. Marzari, *Chapter 1. Electronic Scale: Understand, Predict and Design* in Handbook of Materials Modeling, S. Yip (Hrsg.), Springer, Dordrecht, **2005**.
- [75] J. Meng, G. Luo, M. Ricco, M. Swierczynski, D.-I. Stroe, R. Teodorescu, Overview of Lithium-Ion Battery Modeling Methods for State-of-Charge Estimation in Electrical Vehicles, *Appl. Sci.* **8(5)**, 659 (2018).
- [76] S. Hunklinger, *Festkörperphysik*, 5. Auflage, De Gruyter, Berlin, **2018**.
- [77] L. Bergmann, C. Schaefer, R. Kassing (Hrsg.), *Lehrbuch der Experimentalphysik 6.: Festkörper*, 2. Auflage, De Gruyter, Berlin, **2005**.
- [78] S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt, M. P. Vecchi, Optimization by Simulated Annealing, *Science*, **220(4598)** 671-680 (1983).
- [79] W. D. Luedtke, U. Landman, Preparation and melting of amorphous silicon by molecular-dynamics simulations, *Phys. Rev. B* **37(9)**, 4656-4663 (1988).
- [80] J. Li, W. Lai, Structure and ionic conduction study on  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  and LiPON (Lithium phosphorous oxynitride) with the Density-Functional Tight-Binding (DFTB) method, *Solid State Ion.* **351** 115329 (2019).
- [81] R. A. Mata, M. A. Suhm, Benchmarking Quantum Chemical Methods: Are We Heading in the Right Direction? *Angew. Chem. Int. Ed.* **56(37)**, 11011-11018 (2017).



- [82] R. J. Bartlett, M. Musiał, Coupled-cluster theory in quantum chemistry, *Rev. Mod. Phys.* **79**(1), 291-352 (2007).
- [83] J. Řezáč, P. Hobaza, Describing Noncovalent Interactions beyond the Common Approximations: How Accurate Is the "Gold Standard," CCSD(T) at the Complete Basis Set Limit?, *J. Chem. Theory Comput.* **9**(5), 2151-2155 (2013).
- [84] M. Kodrycka, K. Patkowski, Platinum, gold, and silver standards of intermolecular interaction energy calculations, *J. Chem. Phys.* **151**(7), 70901 (2019).
- [85] L. Goerigk, S. Grimme, A General Database for Main Group Thermochemistry, Kinetics, and Noncovalent Interactions - Assessment of Common and Reparameterized (meta-)GGA Density Functionals, *J. Chem. Theory Comput.* **6**(1), 107-126 (2010).
- [86] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, J. A. Pople, Assessment of Gaussian-2 and density functional theories for the computation of enthalpies of formation, *J. Chem. Phys.* **106**(3), 1063-1079 (1997).
- [87] J. B. Bates, N. J. Dudney, G. R. Gruzalski, C. F. Luck, *Thin film battery and method for making same*, United States Patent, US5338625A, **1994**.
- [88] J. B. Bates, N. J. Dudney, G. R. Gruzalski, R. A. Zuhr, A. Choudhury, C. F. Luck, J. D. Robertson, Fabrication and characterization of amorphous lithium electrolyte thin films and rechargeable thin-film batteries, *J. Power Sources* **43**(1-3), 103-110 (1993).
- [89] J. B. Bates, N. J. Dudney, C. F. Luck, B. C. Sales, R. A. Zuhr, J. D. Robertson, Deposition and Characterization of  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  Thin Films, *J. Am. Ceram. Soc.* **76**(4), 929-943 (1993).
- [90] J. B. Bates, G. R. Gruzalski, N. J. Dudney, C. F. Luck, X. H. Yu, Rechargeable thin-film lithium batteries *Solid State Ion.* **70-71**, 619-628 (1994).
- [91] J. B. Bates, N. J. Dudney, D. C. Lubben, G. R. Gruzalski, B. S. Kwak, X. H. Yu, R. A. Zuhr, Thin-film rechargeable lithium batteries, *J. Power Sources* **54**(1), 58-62 (1995).
- [92] B. Wang, B. S. Kwak, B. C. Sales, J. B. Bates, Ionic conductivities and structure of lithium phosphorus oxynitride glasses, *J. Non-Cryst. Solids* **183**(3), 297-306 (1995).
- [93] B. Wang, B. C. Chakoumakos, B. C. Sales, B. S. Kwak, J. B. Bates, Synthesis, Crystal Structure, and Ionic Conductivity of a Polycrystalline Lithium Phosphorus Oxynitride with the  $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$  Structure, *J. Solid State Chem.* **115**(2), 313-323 (1995).
- [94] X. Yu, J. B. Bates, G. E. Jellison, F. X. Hart, A Stable Thin-Film Lithium Electrolyte: Lithium Phosphorus Oxynitride, *J. Electrochem. Soc.* **144**(2), 524-532 (1997).
- [95] J. B. Bates, N. J. Dudney, B. Neudecker, A. Ueda, C. D. Evans, Thin-film lithium and lithium-ion batteries, *Solid State Ion.* **135**(1-4) 33-45 (2000).
- [96] N. J. Dudney, Solid-state thin-film rechargeable batteries, *Mat. Sci. Eng. B* **116**(3), 245-249 (2005).
- [97] S. Jacke, J. Song, G. Cherkashinin, L. Dimesso, W. Jaegermann, Investigation of the solid-state electrolyte/cathode  $\text{LiPON/LiCoO}_2$  interface by photoelectron spectroscopy, *Ionics* **16**(9), 769-775 (2010).
- [98] S. Zhao, Z. Fu, Q. Qin, A solid-state electrolyte lithium phosphorus oxynitride film prepared by pulsed laser deposition, *Thin Solid Films* **415**(1-2), 108-113 (2002).

- [99] F. Vereda, R. B. Goldner, T. E. Haas, P. Zerigian, Rapidly Grown IBAD LiPON Films with High Li-Ion Conductivity and Electrochemical Stability, *Electrochem. Solid-State Lett.* **5(11)**, A239-A241 (2002).
- [100] W.-Y. Liu, Z.-W. Fu, C.-L. Li, Q.-Z. Qin, Lithium Phosphorus Oxynitride Thin Film Fabricated by a Nitrogen Plasma-Assisted Deposition of E-beam Reaction Evaporation, *Electrochem. Solid-State Lett.* **7(9)**, J36-J40 (2004).
- [101] N. J. Dudney, Thin Film Micro-Batteries, *Electrochem. Soc. Interface* **17(3)**, 44-48 (2008).
- [102] N. J. Dudney, Addition of a thin-film inorganic solid electrolyte (Lipon) as a protective film in lithium batteries with a liquid electrolyte, *J. Power Sources* **89(2)**, 176-179 (2000).
- [103] A. Schwöbel, R. Hausbrand, W. Jagermann, Interface reactions between LiPON and lithium studied by in-situ X-ray photoemission, *Solid State Ion.* **273**, 51-54 (2015).
- [104] R. Marchand, Nitrogen-containing phosphate glasses, *J. Non-Cryst. Solids* **56(1-3)**, 173-178 (1983).
- [105] M. R. Reidmeyer, M. Rajaram, D. E. Day, Preparation of phosphorus oxynitride glasses, *J. Non-Cryst. Solids* **85(1-2)**, 186-203 (1986).
- [106] R. Marchand, D. Agliz, L. Boukbir, A. Quemerais, Characterization of nitrogen containing phosphate glasses by X-ray photoelectron spectroscopy, *J. Non-Cryst. Solids* **103(1)**, 35-44 (1988).
- [107] B. Carette, M. Ribes, J. L. Souquet, The effects of mixed anions in ionic conductive glasses, *Solid State Ion.* **9-10**, 735-737 (1983).
- [108] A. Magistris, G. Chiodelli, M. Duclot, Silver borophosphate glasses: Ion transport, thermal stability and electrochemical behaviour, *Solid State Ion.* **9-10**, 611-615 (1983).
- [109] M. Tatsumisago, K. Yoneda, N. Machida, T. Hinami, Ionic conductivity of rapidly quenched glasses with high concentration of lithium ions, *J. Non-Cryst. Solids* **95-96**, 857-864 (1987).
- [110] D. E. Day, Structural role of nitrogen in phosphate glasses, *J. Non-Cryst. Solids* **112(1-3)**, 7-14 (1989).
- [111] H. Unuma, S. Sakka, Electrical conductivity in Na-Si-O-N oxynitride glasses, *J. Mater. Sci. Lett.* **6(9)**, 996-998 (1987).
- [112] H. Unuma, K. Komori, S. Sakka, Electrical conductivity and chemical durability in alkali-silicate oxynitride glasses, *J. Non-Cryst. Solids* **95-96**, 913-920 (1987).
- [113] O. L. Anderson, D. A. Stuart, Calculation of Activation Energy of Ionic Conductivity in Silica Glasses by Classical Methods. *J. Am. Ceram. Soc.* **37(12)**, 573-580 (1954).
- [114] D. Baumann, W. Schnick,  $\text{Li}_{14}(\text{PON}_3)_2\text{O}$  - A Non-Condensed Oxonitridophosphate Oxide, *Eur. J. Inorg. Chem.* **4**, 617-621 (2015).
- [115] A. R. Oganov, C. W. Glass, Crystal structure prediction using ab initio evolutionary techniques: Principles and applications, *J. Chem. Phys.* **124(24)**, 244704 (2006).
- [116] A. R. Oganov, A. O. Lyakhov, M. Valle, How Evolutionary Crystal Structure Prediction Works-and Why, *Acc. Chem. Res.* **44(3)**, 227-237 (2011).
- [117] A. O. Lyakhov, A. R. Oganov, H. T. Stokes, Q. Zhu, New developments in evolutionary structure prediction algorithm USPEX, *Comput. Phys. Commun.* **184(4)**, 1172-1182 (2013).
- [118] R. J. D. Tilley, *Defects in Solids*, Wiley, Hoboken, **2008**.

- [119] A. S. Rudyi, M. E. Lebedev, A. A. Mironenko, L. A. Mazaletskii, V. V. Naumov, A. V. Novozhilova, I. S. Fedorov, A. S. Churilov, Study of the Relaxational Polarization Dynamics of the LiPON Solid Electrolyte, *Russ. Microelectron.* **49(5)**, 345-357 (2020).
- [120] J. D. LaCoste, A. Zakutayev, L. Fei, A Review on Lithium Phosphorus Oxynitride, *J. Phys. Chem. C* **125(7)**, 3651-3667 (2021).
- [121] K. Leung, A. J. Pearse, A. A. Talin, E. J. Fuller, G. W. Rubloff, N. A. Modine, Kinetics-Controlled Degradation Reactions at Crystalline LiPON/Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> and Crystalline LiPON/Li-Metal Interfaces, *ChemSusChem* **11(12)**, 1956-1969 (2018).
- [122] M. W. Swift, Y. Qi, First-Principles Prediction of Potentials and Space-Charge Layers in All-Solid-State Batteries, *Phys. Rev. Lett.* **122(16)**, 167701 (2019).
- [123] E. Ferg, R. J. Gummow, A. de Kock, M. M. Thackeray, Spinel Anodes for Lithium-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* **141(11)**, L147-L150 (1994).
- [124] T. Ohzuku, A. Ueda, N. Yamamoto, Y. Iwakoshi, Factor affecting the capacity retention of lithium-ion cells, *J. Power Sources* **54(1)**, 99-102 (1995).
- [125] K. Kanamura, T. Umegaki, H. Naito, Z. Takehara, T. Yao, Structural and electrochemical characteristics of Li<sub>4/3</sub>Ti<sub>5/3</sub>O<sub>4</sub> as an anode material for rechargeable lithium batteries, *J. Appl. Electrochem.* **31(1)**, 73-78 (2001).
- [126] S. Scharner, W. Weppner, P. Schmid-Beurmann, Evidence of Two-Phase Formation upon Lithium Insertion into the Li<sub>1.33</sub>Ti<sub>1.67</sub>O<sub>4</sub> Spinel, *J. Electrochem. Soc.* **146(3)**, 857-861 (1999).
- [127] K. Ariyoshi, R. Yamato, T. Ohzuku, Zero-strain insertion mechanism of Li[Li<sub>1/3</sub>Ti<sub>5/3</sub>]O<sub>4</sub> for advanced lithium-ion (shuttlecock) batteries, *Electrochim. Acta* **51(6)**, 1125-1129 (2005).
- [128] Z. Zhong, C. Ouyang, S. Shi, M. Lei, Ab initio studies on Li<sub>4+x</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> compounds as anode materials for lithium-ion batteries, *ChemPhysChem* **9(14)**, 2104-2108 (2008).
- [129] T.-F. Yi, S.-Y. Yang, X. Xie, Recent advances of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> as a promising next generation anode material for high power lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A* **3(11)**, 5750-5777 (2015).
- [130] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, G. Yushin, Li-ion battery materials: present and future, *Mater. Today* **18(5)**, 252-264 (2015).
- [131] G. Berckmans, M. Messagie, J. Smekens, N. Omar, L. Vanhaverbeke, J. Van Mierlo, *Energies* **10(9)**, 1314 (2017).
- [132] F. Zhang, F. Yi, T. Meng, A. Gao, D. Shu, H. Chen, H. Cheng, X. Zhou, In Situ Supramolecular Self-Assembly Assisted Synthesis of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-Carbon-Reduced Graphene Oxide Microspheres for Lithium-Ion Batteries, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **7(1)**, 916-924 (2019).
- [133] C. H. Chen, J. T. Vaughey, A. N. Jansen, D. W. Dees, A. J. Kahaian, T. Goacher, M. M. Thackeray, Studies of Mg-Substituted Li<sub>4-x</sub>Mg<sub>x</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Spinel Electrodes (0 ≤ x ≤ 1) for Lithium Batteries, *J. Electrochem. Soc.* **148(1)**, A102-A104 (2001).
- [134] P. P. Prosini, R. Mancini, L. Petrucci, V. Contini, P. Villano, Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> as anode in all-solid-state, plastic, lithium-ion batteries for low-power applications, *Solid State Ion.* **144(1-2)**, 185-192 (2001).
- [135] J. Wolfenstine, J. L. Allen, Electrical conductivity and charge compensation in Ta doped Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, *J. Power Sources* **180(1)**, 582-585 (2008).

- [136] V. Weber, T. Laino, A. Curioni, T. Eckl, C. Engel, J. Kasemchainan, N. Salingue, Computational Study of Lithium Titanate as a Possible Cathode Material for Solid-State Lithium-Sulfur Batteries, *J. Phys. Chem. C* **119**(18), 9681-9691 (2015).
- [137] S. Kerisit, K. M. Rosso, Z. Yang, J. Liu, Dynamics of Coupled Lithium/Electron Diffusion in TiO<sub>2</sub> Polymorphs, *J. Phys. Chem. C* **113**(49), 20998-21007 (2009).
- [138] C. Y. Ouyang, Z. Y. Zhong, M. S. Lei, *Ab initio* studies of structural and electronic properties of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> spinel, *Electrochem. commun.* **9**(5), 1107-1112 (2007).
- [139] P. Tsai, W. Hsu, and S. Lin, Atomistic Structure and Ab Initio Electrochemical Properties of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Defect Spinel for Li Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* **161**(3), A439-A444 (2014).
- [140] H. Mehrer, *Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*, Springer, Berlin, Heidelberg **2007**.
- [141] P. Shewmon, *Diffusion in Solids*, 2. Auflage, Springer, Cham, **2016**.
- [142] L. W. Barr, The Origin of Quantitative Diffusion Measurements in Solids. A Centenary View, *DDF* **143-147**, 3-10 (1997).
- [143] Z. Rong, D. Kitchaev, P. Canepa, W. Huang, G. Ceder, An efficient algorithm for finding the minimum energy path for cation migration in ionic materials, *J. Chem. Phys.* **145**(7), 074112 (2016).
- [144] D. Frenkel, B. Smit, *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*, 2. Auflage, Academic Press, San Diego, **2001**.
- [145] D. J. Earl, M. W. Deem, *Monte Carlo Simulations in Molecular Modeling of Proteins*, A. Kukol (Hrsg.), Humana Press, Totowa, **2008**.
- [146] S. Alavi, *Molecular Simulations: Fundamentals and Practice*, Wiley-VCH, Weinheim, **2020**.
- [147] A. F. Voter, *Introduction to the Kinetic Monte Carlo Method in Radiation Effects in Solids*, K. E. Sickafus (Hrsg.), E. A. Kotomin (Hrsg.), B. P. Uberuaga (Hrsg.) Springer, Dordrecht, **2007**.
- [148] R. Schneider, A. R. Sharma, A. Rai, *Introduction to Molecular Dynamics*, in Computational Many-Particle Physics, H. Fehske (Hrsg.), R. Schneider (Hrsg.), A. Weiße (Hrsg.), Springer, Berlin, Heidelberg, **2008**.
- [149] E. Schrödinger, Quantisierung als Eigenwertproblem, *Annalen der Physik* **384**(4), 734-756 (1926).
- [150] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, **2004**.
- [151] W. Nolting, *Grundkurs Theoretische Physik 5/1: Quantenmechanik - Grundlagen*, 8. Auflage, Springer, Berlin, Heidelberg, **2013**.
- [152] G. Czycholl, *Theoretische Festkörperphysik: Von den klassischen Modellen zur modernen Forschungsthemen*, 3. Auflage, Springer, Berlin, Heidelberg, **2008**.
- [153] R. Martin, *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*, Cambridge University Press, Cambridge, **2004**.
- [154] M. Born, R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln, *Annalen der Physik* **389**(20), 457-484 (1927).

- [155] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.* **136**, B864-B871 (1964).
- [156] V. Sahni, *Quantal Density Functional Theory*, 2. Auflage, Springer Berlin, Heidelberg, **2004**.
- [157] D. Püschner, *Quantitative Rechenverfahren der Theoretischen Chemie: Ein Einstieg in Hartree-Fock, Configuration Interaction und Dichtefunktionale*, Springer Spektrum, Wiesbaden, **2017**.
- [158] D. R. Hartree, The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part II. Some Results and Discussion, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **24(1)**, 111-132 (1928).
- [159] V. Levitin, *Interatomic Bonding in Solids: Fundamentals, Simulation, and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2014**.
- [160] W. Kohn, L. J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.* **140(4A)**, A1133-A1138 (1965).
- [161] J. P. Perdew, K. Schmidt, Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy, *AIP Conf. Proc.* **577**, 1 (2001).
- [162] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, J. Tao, V. N. Staroverov and G. E. Scuseria, G. I. Csonka, Prescription for the design and selection of density functional approximations: More constraint satisfaction with fewer fits, *J. Chem. Phys.* **123(6)**, 062201 (2005).
- [163] A. J. Cohen, P. Mori-Sánchez, W. Yang, Challenges for Density Functional Theory, *Chem. Rev.* **112(1)**, 289-320 (2012).
- [164] D. M. Ceperley, B. J. Alder, Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, *Phys. Rev. Lett.* **45(7)**, 566-569 (1980).
- [165] K. Burke, J. P. Perdew, M. Ernzerhof, Why the Generalized Gradient Approximation Works and How to Go Beyond It, *Int. J. Quantum Chem.* **61(2)**, 287-293 (1997).
- [166] J. P. Perdew, J.A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D, J. Singh, C. Fiolhais, Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, *Phys. Rev. B* **46(11)**, 6671-6687 (1992).
- [167] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* **77(18)**, 3865-3868 (1996).
- [168] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Erratum to Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* **78(7)**, 1396-1397 (1997).
- [169] M. Sadowski, S. Siculo, K. Albe, Defect thermodynamics and interfacial instability of crystalline  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ , *Solid State Ion.* **319**, 53-60 (2018).
- [170] D. Santos-Carballal, P. E. Ngoepe, N. H. de Leeuw, Ab initio investigation of the thermodynamics of cation distribution and of the electronic and magnetic structures in the  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel, *Phys. Rev. B* **97(8)**, 085126 (2018).
- [171] H. Xu, J. Zhu, X. Ke, H. He, H. Zhung, H. Li, First-principles study of the structure and electronic properties of Ti-doped  $\text{LiCoO}_2$ , *Phys. Status Solidi B* **258(3)**, 2000412 (2020).
- [172] J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof, Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential, *J. Chem. Phys.* **118(18)**, 8207-8215 (2003).



- [173] J. Heyd, G. E. Scuseria, Efficient hybrid density functional calculations in solids: assessment of the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened Coulomb hybrid functional, *J. Chem. Phys.* **121**(3), 1187-1192 (2004).
- [174] J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof, M. Erratum: "Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential", *J. Chem. Phys.* **124**(21), 219906 (2006).
- [175] A. V. Krukau, O. A. Vydrov, A. F. Izmaylov, G. E. Scuseria, Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals, *J. Chem. Phys.* **125**(22), 224106 (2006).
- [176] C. Adamo, V. Barone, Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model, *J. Chem. Phys.* **110**(13), 6158-6170 (1999).
- [177] S. Grimme, Density functional theory with London dispersion corrections, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **1**(2), 211-228 (2011).
- [178] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, B. I. Lundqvist, Van der Waals Density Functional for General Geometries *Phys. Rev. Lett.* **92**(24), 246401 (2004).
- [179] G. Román-Pérez, J. M. Soler, Efficient Implementation of a van der Waals Density Functional: Application to Double-Wall Carbon Nanotubes, *Phys. Rev. Lett.* **103**(9), 096102 (2009).
- [180] Y. Zhao, D. G. Truhlar, Density Functionals with Broad Applicability in Chemistry, *Acc. Chem. Res.* **41**(2), 157-167 (2008).
- [181] S. Grimme, Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction, *J. Comput. Chem.* **27**(15), 1787-1799 (2006).
- [182] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu, *J. Chem. Phys.* **132**(15), 154104 (2010).
- [183] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory, *J. Comput. Chem.* **32**(7), 1456-1465 (2011).
- [184] A. Tkatchenko, M. Scheffler, Accurate Molecular Van Der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data, *Phys. Rev. Lett.* **102**(7), 073005 (2009).
- [185] T. Bučko, S. Lebègue, J. Hafner, J. G. Ángán, Improved Density Dependent Correction for the Description of London Dispersion Forces, *J. Chem. Theory Comput.* **9**(10), 4293-4299 (2013).
- [186] T. Bučko, S. Lebègue, J. G. Ángán, J. Hafner, Extending the applicability of the Tkatchenko-Scheffler dispersion correction via iterative Hirshfeld partitioning, *J. Chem. Phys.* **141**(3), 034114 (2014).
- [187] O. A. von Lilienfeld, I. Tavernelli, U. Röthlisberger, D. Sebastiani, Optimization of Effective Atom Centered Potentials for London Dispersion Forces in Density Functional Theory, *Phys. Rev. Lett.* **93**(15), 153004 (2004).
- [188] H. B. G. Casimir, D. Polder, The Influence of Retardation on the London-van der Waals Forces, *Phys. Rev.* **73**(4), 360-372 (1948).
- [189] S. Grimme, Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections, *J. Comput. Chem.* **25**(12), 1463-1473 (2004).



- [190] J. Moellmann, S. Grimme, Importance of London dispersion effects for the packing of molecular crystals: a case study for intramolecular stacking in a bis-thiophene derivative, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12(30)**, 8500-8504 (2010).
- [191] K. E. Yousaf, E. N. Brothers, Applications of Screened Hybrid Density Functionals with Empirical Dispersion Corrections to Rare Gas Dimers and Solids, *J. Chem. Theory Comput.* **6(3)**, 864-872 (2010).
- [192] P. Blöchl, Projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B* **50(24)**, 17953-17979 (1994).
- [193] J. Kohanoff, *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods*, Cambridge University Press, Cambridge, **2006**.
- [194] F. Bloch, Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern, *Zeitschrift für Physik A* **52(7-8)**, 555-600 (1929).
- [195] M. Bockstedte, A. Key, J. Neugebauer, M. Scheffler, Density-functional theory calculations for poly-atomic systems: electronic structure, static and elastic properties and ab initio molecular dynamics, *Comput. Phys. Commun.* **107(1-3)**, 187-222 (1997).
- [196] D. Marx, J. Hutter, *Ab Initio Molecular Dynamics: Basic Theory and Advanced Methods*, Cambridge University Press, Cambridge, **2009**.
- [197] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B* **13(12)**, 5188-5192 (1976).
- [198] R. P. Feynman, Forces in Molecules, *Phys. Rev.* **56(4)**, 340-343 (1939).
- [199] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing*, 3. Auflage, Cambridge University Press, New York, **2007**.
- [200] F.A. Kröger, H.J. Vink, Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids, *Solid State Phys.* **3**, 307-435 (1956).
- [201] F.A. Kröger, *The chemistry of imperfect crystals*, North-Holland Pub. Co., Amsterdam, **1974**.
- [202] C. Freysoldt, B. Grabowski, T. Hickel, J. Neugebauer, G. Kresse, A. Janotti, C.G. van de Walle, First-principles calculations for point defects in solids, *Rev. Mod. Phys.* **86(1)**, 253-305 (2014).
- [203] S. B. Zhang, E. Northrup, Chemical potential dependence of defect formation energies in GaAs: Application to Ga self-diffusion, *Phys. Rev. Lett.* **67(17)**, 2339-2342 (1991).
- [204] C. G. Van de Walle, D. B. Laks, G. F. Neumark, S. T. Pantelides, First-principles calculations of solubilities and doping limits: Li, Na, and N in ZnSe, *Phys Rev B Condens Matter.* **47(15)**, 9425-9434 (1993).
- [205] C. G. Van de Walle, J. Neugebauer, Structure and energetics of nitride surfaces under MOCVD growth conditions, *J. of Crystal Growth* **248**, 8-13 (2003).
- [206] P. Hofmann, J. Ariai, A. Zaichenko, J. Janek, D. Mollenhauer, W. G. Zeier, Structural analysis and electrical characterization of cation-substituted lithium ion conductors  $\text{Li}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x\text{OPO}_4$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb}$ ), *Solid State Ion.* **319** 170-179 (2018).
- [207] M. Freyss, First-principles study of uranium carbide: Accommodation of point defects and of helium, xenon, and oxygen impurities, *Phys. Rev. B* **81(1)**, 014101 (2010).
- [208] H. Eyring, The Activated Complex in Chemical Reactions, *J. Chem. Phys.* **3(2)**, 107-115 (1935).

- [209] E. Wigner, The transition state method, *Trans. Faraday Soc.* **34**, 29-41 (1938).
- [210] H. Jónsson, G. Mills, K. W. Jacobsen, *Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions* in Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations, B. J. Berne (Hrsg.), G. Gicotti (Hrsg.), D. F. Coker (Hrsg.), World Scientific, Singapore, **1998**.
- [211] K. Ohno, K. Esfarjani, Y. Kawazoe, *Computational Materials Science: From Ab Initio to Monte Carlo Methods*, 2. Auflage, Springer, Berlin, Heidelberg, **2018**.
- [212] L. Verlet, Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules, *Phys. Rev.* **159(1)**, 98-103 (1967).
- [213] M. P. Allen, D. J. Tildesley. *Computer simulations of liquids*, Oxford Science Publications, Oxford, **1986**.
- [214] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, K. R. Wilson, A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters, *J. Chem. Phys.* **76(1)**, 637-649 (1982).
- [215] K. Lucas, *Molecular Models for Fluids*, Cambridge University Press, Cambridge, **2007**.
- [216] D. C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation*, 2. Auflage, Cambridge University Press, Cambridge, **2004**.
- [217] R. K. Pathria, P. D. Beale, *Statistical mechanics*, 3. Auflage, Elsevier, Amsterdam, **2011**.
- [218] W. Nolting, *Grundkurs Theoretische Physik 6: Statistische Physik*, 7. Auflage, Springer, Berlin, Heidelberg, **2013**.
- [219] J. Thijssen, *Computational Physics*, 2. Auflage, Cambridge University Press, Cambridge, **2007**.
- [220] T. Fließbach, *Statistische Physik: Lehrbuch zur Theoretischen Physik IV*, 6. Auflage, Spektrum, Berlin, Heidelberg, **2018**.
- [221] T. D. Kühne, Ab-Initio Molecular Dynamics, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **4(4)**, 391-406 (2014).
- [222] R. Car, M. Parrinello, Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory, *Phys. Rev. Lett.* **55(22)**, 2471-2474 (1985).
- [223] P. H. Hünenberger, *Thermostat Algorithms for Molecular Dynamics Simulations* in Advanced Computer Simulation, C. Holm (Hrsg.), K. Kremer (Hrsg.), Springer, Berlin, Heidelberg, **2008**.
- [224] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, J. R. Haak, Molecular dynamics with coupling to an external bath, *J. Chem. Phys.* **81(8)**, 3684-3690 (1984).
- [225] H. C. Anderson, Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature, *J. Chem. Phys.* **72(4)**, 2384-2393 (1980).
- [226] W. G. Hoover, A. J. C. Ladd, B. Moran, High-Strain-Rate Plastic Flow Studied via Nonequilibrium Molecular Dynamics, *Phys. Rev. Lett.* **48(26)**, 1818-1820 (1982).
- [227] S. Nosé, A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble, *Mol. Phys.* **52(2)**, 255-268 (1984).

- [228] S. Nosé, A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods, *J. Chem. Phys.* **81(1)**, 511-519 (1984).
- [229] G. J. Martyna, M. L. Klein, M. Tuckerman, Nosé-Hoover chains: The canonical ensemble via continuous dynamics, *J. Chem. Phys.* **97(4)**, 2635-2643 (1992).
- [230] T. Morishita, From Nosé-Hoover chain to Nosé-Hoover network: design of non-Hamiltonian equations of motion for molecular-dynamics with multiple thermostats, *Mol. Phys.* **108(10)**, 1337-1347 (2010).
- [231] W.G. Hoover, Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions, *Phys. Rev. A* **31(3)**, 1695-1697 (1985).
- [232] P. Henkel, J. Janek, D. Mollenhauer, Influence of the  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  structural units on the formation energies and transport properties of lithium phosphorus oxynitride: a DFT study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23**, 22567-22588 (2021).
- [233] Q. He, B. Yu, Z. Li, Y. Zhao, Density Functional Theory for Battery Materials, *Energy Environ. Mater.* **2(4)**, 264-279 (2019).
- [234] S. Takai, M. Kamata, S. Fujine, K. Yoneda, K., Kanda, T. Esaka, Diffusion coefficient measurement of lithium ion in sintered  $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$  by means of neutron radiography, *Solid State Ion.* **123(1-4)**, 165-172 (1999).

# Anhang

---

<b>A</b>	<b>Weitere Forschungsprojekte I: Modellierung der LIPON/LTO Grenzfläche</b>	<b>i</b>
A.1	Einleitung und Motivation des Forschungsprojekts I . . . . .	i
A.2	Vorgehen der LTO/LIPON Grenzflächen Modellierung . . . . .	ii
A.3	Die LTO/LIPON Grenzflächen . . . . .	vi
A.4	Zusammenfassung und Ausblick - Forschungsprojekt I . . . . .	vii
<b>B</b>	<b>Weitere Forschungsprojekte II: Erzeugung von „pseudo-kristallinen“ LIPON Strukturen</b>	<b>ix</b>
B.1	Einleitung und Motivation des Forschungsprojekts II . . . . .	ix
B.2	Kurze Einführung in <i>Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography</i> (USPEX) . . . . .	x
B.3	Ausgangsstrukturen und USPEX-Parameter . . . . .	xii
B.4	Strukturerzeugung mittels der semiempirischen PM7/(MOPAC) . . . . .	xiii
B.5	Strukturerzeugung mittels der DFT-Methode/(VASP) . . . . .	xiv
B.6	Zusammenfassung und Ausblick - Forschungsprojekt II . . . . .	xvi
<b>C</b>	<b>Zusatzinformationen zu Publikation I</b>	<b>xvii</b>
<b>D</b>	<b>Zusatzinformationen zu Publikation II</b>	<b>xxxvi</b>
<b>E</b>	<b>Zusatzinformationen zu Publikation III (<i>akzeptiert</i>)</b>	<b>liii</b>
<b>F</b>	<b>Quellenverzeichnis</b>	<b>lxv</b>



# Anhang A Weitere Forschungsprojekte I: Modellierung der LIPON/LTO Grenzfläche

## A.1 Einleitung und Motivation des Forschungsprojekts I

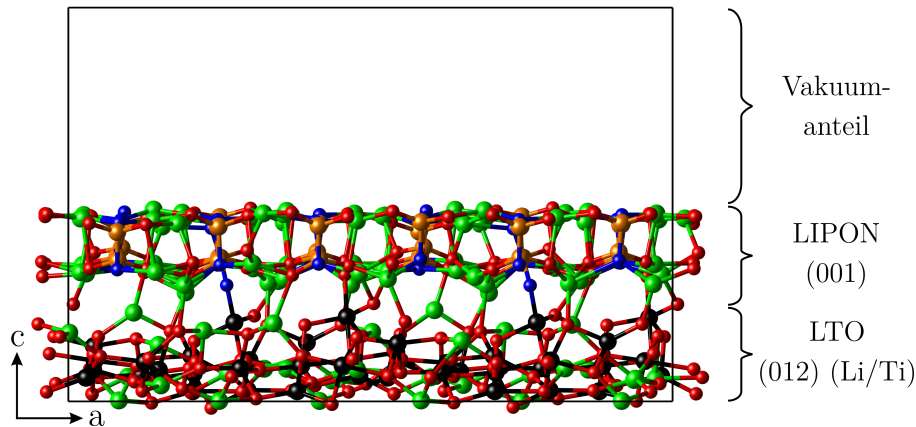
Die Leistung einer LIB/SSB wird nicht nur durch den ionischen Transport durch die Anode, die Kathode und den Elektrolyten beeinflusst, sondern auch durch die Grenzflächenstabilität und den Transport durch die Grenzfläche zwischen Elektrode und (Festkörper)-Elektrolyt.<sup>[235]</sup> Dieser Grenzbereich ist daher Gegenstand aktueller Forschung, da unterschiedliche Materialsysteme, mit verschiedenen Systemeigenschaften wie etwa Ionenabstände oder Gitterparameter, hier aufeinandertreffen. Die Stabilität der unterschiedlichen Materialsysteme zueinander ist die Grundlage für die Bildung einer SEI, welche etwaige Zersetzungsprodukte der Elektroden-(Festkörper)-Elektrolyt-Grenzfläche beinhaltet und damit die Leistung einer LIB/SSB positiv wie auch negativ beeinflussen kann.<sup>[235,236]</sup> Für ein vollständiges Verständnis der Stabilität der beiden Elektroden und des (Festkörper)-Elektrolyts sowie des ionischen Transports durch die gesamte LIB/SSB ist eine detaillierte Beschreibung der Elektroden-(Festkörper)-Elektrolyt-Grenzflächen notwendig. Die Untersuchung einer solchen Grenzfläche ist experimentell nur mit großem labortechnischen Aufwand wie z.B. mittels Transmissionselektronenmikroskop (TEM) messbar.<sup>[237,238]</sup> Auf Basis von theoretischen Modellierungen können solche Grenzflächen etwa hinsichtlich ihrer Stabilität untersucht werden, wie Studien zu LIPON/Li zeigen.<sup>[28,29,121]</sup>

Neben den bereits kommerziell erhältlichen Li/LIPON/Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> TFBs wird etwa an Li/LIPON/LTO TFBs geforscht.<sup>[239-241]</sup> In beiden Zelldesigns ist die LIPON/Li-Grenzfläche von Bedeutung, welche von Moritz René Schäfer im Rahmen seiner Bachelorarbeit unter der Betreuung von P. Henkel und D. Mollenhauer mittels DFT Rechnungen untersucht wurde. Außerdem ist für Li/LIPON/LTO TFBs die LTO/LIPON-Grenzfläche von Bedeutung und wird in diesem Forschungsprojekt untersucht, welches im Rahmen eines Auslandsaufenthalts in der Arbeitsgruppe von Assoc. Prof. Nicola Gaston an der *University of Auckland* in Auckland, Neuseeland begonnen wurde. Nach aktuellem Kenntnisstand ist eine solche LTO/LIPON-Grenzfläche ausschließlich experimentell und nicht theoretisch untersucht worden. Die Arbeiten von Iriyama *et al.* als auch Schichtel *et al.* zeigen, dass der Ladungsträgerwiderstand an der Grenzfläche zwischen LIPON und LTO sehr gering ist und dass die LTO/LIPON-Grenzfläche eine gute Zyklenstabilität aufweist.<sup>[240,242]</sup> Es gibt jedoch unterschiedliche Ansichten hinsichtlich der Verwendung von LTO. Schichtel *et al.* identifizieren den niedrigen Ladungsübergangswiderstand von LTO gegenüber LIPON als den begrenzenden Faktor für die Leistung einer solchen TFB und stellen die Frage, ob nicht LTO aufgrund der guten Stabilität gegen LIPON als Schutzschicht für die Kathodenmaterialien dienen könnte.<sup>[103,240]</sup> Gockeln *et al.* untersuchen den Einfluss von mechanischem Stress auf das Li/LIPON/LTO-System und beobachten ebenfalls eine stabile LTO/LIPON-Grenzfläche, sodass sie am Ende eine Skalierung ihres Herstellungsprozesses erörtern.<sup>[239]</sup> In beiden Anwendungsszenarien ist eine LTO/LIPON-Grenzfläche von Bedeutung, weshalb im Rahmen dieses Forschungsprojektes eruiert wird, ob eine solche LTO/LIPON-Grenzfläche mittels der DFT-Methode modelliert und hinsichtlich ihrer Stabilität untersucht werden kann.



## A.2 Vorgehen der LTO/LIPON Grenzflächen Modellierung

Eine LTO/LIPON-Grenzfläche\* besteht aus drei Teilen: a) einer LTO Oberfläche, b) einer LIPON Oberfläche und c) einem Vakuumanteil. Der Vakuumanteil ist höhengleich mit der LTO/LIPON-Grenzfläche [siehe Abb. A.1] und dient der Vermeidung einer periodischen Wechselwirkung des Systems (in positive  $z$ -Richtung). Zudem werden die untersten LTO Atome fixiert, welche den Übergang in die LTO-Volumenphase simulieren und ebenfalls dazu beitragen eine periodische Wechselwirkung des Systems in negativer  $z$ -Richtung zu unterbinden.



**Abbildung A.1:** Schematische Darstellung der präparierten LIPON/LTO-Grenzflächen, exemplarisch an der LTO(012)(Li/Ti)/LIPON(001)-Oberfläche. Grün: Lithium; schwarz: Titan; rot: Sauerstoff; orange: Phosphor und blau: Stickstoff.

Ausgehend von den LTO- und LIPON-Oberflächen werden die LTO/LIPON-Grenzflächen modelliert. Für beide Systeme LTO und LIPON wurden zunächst Oberflächen mit niedrigen Miller-Indizes bis  $(221)/(122)/(212)$  erzeugt. Diese wurden im Anschluss auf DFT Niveau (mittels Vienna *Ab initio* Simulation Package (VASP)<sup>[243–246]</sup>) strukturoptimiert, wobei die verwendeten Rechenparameter identisch zu denen in Publikation II sind, siehe 2 *Computational details* in Abschnitt 6.2. Für die LTO-Oberflächen wurde die tetragonale Lithium-arme LTO ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) Struktur von Zahn *et al.*<sup>[36]</sup> in einer  $2 \times 2 \times 2$  Superzelle mit der Summenformel  $\text{Li}_{32}\text{Ti}_{40}\text{O}_{96}$  verwendet. Für die LIPON-Oberflächen hingegen wurde die 1D-LIPON ( $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ ) Struktur [siehe Abschnitt 5.1] von Senevirathne *et al.*<sup>[27]</sup> in einer  $1 \times 2 \times 2$  Superzelle mit der Summenformel  $\text{Li}_{32}\text{P}_{16}\text{O}_{32}\text{N}_{16}$  verwendet, da die Einheitszelle der 1D-LIPON Struktur im Gegensatz zu denen der 0D-LIPON und 2,5D-LIPON Strukturen orthorhombisch ist. Es ist anzunehmen, dass am ehesten Kombinationen zwischen der orthorhombischen 1D-LIPON Struktur mit der tetragonalen Lithium-armen LTO Struktur erhalten werden. Die Anzahl der Lagen<sup>†</sup> pro LTO- und LIPON-Oberfläche wurde aufgrund der verwendeten Superzellengrößen auf eins beschränkt, um dadurch Konvergenzprobleme bei den LTO/LIPON-Grenzflächen aufgrund der Gesamtsystemgröße zu vermeiden. Außerdem entspricht die Höhe des Vakuumanteils pro LTO- und LIPON-Oberfläche der Gesamthöhe  $d_{\text{OF}}$  der jeweiligen Oberfläche, analoges gilt für die LTO/LIPON-Grenzflächen. Eine Verdopplung oder Verdreifachung des Vakuumanteils hat nur einen geringen Einfluss auf die Gesamtenergie von kleiner 50 meV, weshalb ausschließlich ein Vakuumanteil Verwendung findet.

\* Anzumerken ist, dass im Rahmen dieses Forschungsprojektes entschieden wurde, die LIPON Oberfläche auf der LTO Oberfläche zu positionieren, siehe Abbildung A.1.

† Anzahl der Lagen meint in diesem Kontext, wie viele Einheitszellen übereinander positioniert werden.

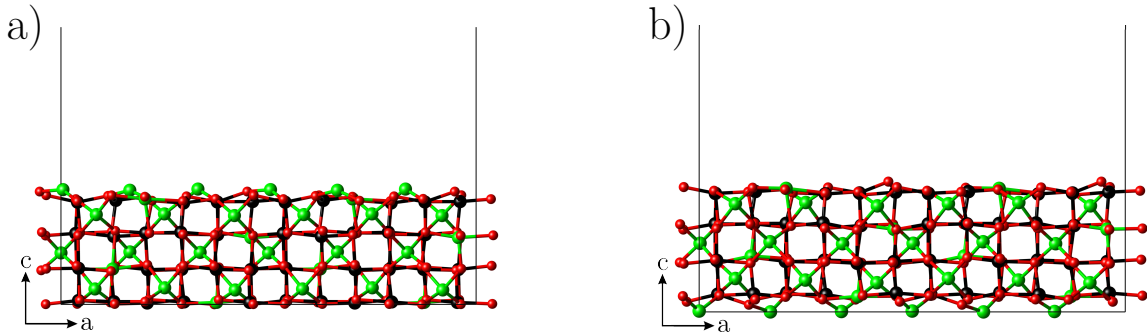
Die Stabilität der jeweiligen Oberflächen wird anhand der Oberflächenenergie  $\gamma$  bestimmt:<sup>[247]</sup>

$$\gamma = \frac{E_{\text{OF}} - \frac{n_{\text{OF}}}{n_{\text{Sys}}} \cdot E_{\text{Sys}}}{2 \cdot A_{\text{OF}}} \quad (\text{A.1})$$

wobei  $E_{\text{OF}}$  die Gesamtenergie der Oberfläche,  $E_{\text{Sys}}$  die Gesamtenergie der Volumenphase,  $n_{\text{OF}}/n_{\text{Sys}}$  das Verhältnis der Atome von Oberfläche zu Volumenphase und  $A_{\text{OF}}$  die Oberfläche ist. Bedingt durch die Systemgröße von maximal 200 Atomen pro LTO- oder LIPON-Oberflächensystem ist die physikalische Bedeutung der berechneten Oberflächenenergien nur bedingt gegeben. Die Oberflächenenergie für LTO ist von der Li- oder gemischt Li/Ti-endständigen Oberfläche [siehe Unterpunkt a)] und für LIPON von den  $\text{PO}_2\text{N}_2$ -Tetraedern an der Oberfläche anhängig, siehe Unterpunkt b). Ausgehend von den LTO- und LIPON-Oberflächen wird die LTO/LIPON-Grenzflächen modelliert, siehe Unterpunkt c).

### a) Oberflächenpräparation von LTO

Für die LTO-Oberflächen können zwei getrennte endständige-Besetzungen auftreten, nämlich eine Li-endständige und eine gemischte Li/Ti-endständige,<sup>[248]</sup> siehe Abbildung A.2. Diese entstehen während des Schneidens entlang der Oberflächen durch die Sauerstoff-Titan Koordinierung der  $\text{TiO}_6$  Oktaeder, was zu einer Unterkoordinierung des Titans führt, welche dann Einfluss sowohl auf die endständige Besetzung als auch auf die Oberflächenenergie  $\gamma$  hat, siehe Tabelle A.1.



**Abbildung A.2:** Darstellung der unterschiedlichen endständigen LTO-Oberflächenbesetzung. a) Li-endständige und b) gemischt Li/Ti-endständige LTO(010)-Oberfläche. Farbcode: grün: Lithium; schwarz: Titan; rot: Sauerstoff; orange: Phosphor und blau: Stickstoff

Insgesamt konvergieren 21 LTO-Oberflächen, wobei kein eindeutiger Trend zwischen Miller-Index und Oberflächenenergie  $\gamma$  erkennbar ist. Lediglich, dass in etwa  $\sim 2/3$  der LTO-Oberflächen, die Li/Ti-endständigen energetisch den Li-endständigen Oberflächen bevorzugt sind. Gegenwärtig ist nicht bekannt, inwieweit dies die Bildung der LTO/LIPON-Grenzflächen beeinflusst, da die Bildung einer solchen LTO/LIPON-Grenzfläche vor allem durch die Übereinstimmung der Gitterparameter beeinflusst wird, siehe Diskussion in Abschnitt A.3. Die energetisch günstigste LTO-Oberfläche ist die Li/Ti-endständige LTO(010)-Oberfläche mit  $\gamma = 79 \text{ meV } \text{\AA}^{-2}$  [siehe Tab. A.1], was im Widerspruch zu der experimentellen Studie von Kitta *et al.* steht. Diese identifizieren die LTO(111) Oberfläche auf Grundlage von LTO-Dünnschichten als die günstigste.<sup>[249, 250]</sup> In Übereinstimmung mit den DFT Untersuchungen von Morgan *et al.* und Kick *et al.* ist, dass die Li-endständige LTO(111)-Oberfläche energetisch der Li/Ti-endständigen bevorzugt ist.<sup>[248, 251]</sup>

Die Abweichungen zu experimentellen Studien wie etwa von Kitta *et al.*<sup>[249,250,252]</sup> ist vermutlich auf die Auswahl der LTO-Struktur bzw. damit verbunden der Oberflächenstrukturen zurückzuführen. Innerhalb dieses Forschungsprojektes wird jeweils eine Oberflächenstruktur pro LTO-Oberfläche und endständige-Besetzung erzeugt. Morgan *et al.* zeigen hingegen, dass innerhalb der  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}(111)$ -Oberfläche über 600 verschiedene Oberflächenstrukturen möglich sind, wobei innerhalb der LTO(111)-Oberfläche die Oberflächenenergie um mehr als  $50 \text{ meV } \text{Å}^{-1}$  variiert.<sup>[248]</sup> Dies ist identisch zu der maximalen Variation der Oberflächenenergie [siehe Tab. A.1] zwischen den unterschiedlichen Miller-Indizes die im Rahmen dieses Forschungsprojektes berücksichtigt wurden. Daher ist eine verlässliche Einordnung der untersuchten LTO-Oberflächen anhand ihrer Oberflächenenergien  $\gamma$  nur bedingt möglich. Für einen validen Vergleich mit experimentellen Studien bedarf es einer deutlich größeren Vielfalt der jeweiligen LTO-Oberflächen, was jedoch den Rahmen dieses Forschungsprojektes deutlich überschreiten würde.

**Tabelle A.1:** Oberflächenenergien  $\gamma$  und die Gesamthöhe der jeweiligen LTO-Oberfläche  $d_{\text{OF}}$  in Abhängigkeit der Miller-Indizes (hkl). Unterschieden wird zwischen Li-endständiger (Li) und gemischter Li/Ti-endständiger (Li/Ti) Oberfläche.

Miller-Indizes (hkl)	$\gamma$ - (Li) /meV $\text{Å}^{-2}$	$d_{\text{OF}}(\text{Li})$ / $\text{Å}$	$\gamma$ - (Li/Ti) /meV $\text{Å}^{-2}$	$d_{\text{OF}}(\text{Li/Ti})$ / $\text{Å}$
(100)	109	23,9	80	24,4
(010)	89	7,0	79	7,7
(001)	98	7,2	85	7,8
(101)	140	8,3	108	7,7
(110)	111	8,0	96	7,8
(011)	125	4,8	125	4,8
(111)	109	5,8	128	5,6
(102)	97	4,9	96	4,4
(012)	89	5,0	92	4,1
(021)	-/-	-/-	102	4,2
(120)	88	4,7	91	5,0

-/- = Eine Konvergenz der Li-endständigen LTO(021)-Oberfläche konnte nicht erzielt werden.

## b) Oberflächen von LIPON

Für die LIPON-Oberflächen (ausgehend von der 1D-LIPON Struktur) tritt ausschließlich eine Endgruppe auf. Allerdings hat der Schnitt durch die  $\text{PO}_2\text{N}_2$ -Tetraeder der Ketten einen erheblichen Einfluss auf die erhaltenen LIPON-Oberflächen, da teilweise die  $\text{PO}_2\text{N}_2$ -Tetraeder zerstört werden, wodurch eine Veränderung der Koordination des Phosphors<sup>‡</sup> eintritt. Für einige Miller-Indizes kann dies nicht vermieden werden, wobei diese LIPON-Oberflächen nicht berücksichtigt werden, da davon auszugehen ist, dass kein unterkoordinierter Phosphor an einer solchen Oberfläche stabil sein wird. Insgesamt werden sieben LIPON-Oberflächen erhalten und damit deutlich weniger als im Vergleich zu LTO. Die verwendeten LIPON-Oberflächen wurden von Herrn Schäfer in dessen Bachelorarbeit erzeugt und dienen für dieses Forschungsprojekt

<sup>‡</sup> Innerhalb 1D-LIPON ist Phosphor tetraedrisch jeweils von zwei Stickstoff- und Sauerstoff-Atomen koordiniert.

als Anfangsstrukturen. Analog zu den LTO-Oberflächen sind für die LIPON-Oberflächen keine Abhängigkeit der Oberflächenenergie  $\gamma$  von den Miller-Indizes zu erkennen. Anzumerken ist, dass eine ähnliche Abhängigkeit keineswegs für weitere LIPON Strukturen wie etwa für 0D-LIPON und 2,5D-LIPON zwingend gilt. Die energetisch günstigste Oberfläche ist die LIPON(001) mit einer Oberflächenenergie von  $53 \text{ meV } \text{Å}^{-2}$ , siehe Tabelle A.2.

**Tabelle A.2:** Oberflächenenergien  $\gamma$  und die Gesamthöhe der jeweiligen LIPON-Oberfläche  $d_{\text{OF}}$  in Abhängigkeit von den Miller-Indizes (hkl).

Miller-Indizes (hkl)	$\gamma / \text{meV } \text{Å}^{-2}$	$d_{\text{OF}} / \text{Å}$
(100)	53	7,4
(010)	137	10,4
(001)	159	7,5
(120)	522	8,1
(102)	151	7,7
(121)	124	6,0
(112)	121	6,0

### c) Grenzflächenmodellierung mittels 12,6-Lennard-Jones Potential

Die getrennt voneinander erzeugten und (Struktur)optimierten LTO- und LIPON-Oberflächen werden zu LTO/LIPON-Grenzflächen kombiniert. Das verwendete Vorgehen zur Erzeugung von (LTO/LIPON)-Grenzflächen und deren Vorooptimierung wurde bereits von Herrn Schäfer in dessen Bachelorthesis<sup>[253]</sup> entwickelt. Eine Vorooptimierung der (LTO/LIPON)-Grenzflächen dient der Reduzierung des rechnerischen Aufwandes während der abschließenden Strukturoptimierung auf DFT Niveau. Die zwei Oberflächen werden zufällig kombiniert und innerhalb der  $xy$ -Ebene so zueinander verschoben, dass sich diese bereits in einem (globalen) Minimum des verwendeten Optimierungspotentials befinden, was den rechnerischen Aufwand deutlich reduziert. Dabei ist der Ablauf der Modellierungs- und Vorooptimierungsmethode folgender:

1. Überprüfen der Gitterparameter: Getestet wird, ob sich durch  $n \times m$  (mit  $n, m \in \mathbb{N}$ ) Kombinationen der Einheitszellen von LTO und LIPON Übereinstimmungen kombinieren lassen. Ausschlaggebend hierfür sind die folgenden zwei Bedingungen:
  - I) Die Gitterparameter  $(a, b, \alpha, \beta, \gamma)$  sollen im Bereich von  $\pm 20\%$  übereinstimmen.
  - II) Die Anzahl der LTO/LIPON-Struktur pro Superzelle soll 600 Atome nicht übersteigen.
2. Kombination der LTO- und LIPON-Oberflächen, sofern I) und II) erfüllt sind: Die LTO- und LIPON-Oberflächen werden entlang der  $z$ -Achse ausgerichtet und die Gitterparameter skaliert. Dabei wird die LIPON-Oberfläche auf die LTO-Oberfläche positioniert, wobei der Abstand zwischen beiden Oberflächen zunächst  $3 \text{ Å}$  beträgt. Abschließend wird ein Vakuumanteil auf das LTO/LIPON-Grenzflächen System addiert.
3. Vorooptimierung der Grenzflächen: Die Grenzflächen werden mit einem 12,6-Lennard-Jones Potential  $E_{\text{LJ},i}(\mathbf{r})$  vorooptimiert. Dieses ist einfach zu parametrisieren und der repulsive Beitrag ist gleich dem Quadrat des attraktiven Terms, wodurch eine hohe Effizienz gegeben ist. Zur Optimierung wird die Methode der globalen Optimierung der vereinfachten

Homologie (SHGO) verwendet, welche in SciPy<sup>[254]</sup> implementiert ist. Das verwendete 12,6-Lennard-Jones Potential  $E_{LJ,i}(\mathbf{r})$  ist gegeben durch:

$$E_{LJ,i}(\mathbf{r}) = 4 \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (\text{A.2})$$

mit dem Richtungsvektor  $\mathbf{r}_{ij}$ ,  $N$  der Anzahl der Atome pro Superzelle der LIPON-Oberfläche,  $\sigma_{ij}$  dem Gleichgewichtsabstand und  $\epsilon_{ij}$  der Potentialtiefe. Der Gleichgewichtsabstand  $\sigma_{ij}$  zwischen den Atomspezies  $i$  und  $j$  ist gegeben durch die Summe deren Kovalentradii ( $\sigma_{ij} = \sigma_i + \sigma_j$ ), welche aus der *Cambridge Structural Database* entnommen wurden.<sup>[255]</sup>  $\epsilon_{ij}$  wird durch die Bindungsenergie der Atomspezies  $i$  und  $j$  angenähert ( $\epsilon_{ij} = (\epsilon_i + \epsilon_j)/2$ ), welche aus dem universellen Kraftfeld von Rappé *et al.* entnommen wurden.<sup>[256]</sup> Optimierte werden die Positionen der Atome innerhalb der LIPON-Oberfläche entlang der  $xy$ -Ebene, welche frei beweglich sind und periodisch translatiert werden. Außerdem wird der Abstand der LIPON-Oberfläche in Bezug zur LTO-Oberfläche entlang der  $z$ -Achse im Bereich von 0 Å bis 5 Å optimiert.

4. Optimierung mittels DFT: Im Anschluss an die Modellierung der Grenzfläche und deren Voroptimierung wird die erhaltene Struktur auf DFT Niveau strukturoptimiert. Analog zu der Optimierung der Oberflächen werden identische Rechenparameter wie in Publikation II verwendet, siehe *Computational Details* in Abschnitt 6.2.

### A.3 Die LTO/LIPON Grenzflächen

Ausgehend von den 21 konvergierten LTO- und sieben LIPON-Oberflächen sind insgesamt 147 LTO/LIPON-Grenzflächen möglich. Bei 107 ist die Übereinstimmung der Gitterparameter im Bereich von  $\pm 20\%$  gegeben, wobei 44 LTO/LIPON-Grenzflächen weniger als 600 Atome beinhalten und damit die Punkte I) und II) erfüllen. Diese 44 LTO/LIPON-Grenzflächen werden zunächst vor- und anschließend auf DFT Niveau strukturoptimiert, wovon schlussendlich 28 Strukturen konvergiert werden konnten. Dies entspricht etwa 20 % der im Rahmen dieses Forschungsprojektes möglichen LTO/LIPON-Grenzflächen, siehe Abbildung A.3.

Es zeigt sich, dass weder die energetisch günstigste LTO(010) Li/Ti-endständige Oberfläche noch die LIPON(100) Oberfläche die Bildung einer LTO/LIPON-Grenzfläche begünstigen. Ausschlaggebend dafür, dass eine LTO- mit einer LIPON-Oberfläche zu einer LTO/LIPON-Grenzfläche kombinierbar ist, ist die Übereinstimmung der Gitterparameter beider Oberflächen. Hierbei zeigt sich, dass die LTO/LIPON-Grenzflächen überwiegend aus LTO- und LIPON- Oberflächen mit niedrigen Miller-Indizes zusammengesetzt sind wie etwa den LIPON(100)-, LIPON(010)- und LIPON(001)-Oberflächen. Für LTO- und LIPON-Oberflächen mit niedrigen Miller-Index wird am ehesten eine Übereinstimmung der Gitterparameter erzielt bzw. diese müssen nur geringfügig skaliert werden. Wohingegen bei  $\sim 60\%$  der LTO/LIPON-Grenzflächen die Gitterparameter erst bei deutlich größeren Systemen ( $> 600$  Atom) im Bereich von  $\pm 20\%$  übereinstimmen. Bei  $\sim 20\%$  konnte keine Übereinstimmung zwischen LTO- und LIPON-Oberflächen erzielt werden. Dies tritt vor allem bei Oberflächen mit höheren Miller-Indizes auf wie etwa die LIPON(102) oder LIPON(112).

		LIPON-Oberflächen						
		(100)	(010)	(001)	(120)	(102)	(121)	(112)
LTO-Oberflächen	(100) (Li)	408		480				
	(100) (Li/Ti)	408		480				
	(010) (Li)			264				
	(010) (Li/Ti)			264				
	(001) (Li)	360	288					
	(001) (Li/Ti)	360	288					
	(101) (Li)		288					
	(101) (Li/Ti)		288					
	(110) (Li)		288					
	(110) (Li/Ti)		288					
	(011) (Li)	312		456				
	(011) (Li/Ti)	312		456				
	(111) (Li)		312					
	(111) (Li/Ti)		312					
	(102) (Li)		408					
	(102) (Li/Ti)		408					
	(012) (Li)							
	(012) (Li/Ti)	384	456					
	(021) (Li/Ti)	384	456					
	(120) (Li)		408					
	(120) (Li/Ti)		408					

**Abbildung A.3:** Schematische Auflistung der modellierten LTO/LIPON-Grenzflächen. Grün: Grenzfläche konvergiert auf DFT Niveau, die Zahl gibt die Systemgröße in Atomen an; hellblau: Kombination beider Oberflächen ist möglich, wobei Punkt I) erfüllt ist, nicht aber Punkt II) (<600 Atome); Keine Kombination beider Oberflächen ist möglich, da weder Punkt I) noch II) erfüllt sind.

#### A.4 Zusammenfassung und Ausblick - Forschungsprojekt I

Im Rahmen dieses Forschungsprojektes konnte gezeigt werden, dass die Modellierung von LTO/LIPON-Grenzflächen innerhalb der DFT-Methode möglich ist. Insgesamt konnten 28 LTO/LIPON-Grenzflächen modelliert werden. Dabei zeigt sich, dass diese überwiegend aus LTO- und LIPON Oberflächen mit niedrigen Miller-Indizes zusammengesetzt sind. Grund hierfür ist, dass vor allem bei LTO- und LIPON-Oberflächen mit niedrigen Miller-Indizes eine Gute Übereinstimmung der Oberflächen-Gitterparameter ( $a$  und  $b$ ) erhalten wird, wodurch nur eine minimale Skalierung der LTO- und LIPON-Gitterparameter nötig ist. Dies reduziert den Stress an der LTO/LIPON-Grenzfläche und die Strukturen konvergieren eher.

Die LTO/LIPON-Grenzflächen können ausblickend bezüglich zweier Aspekte untersucht werden: Erstens, hinsichtlich der LTO/LIPON-Grenzflächen Stabilität: Für LIPON/Li-Grenzflächen ist bekannt, dass sich diese zersetzt und sich Zersetzungsprodukte wie  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_3\text{N}$  und  $\text{Li}_3\text{P}$  bilden.<sup>[26,29]</sup> Für die LTO/LIPON-Grenzfläche sei anzunehmen, dass ähnliche Zersetzungsprodukte auftreten sowie weitere wie etwa  $\text{TiN}$ ,  $\text{TiP}$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  oder  $\text{TiO}_2$ . Gegenwärtig wird die Stabilität der LIPON/Li-Grenzflächen auf Basis der folgenden Methoden untersucht:

- a) Kerndichteschätzung bzw. Parzen-Fenster-Methode, engl. *kernel density estimation*, um den strukturellen Überlapp der einzelnen Ionen untereinander zu bestimmen. Es werden strukturelle Anzeichen gesucht, die auf die Bildung von Zersetzungsprodukten hindeuten.



- b) Bestimmung der Koordinationspolyeder der einzelnen Ionen um Unterschiede in der Koordinationsumgebung zu untersuchen, vor allem im Bereich der Grenzfläche. Eine veränderte Koordinationsumgebung kann auf die Bildung von Zersetzungsprodukten hindeuten.
- c) Bader Ladung (engl. *Bader charge*)-Analyse um den Ladungstransport der einzelnen Ionen zu beschreiben. Hierbei könnten etwaige Ladungsverschiebungen von LIPON nach LTO bzw. umgekehrt bestimmt werden sowie Ladungsanreicherungen etwa in der Grenzflächenregion. Eine verschobene Ladung kann auf die Ausbildung von Zersetzungsprodukten hindeuten.

Erste Untersuchungen an der LTO(001)(Li)/LIPON(010)-Grenzfläche haben gezeigt, dass die Methoden a), b) und c) dazu geeignet sind, erwartbare Zersetzungsprodukte wie etwa  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_3\text{N}$  und  $\text{TiO}_2$  zu identifizieren.

Zweitens, der ionischen Transport durch die LTO/LIPON-Grenzfläche: Die Leistung einer LIB wird maßgeblich durch den ionischen Transport durch die Elektroden und den Elektrolyten sowie durch die Elektrode-(Festkörper)-Elektrolyt-Grenzflächen beeinflusst.<sup>[14–16]</sup> Daher kann der ionische Transport durch die LTO/LIPON-Grenzflächen untersucht werden, sofern dies auf der Basis der NEB-Methode oder FPMD-Simulationen möglich ist.

## Anhang B Weitere Forschungsprojekte II: Erzeugung von „pseudo-kristallinen“ LIPON Strukturen

### B.1 Einleitung und Motivation des Forschungsprojekts II

Experimentelle Arbeiten wie etwa die von Bates *et al.* zeigen, dass die ionische Leitfähigkeit  $\sigma(T)$  mit dem Stickstoffanteil zunimmt,<sup>[88]</sup> wobei gleichzeitig die Amorphizität steigt.<sup>[40–45]</sup> Um den Einfluss des Stickstoffs bzw. der Amorphizität in LIPON im Rahmen von quantenchemischen Studien detailliert zu untersuchen, können unterschiedliche Ansätze verwendet werden. Zum einen der im Rahmen dieser Arbeit vorgestellte Ansatz [siehe Publikation II in Abschnitt 6.2], welcher darauf beruht, dass die Amorphizität bzw. unterschiedlichen  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ -Struktureinheiten anhand von unterschiedlichen Modellsystemen beschrieben werden. Ein anderer Ansatz ist die Erzeugung einer möglichst „amorphen“ LIPON-Struktur, welcher im Rahmen dieses Forschungsprojektes verwendet wird. Bei der Modellierung von „amorphen“ Strukturen korrelieren zwei Aspekte miteinander. Zum einen die verwendeten periodischen Randbedingungen zur Vermeidung von Effekten an den Rändern der Einheits-/Superzelle und zum anderen die notwendige Abwesenheit einer Fernordnung von amorphen Verbindungen. Eine Möglichkeit beide Aspekte innerhalb einer Einheits-/Superzelle miteinander zu verbinden, ist die Erzeugung einer möglichst amorphen Struktur mit periodischen Rändern, welche dann als „pseudo-kristallin“ bezeichnet wird.

Für LIPON wird häufig angenommen, dass eine solche „pseudo-kristalline“ Struktur sowohl zweifach- ( $\text{N}_d$ ) als auch dreifach-koordinierter Stickstoff ( $\text{N}_t$ ) beinhaltet, damit ein 3-dimensionales Netzwerk ausgebildet werden kann.<sup>[26,30]</sup> Für die Erzeugung solcher „pseudo-kristalliner“ LIPON-Strukturen werden zwei Ansätze diskutiert. Zum einen der *simulated annealing* Prozess, in welchem Anfangsstrukturen einem simulierten Aufheizungs- und Abkühlungsprozess mittels (FP)MD-Simulationen unterzogen werden und das Aufbrechen bestehender und die anschließende Neuverknüpfung von Bindungen zum Ziel hat. Dieser Ansatz wird etwa von Lacivita *et al.* sowie von Li *et al.* verwendet.<sup>[30,80]</sup> Lacivita *et al.* verwenden zufällige Anfangsstrukturen auf Basis von optimierten Atompackungen oder im Vorfeld DFT-relaxierte Defekt-reiche, grundzustandsnahe Kristallstrukturen.<sup>[30]</sup> Li *et al.* hingegen verwenden eine Mischung aus 10  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  und 2  $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$  willkürlich verteilten Molekülen in einer kubischen Superzelle.<sup>[80]</sup> Sicolo *et al.* verwenden hingegen einen evolutionären Algorithmus wie z.B. *Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography* (USPEX)<sup>[115–117]</sup> zur Erstellung von „pseudo-kristallinen“ LIPON-Strukturen in Kombination mit einem anschließenden *simulated annealing* Prozess. Die Autoren erstellen zunächst mit dem USPEX-Algorithmus eine „pseudo-kristalline“ LIPON-Struktur, welche anschließend mittels *simulated annealing* Prozess verfeinert wurde.<sup>[26]</sup> Die bekannten theoretisch erzeugten „pseudo-kristallinen“ LIPON-Strukturen sind problembehaftet. Die von Lacivita *et al.* erhaltenen LIPON-Strukturen beinhalten ausschließlich  $\text{N}_d$  und keinen  $\text{N}_t$ . Auch beobachten Lacivita *et al.*, dass überwiegend isolierte oder kleine  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ -Struktureinheitencluster, aber kein durchgehendes  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ -Netzwerk gebildet wird.<sup>[30]</sup> Einen analogen Zusammenhang bestimmen Li *et al.* für ihre „pseudo-kristalline“ LIPON-Struktur.<sup>[80]</sup> Die Struktur von Sicolo *et al.* enthält sowohl  $\text{N}_d$  als auch  $\text{N}_t$ , wobei lediglich eine Einheitszelle mit 20 Atomen ( $\text{Li}_5\text{P}_4\text{O}_8\text{N}_3$ ) als Ausgangsstruktur für die Strukturierung mit dem USPEX-Algorithmus verwendet wurde. Für den anschließenden *simulated annealing* Prozess skalierten Sicolo *et al.* ihre durch den USPEX-Algorithmus

generierte LIPON-Struktur auf 80 Atome.<sup>[26]</sup> Für Lithium-Schwefel-Oxinitrid (LISON)<sup>§</sup> konnte Herr Waack im Rahmen seiner Masterthesis zeigen, welche von P. Henkel und D. Mollenhauer betreut wurde, dass erst ab einer Systemgröße von 160 Atomen<sup>¶</sup> pro Superzelle eine adäquate Beschreibung eines „amorphen Systems“ hinsichtlich der erzeugten Verknüpfungseinheiten mit dem USPEX-Algorithmus möglich ist.<sup>[257]</sup>

Auf Grundlage dieser Erkenntnis werden im Rahmen dieses Forschungsprojektes mehrere „pseudo-kristalline“ LIPON Strukturen mit dem USPEX-Algorithmus generiert. Hierfür werden mehrere LIPON Verbindungen mit Systemgrößen zwischen 200 bis 250 Atomen pro Superzelle getestet. Es wird eine Kombination aus USPEX-Algorithmus mit zwei unterschiedlichen quantenchemischen Programmpaketen verwendet zum einen VASP und zum anderen das semiempirische *Molecular Orbital Package* (MOPAC)<sup>[258]</sup> in Verbindung mit der parametrischen Methode 7 (PM7).<sup>[259]</sup> Das Ziel dieses Forschungsprojektes ist die Erzeugung von „pseudo-kristallinen“ LIPON Strukturen in denen eine Vielzahl von zweifach- als auch dreifach-koordiniertem Stickstoff vorhanden ist.

## B.2 Kurze Einführung in *Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography* (USPEX)

Eine Möglichkeit zur Strukturierung von (amorphen) Festkörpern stellt das von Oganov *et al.* bereitgestellte *Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography* Programmpaket dar, welches zeitgleich den zugrunde liegenden Algorithmus bezeichnet.<sup>[115–117]</sup> Die grundlegende Funktionsweise ist schematisch in Abbildung B.1 dargestellt, wobei die Strukturierung in mehreren Schritten erfolgt. Zunächst werden die Anfangsstrukturen erzeugt, für die entweder bekannte Strukturen (welche als „Samen“ bezeichnet werden) verwendet oder neue Strukturen auf Basis einer chemischen Zusammensetzung (bzw. eines Bereiches), oder molekularer Bildungsblöcke generiert werden. Sind keine „Samen“ Strukturen bekannt, so werden die Anfangsstrukturen der ersten Generation auf Basis von Raumgruppen oder anhand eines topologischen Zufallsgenerators erzeugt.<sup>[260]</sup> Dies hat zur Folge, dass entweder hoch symmetrische oder nahezu willkürliche Strukturen erzeugt werden. Die Anfangsstrukturen werden in der Regel mit einem externen Programmpaket strukturoptimiert wie etwa VASP für periodische DFT Rechnungen oder MOPAC für semiempirische Rechnungen. In der Zwischenzeit ruht der USPEX-Algorithmus und eruiert in vordefinierten Abständen, ob die Strukturoptimierung einzelner Strukturen abgeschlossen ist. Nachdem die Strukturoptimierung jeder einzelnen Struktur innerhalb einer Generation entweder a) abgeschlossen oder b) verworfen<sup>||</sup> wurde, wird die Güte der einzelnen Strukturen evaluiert. Dazu können unterschiedliche Optimierungsparameter verwendet werden wie etwa die Enthalpie, die Entropie, die Dichte, etc. oder auch die Kombination mehrerer Parameter. Nachdem die Bestimmung der Güte der Strukturen der  $M$ -ten Generation abgeschlossen ist, werden die Strukturen für die  $(M + 1)$ -te Generation erzeugt. Ein Teil der Strukturen der  $M$ -ten Generation wird unverändert mit in die  $(M + 1)$ -te Generation übernommen. Möglich ist, dass für die  $(M + 1)$ -te Generation ebenfalls neue, zufällige Strukturen generiert werden. Außerdem werden Strukturen durch Vererbung und Permutation bekannter Strukturen aus der  $M$ -ten Generation erzeugt. Diese Strukturen sind dann wieder der Ausgangspunkt für

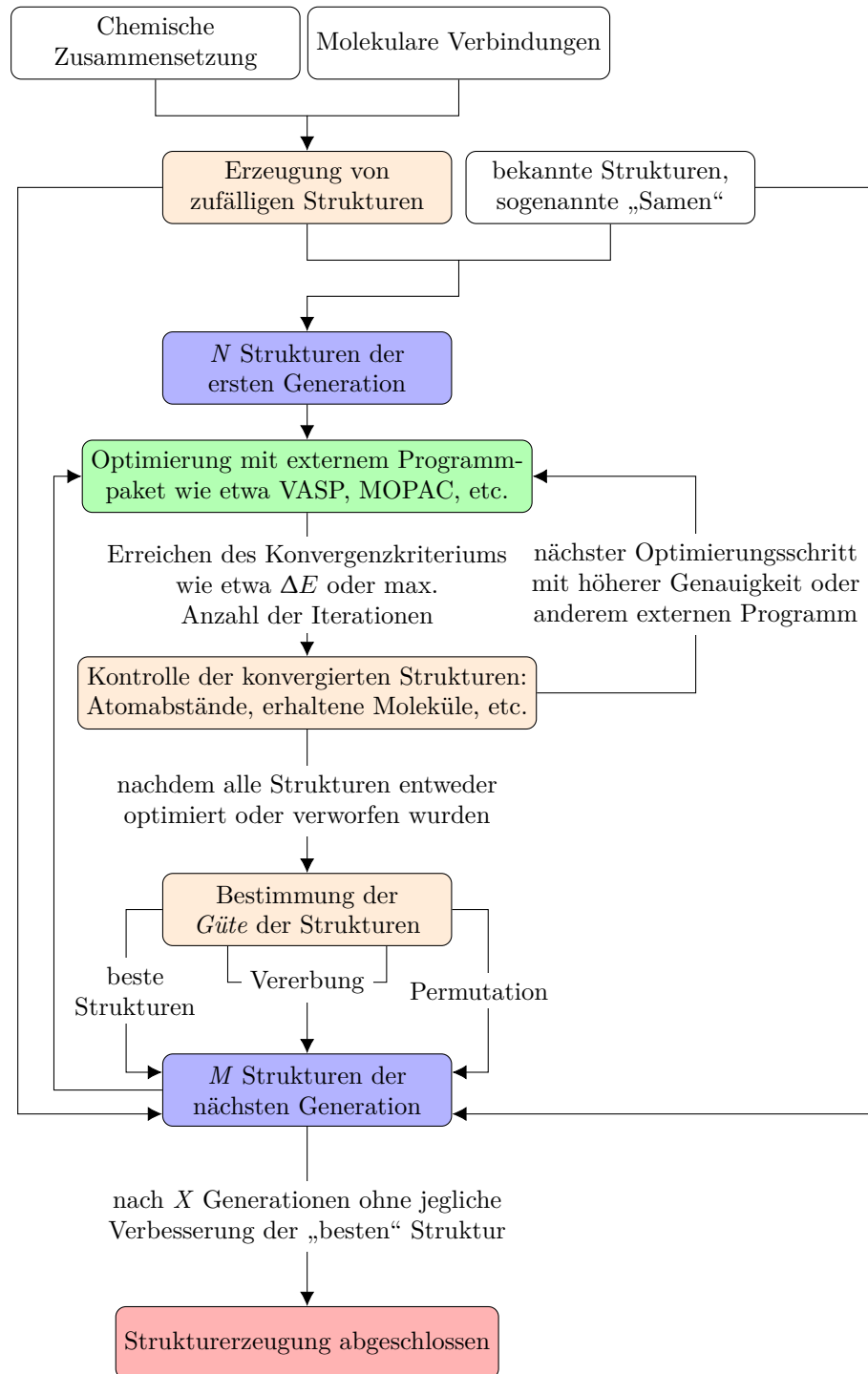
---

<sup>§</sup> LISON ist eine zu LIPON verwandte Struktur, in welcher der Phosphor durch Schwefel substituiert wird.

<sup>¶</sup> Die 160 Atome stellten die maximale Größe der von Waack ausgewählten Testsysteme dar. Herr Waack geht aber davon aus, dass die absolute Grenze zur Erzeugung von „amorphen“ Strukturen über 160 Atome liegt.<sup>[257]</sup>

<sup>||</sup> Es wurde keine Konvergenz für eine Struktur nach dreimaliger Wiederholung mit  $X$  Zyklen erzielt. Für VASP beträgt die Anzahl der Zyklen  $X$  je nach Kriterium zwischen 50 bis 100 und 1000 für MOPAC.

die Strukturoptimierung mit einem externen Programm. Dieses Vorgehen wird kontinuierlich wiederholt bis die „beste/günstigste“ Struktur, welche auf Basis der Optimierungsparameter (Enthalpie, Entropie, Dichte, etc.) festgelegt wird, sich nicht über  $X$  (Standardwert sind 20) Generationen verändert. Bei Erreichen dieses Konvergenzkriteriums ist die Strukturerzeugung mittels USPEX beendet.



**Abbildung B.1:** Schematische Darstellung des Strukturerzeugungsablaufes mittels USPEX,<sup>[115–117]</sup> in Anlehnung an die Abbildung 2.4 aus der Masterthesis von Jan-Matthis Waack, MSc., siehe Referenz 257.

### B.3 Ausgangszusammensetzungen und USPEX-Parameter

Die Ausgangszusammensetzungen für die Strukturierung werden aus experimentellen Studien abgeleitet wie etwa  $\text{Li}_5\text{P}_4\text{O}_8\text{N}_3$  von Schwöbel *et al.*<sup>[103]</sup> oder  $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$  von Senevirathne *et al.*<sup>[27]</sup> Ferner werden Zusammensetzungen aus energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX)-Messung\*\* von Herrn Michel aus der AG Polity verwendet.<sup>[261]</sup> Jede der experimentell bestimmten LIPON Verbindungen zeigt ein wohldefiniertes Verhältnis ( $\Omega_{(\text{O+N})/\text{P}}$ ) zwischen der Summe von Sauerstoff und Stickstoff zu der Summe von Phosphor auf:

$$\Omega_{(\text{O+N})/\text{P}} = \frac{\sum_i^{M_{\text{O}}} \sum_j^{M_{\text{N}}} (\text{O}_i + \text{N}_j)}{\sum_i^{M_{\text{P}}} \text{P}_i} \quad (\text{B.1})$$

mit  $M_{\text{O}}$ ,  $M_{\text{N}}$  und  $M_{\text{P}}$  der Anzahl von Sauerstoff, Stickstoff und Phosphor. Für die beiden aus der Literatur bekannten Summenformeln wird ein ganzzahliges Verhältnis bestimmt. Da die EDX-Messungen von Herr Michel hingegen einer gewissen Messunsicherheit unterliegen, wird für diese Zusammensetzung kein ganzzahliges Verhältnis [siehe Gl. (B.1)] bestimmt und daher vor der Strukturierung angepasst, sodass das  $\Omega_{(\text{O+N})/\text{P}}$ -Verhältnisse ganzzahlig ist und die Gesamtanzahl der Atome im Bereich von 200 und 250 pro Superzelle liegt. Folgende LIPON Ausgangszusammensetzungen wurden für die Strukturierung berücksichtigt, siehe Tabelle B.1.

**Tabelle B.1:** Auflistung der zur Strukturierung verwendeten LIPON Verbindungen, jeweils die Summenformel und skalierte Summenformel pro Superzelle, dem  $\Omega_{(\text{O+N})/\text{P}}$ -Verhältnis, dem verwendeten Theorieniveau und Programmpaket.

Bezeichnung	Summenformel	skalierte Summenformel	$\Omega_{(\text{O+N})/\text{P}}$ -Verhältnis	Theorieniveau	Programmpaket
1	$\text{Li}_{12,6}\text{PO}_{6,4}\text{N}_{1,6}$	$\text{Li}_{126}\text{P}_{10}\text{O}_{64}\text{N}_{16}$	8	PM7	MOPAC
2	$\text{Li}_{16,8}\text{P}_2\text{O}_{9,2}\text{N}_{2,8}$	$\text{Li}_{168}\text{P}_{20}\text{O}_{92}\text{N}_{28}$	6	PM7	MOPAC
3	$\text{Li}_{15,2}\text{P}_{2,4}\text{O}_{8,8}\text{N}_{3,2}$	$\text{Li}_{152}\text{P}_{24}\text{O}_{88}\text{N}_{32}$	5	PM7	MOPAC
4	$\text{Li}_{11,8}\text{P}_3\text{O}_{9,2}\text{N}_{2,8}$	$\text{Li}_{118}\text{P}_{30}\text{O}_{92}\text{N}_{28}$	4	PM7	MOPAC
5	$\text{Li}_5\text{P}_4\text{O}_8\text{N}_3$	$\text{Li}_{40}\text{P}_{32}\text{O}_{64}\text{N}_{24}$	4	DFT	VASP
6	$\text{Li}_5\text{P}_4\text{O}_8\text{N}_3$	$\text{Li}_{40}\text{P}_{32}\text{O}_{64}\text{N}_{24}$	4	PM7	MOPAC
7	$\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$	$\text{Li}_{80}\text{P}_{40}\text{O}_{80}\text{N}_{40}$	3	PM7	MOPAC

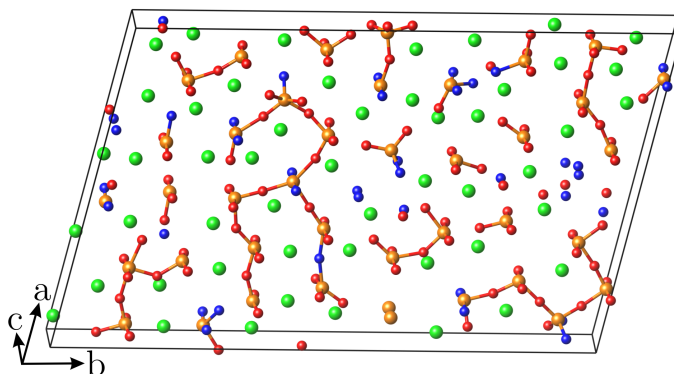
Die Strukturierung startet mit 50 Strukturen in der 1. Generation, welche zufällig aufgrund der jeweiligen Zusammensetzung [siehe Gl. (B.1)] erzeugt werden. Jede weitere  $M$ -te Generation enthält 25 Strukturen. Zur Erstellung der Strukturen der  $M$ -ten Generation wird zu 70 % auf Strukturen aus der vorherigen ( $M - 1$ )-ten Generation zurückgegriffen und zu 30 % auf neue, zufällig generierte Strukturen. Auf Basis dieser Strukturen (70 %/30 %) werden dann die Strukturen der  $M$ -ten Generation erstellt: 30 % werden durch Vererbung, weitere 30 % durch Permutation sowie weitere 30 % durch weiche Mutation und die letzten 10 % zufällig erstellt. Bei der Vererbung wird eine neue Struktur auf Basis von zwei Strukturen (aus der ( $M - 1$ )-Generation) erstellt. Während bei der Permutation zwei oder mehrere Atomspesies innerhalb einer Struktur vertauscht werden,<sup>[115]</sup> werden die Atome bei der weichen Mutation entlang der

\*\* Im Rahmen seiner Promotion beschäftigte sich Herr Dr. Michel mit dem zu LIPON verwandten Lithium-Schwefel-Phosphor-Oxinitrid (LIPSON). Da der maximale Schwefelanteil innerhalb der LIPSON Verbindungen unter 2 at - % lag, wurde für diese Untersuchung der Anteil des Schwefels zu dem von Phosphor hinzugerechnet, da der Schwefel den Phosphor substituiert und die Zusammensetzungen ausschließlich als Anhaltspunkt dienen.

Eigenvektoren mit geringen Frequenzen verschoben<sup>[117]</sup> (für eine ausführliche Diskussion sei auf Lyakhov *et al.* in Referenz 262 verwiesen). Jede Struktur wird anschließend entweder auf Basis der semiempirischen parametrischen Methode 7 (PM7), welche in MOPAC integriert ist (genannt USPEX-PM7/(MOPAC)-Arbeitsablauf) oder der DFT-Methode mit VASP (genannt USPEX-DFT/(VASP)-Arbeitsablauf) strukturoptimiert. Die Strukturzeugung für eine Zusammensetzung ist abgeschlossen, wenn die günstigste Struktur über 25 Generationen hinweg unverändert ist. Die Güte der Strukturen erfolgt auf Basis der Enthalpie, da Modellrechnungen und ähnliche Studien zeigen, dass so „pseudo-kristalline“ Strukturen erstellt werden können.<sup>[26,257]</sup>

#### B.4 Strukturzeugung mittels der semiempirischen PM7/(MOPAC)

Im Rahmen dieses Forschungsprojektes zeigt sich, dass der USPEX-PM7/(MOPAC)-Arbeitsablauf zur Strukturzeugung nur bedingt geeignet ist. Es tritt der Effekt auf, dass von Generation zu Generation mindestens eine Raumachse gegen eine Länge von etwa 4 Å konvergiert, während die Länge der beiden anderen Raumachsen deutlich zunimmt. Dies ist exemplarisch an der optimierten Zusammensetzung von Schwöbel *et al.*<sup>[103]</sup> von  $\text{Li}_{50}\text{P}_{40}\text{O}_{80}\text{N}_{30}$  dargestellt, siehe Abbildung B.2. Hier zeigt sich eine eindeutige Verzerrung der Einheitszelle, welche die Bildung von  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ -Struktureinheiten unterbindet bzw. deutlich erschwert.



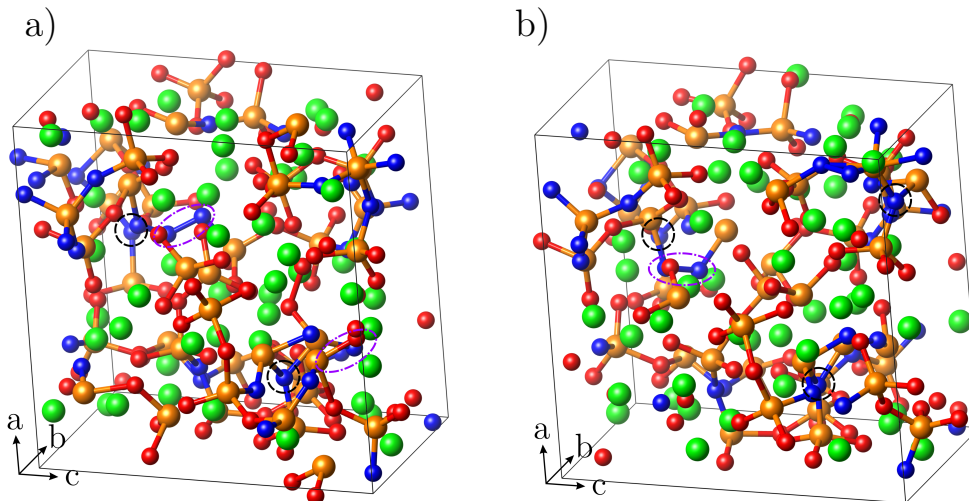
**Abbildung B.2:** Darstellung der erhaltenen LIPON-Struktur mit der Zusammensetzung von  $\text{Li}_{50}\text{P}_{40}\text{O}_{80}\text{N}_{30}$ , welche durch den USPEX-PM7/(MOPAC)-Arbeitsablauf nach 22 Generationen erhalten wurde. Grün: Lithium; orange: Phosphor; rot: Sauerstoff und blau: Stickstoff.

Unbekannt ist, weshalb die Einheitszellengeometrien so verformt werden, da Teststrukturoptimierungen mittels MOPAC die bekannten (0D-, 1D- und 2,5D-)LIPON Strukturen hinsichtlich Gitterparameter und Atompositionen zuverlässig reproduziert haben. Ob dieser Effekt ausschließlich auf den USPEX-PM7/(MOPAC)-Arbeitsablauf zurückzuführen ist, ist nicht abschließend geklärt. Ausgeschlossen werden kann, dass dies auf die Strukturzeugung mittels USPEX-Algorithmus zurückzuführen ist, da der USPEX-DFT/(VASP)-Arbeitsablauf verlässliche „pseudo-kristalliner“ LIPON Strukturen liefert wie dieses Forschungsprojekt [siehe Abschnitt A.5] und die Arbeit von Sicolo *et al.* zeigen.<sup>[29]</sup> Hinzu kommt, dass dieser Effekt ausschließlich bei fortgeschrittenen Generationen auftritt und für jede der untersuchten Ausgangszusammensetzungen auftritt. Möglich ist, dass dieser Effekt auf die Verwendung der semiempirischen parametrischen Methode 7 oder die Implementierung der periodischen Randbedingungen in MOPAC mittels Born-von Kármán-Modell zurückzuführen ist.<sup>[258]</sup> Zusammenfassend ist auf einen USPEX-PM7/(MOPAC)-Arbeitsablauf zur Strukturzeugung von „pseudo-kristallinen“ (LIPON) zu verzichten.



## B.5 Strukturzeugung mittels der DFT-Methode/(VASP)

Im Gegensatz zum USPEX-PM7/(MOPAC)-Arbeitsablauf können „pseudo-kristalline“ LIPON Strukturen mittels USPEX-DFT/(VASP)-Arbeitsablauf generiert werden. Analog zu Sicolo *et al.* wird für diese Strukturzeugung die Zusammensetzung von Schwöbel *et al.* verwendet,<sup>[26,103]</sup> jedoch mit dem Unterschied, dass ein um den Faktor 10 größeres System betrachtet wird mit einer Zusammensetzung von  $\text{Li}_{50}\text{P}_{40}\text{O}_{80}\text{N}_{30}$  innerhalb der Superzelle. Insgesamt wurden während dieser Strukturzeugung 1012 Strukturen innerhalb von 44 Generationen erstellt. Dabei ist die Enthalpie der Optimierungsparameter für die erzeugten Strukturen. Offen ist, inwieweit die Enthalpie als Optimierungsparameter innerhalb des USPEX-Algorithmus dazu geeignet ist, „pseudo-kristalline“ bzw. „amorphe“ (LIPON) Strukturen vorherzusagen. Eine Alternative wäre etwa die Entropie als Optimierungsparameter. In der Literatur finden sich für beide Methoden Beispiele, z.B. die Studie von Mitra *et al.* für große Silikat-Cluster auf Basis der Entropie oder die Studie von Nahas *et al.* für amorphes Silizium<sup>[263]</sup> sowie für Indium-Gallium-Zink-Oxid auf Basis der Enthalpie.<sup>[264]</sup> Versuche die Entropie als Optimierungsparameter für die Erzeugung von „pseudo-kristallinen“ LIPON Strukturen zu etablieren, schlugen fehl. Das Hauptproblem war, dass nach einigen Generationen die charakteristischen  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ -Struktureinheiten in LIPON vollständig aufgebrochen wurden und die Atome willkürlich in der Superzelle verteilt waren. Daher wurde dieser Ansatz verworfen und analog zu Sicolo *et al.* die Enthalpie als Optimierungsparameter herangezogen. Damit konnten schlussendlich zwei aussichtsreiche „pseudo-kristalline“ LIPON Strukturen erzeugt werden, welche nahezu identisch sind. Dabei ist Struktur (1) energetisch günstiger als Struktur (2) [siehe Abb. B.3], wobei der relative energetische Unterschied  $16 \text{ meV Atom}^{-1}$  beträgt.



**Abbildung B.3:** Darstellung der a) energetisch günstigsten (1) und b) energetisch zweitgünstigsten LIPON Struktur (2) mit der Zusammensetzung von  $\text{Li}_{50}\text{P}_{40}\text{O}_{80}\text{N}_{30}$  nach der Strukturzeugung mittels USPEX-DFT/(VASP)-Arbeitsablauf. Grün: Lithium; orange: Phosphor; rot: Sauerstoff und blau: Stickstoff. Exemplarisch dargestellt<sup>††</sup> sind in schwarzen Kreisen: dreifach-koordinierter Stickstoff  $\text{N}_t$  und in violetten Ovalen: einfach und doppelt gebundener  $\text{N}_2$ .

<sup>††</sup> Teilweise ist der dreifach-koordinierte Stickstoff über die Einheitszelle mit Phosphor koordiniert, sodass eine eindeutige Darstellung dieser  $\text{N}_t$  Atome nicht gegeben ist. Eine vollständige Auflistung von unter anderem dreifach-koordiniertem Stickstoff ist in Tabelle B.2 gegeben.

In beiden Strukturen ist ein „N<sub>2</sub> Molekül“ vorhanden [siehe Abb. B.3], welches nicht in einem LIPON System bzw. allgemein in einem Festkörper erwartet wird, da anzunehmen ist, dass dieser in (experimentellen) Systemen ausgasen würde. Die Bildung von N<sub>2</sub> trat ebenfalls in der Strukturzeugung von Sicolo *et al.* auf, weshalb diese ihre energetisch günstigste Struktur verwarfen und stattdessen die zweit-günstigste Struktur, ohne N<sub>2</sub>, verwendeten.<sup>[26]</sup> Die Bildung von N<sub>2</sub> während des Strukturzeugungsprozesses von LIPON ist nahezu unvermeidlich wie die Arbeiten von Waack sowie von Sicolo *et al.* zeigen.<sup>[26,257]</sup> Voraussichtlich entsteht N<sub>2</sub> während des Vererbungsprozesses. Dabei werden zwei Strukturen der *M*-ten Generation verwendet, welche dann in Scheiben geschnitten werden, woraus sich dann die vererbte Struktur der (*M* + 1)-ten Generation ergibt. Hierbei besteht die Möglichkeit, dass sich zwei Stickstoff-Atome sehr nahe kommen, welche anschließend durch die hohe Bindungsaffinität von N<sub>2</sub> dieses bilden. Ein Stickstoffmolekül N<sub>2</sub> wird nur dann wieder aufgelöst, wenn zufällig durch genau diese (dreifach) Bindung während des Vererbungsprozesses geschnitten würde. Eine Falsifizierung dieser Hypothese in nachfolgende Studien wäre durch den Verzicht des Vererbungsprozess bei der Strukturzeugung möglich.

Innerhalb beider Strukturen treten zwei Formen von N<sub>2</sub>-Verknüpfungen auf, nämlich als N<sub>2</sub>-einfach (N<sub>2</sub>-einfach) oder N<sub>2</sub>-doppelt gebundene (N<sub>2</sub>-doppelt) Systeme. Außerdem ist molekularer N<sub>2</sub> möglich, welcher in weiteren LIPON Strukturen auftritt. Die Bindungslänge von molekularem N<sub>2</sub> in den erzeugten LIPON Strukturen ist mit ~112 pm etwa identisch zur Bindungslänge von 109,8 pm von N<sub>2</sub> in der Gasphase.<sup>[265]</sup> Dagegen weichen die Bindungslängen von N<sub>2</sub>-einfach mit ~128 pm und von N<sub>2</sub>-doppelt mit ~134 pm deutlich von N<sub>2</sub> in der Gasphase ab. Für N<sub>2</sub>-einfach gilt, dass dieser zu einem weiteren Bindungspartner gebunden ist; (-)X-N<sub>2</sub><sup>‡‡</sup> mit *X* gleich Phosphor, Sauerstoff oder einem weiteren Stickstoff. Wenn dies ein Phosphor-Atom ist, ist das (-)P-N<sub>2</sub><sup>‡‡</sup>-System in das PO<sub>*u*</sub>N<sub>4-*u*</sub>-Gitter integriert, ansonsten liegt das O/N-N<sub>2</sub>-Systeme isoliert vor wie das O-N<sub>2</sub>- oder das N-N<sub>2</sub>-System. N<sub>2</sub>-doppelt ist zu jeweils zwei weiteren Bindungspartnern gebunden; (-)X-N<sub>2</sub>-X(-)<sup>‡‡</sup>, wenn mindestens einer der Bindungspartner ein Phosphor-Atom ist wie etwa im (-)P-N<sub>2</sub>-P(-)<sup>‡‡</sup>- oder (-)P-N<sub>2</sub>-O/N<sup>‡‡</sup>-System, ist dieses System in das PO<sub>*u*</sub>N<sub>4-*u*</sub>-Gitter integriert. Ansonsten liegen die O/N-N<sub>2</sub>-O/N-Systeme isoliert vor etwa als O-N<sub>2</sub>-O-System. Dabei sind die Bindungsnaturen sowie die Ladungszustände der N<sub>2</sub>-einfach und N<sub>2</sub>-doppelt gebundenen Systeme unbekannt. Eine Möglichkeit diese näher zu Charakterisieren wäre eine Ladungsanalyse etwa mittels Bader Ladungen. Generell offen ist, ob es sich bei N<sub>2</sub>-einfach und N<sub>2</sub>-doppelt um wirkliche Bindungen oder um Artefakte handelt, welche sich aus der räumlichen Nähe zweier Stickstoff-Atome ergeben. Für die erhaltenen LIPON Strukturen gilt es, zwischen molekularem sowie N<sub>2</sub>-einfach und N<sub>2</sub>-doppelt zu unterscheiden, da die Aufspaltung von molekularem N<sub>2</sub> aufgrund seiner Nähe zu N<sub>2</sub> in der Gasphase unwahrscheinlich ist. Für N<sub>2</sub>-einfach und N<sub>2</sub>-doppelt gebundene Systeme ist anzunehmen, dass diese aufgebrochen werden, da die Stickstoff-Atome zu weiteren Bindungspartnern koordiniert sind.

Unabhängig vom Vorhandensein von N<sub>2</sub>, zeigen beide Strukturen eine relativ große Anzahl von dreifach-koordiniertem Stickstoff [siehe Tab. B.2] und dadurch ist bereits teilweise ein 3-dimensionales PO<sub>*u*</sub>N<sub>4-*u*</sub>-Gitter ausgebildet, siehe Abbildung B.3. In beiden Strukturen sind fünf der 30 Stickstoffe (pro Superzelle) dreifach-koordiniert, was 1/6 der Gesamtanzahl entspricht. Zudem ist das N<sub>t</sub>/N<sub>d</sub>-Verhältnis in beiden Strukturen etwa identisch und beträgt 0,33. Ein

<sup>‡‡</sup> N<sub>2</sub>-einfach oder N<sub>2</sub>-doppelt kann ebenfalls zu weiter ausgedehnten Struktureinheiten innerhalb des PO<sub>*u*</sub>N<sub>4-*u*</sub>-Gitters gebunden sein, welche durch das (-) gekennzeichnet werden.

ähnlicher Zusammenhang zeigt sich für das  $O_b/O_{nb}$ -Verhältnis, siehe Tabelle B.2. Ein Vergleich mit experimentellen Messungen wie etwa von Li *et al.* zeigen, dass in amorphen LIPON Verbindungen das  $N_t/N_d$ -Verhältnis  $> 1$  ist. Li *et al.* messen etwa ein  $N_t/N_d$ -Verhältnis von 1,25 für die Verbindung  $Li_{2.03}PO_{3.15}N_{0.76}$ .<sup>[266]</sup> Der deutliche Unterschied zwischen Theorie und Experiment ist vermeintlich auf die begrenzte Systemgröße (von 200 Atomen pro Superzelle) innerhalb der Modellierung zurückzuführen. Andererseits zeigt der Vergleich zu anderen theoretischen Studien, dass ähnliche  $N_t/N_d$ -Verhältnisse erhalten werden wie etwa innerhalb der von Sicolo *et al.* erzeugten LIPON Struktur, bei der nach dem *simulated annealing* Prozess ein  $N_t/N_d$ -Verhältnis von 0,5 bestimmt wird.<sup>[26]</sup>

**Tabelle B.2:** Anzahl von nicht-verknüpftem ( $N_{nb}$ ), zweifach- ( $N_d$ ) und dreifach-koordiniertem Stickstoff ( $N_t$ ) sowie isoliertem  $O^{2-}$ , nicht-Brücken- ( $O_{nb}$ ) und Brücken-verknüpftem Sauerstoff ( $O_b$ ) bzw. die davon abgeleiteten Verhältnisse ( $N_t/N_d$  und  $O_b/O_{nb}$ ) innerhalb der energetisch günstigsten und zweit-günstigsten LIPON-Struktur, die mit dem USPEX-DFT/(VASP)-Arbeitsablauf erhalten wurden.

Struktur	$\sum N_{nb}$	$\sum N_d$	$\sum N_t$	$N_t/N_d$ - Verhältnis	$\sum O^{2-}$	$\sum O_{nb}$	$\sum O_b$	$O_b/O_{nb}$ - Verhältnis
energetisch günstigste (1)	11	14	5	0,36	8	53	19	0,36
energetisch zweit-günstigste (2)	10	15	5	0,33	9	56	15	0,27

## B.6 Zusammenfassung und Ausblick - Forschungsprojekt II

Im Rahmen dieses Forschungsprojektes wurde zum einen gezeigt, dass der USPEX-PM7/(MOPAC)-Arbeitsablauf zur Erzeugung von „pseudo-kristallinen“ (LIPON) Strukturen ungeeignet ist. Gegenwärtig ist nicht bekannt, wieso bei fortgeschrittenen Generationen immer einer der drei Gitterparameter gegen einen Wert von  $4 \text{ \AA}$  konvergiert. Für zukünftige Studien zur Strukturierung (vor allem von „pseudo-kristallinen“ Systemen) wird geraten auf einen USPEX-PM7/(MOPAC)-Arbeitsablauf zu verzichten. Andererseits wurden durch den USPEX-DFT/(VASP)-Arbeitsablauf insgesamt 1012 „pseudo-kristalline“ LIPON Strukturen erzeugt, wobei zwei davon besonders aussichtsreich erscheinen. Beide enthalten bereits nach der Strukturierung eine relativ hohe Anzahl (jeweils fünf aus 30 Stickstoff-Atomen) von dreifach-koordiniertem Stickstoff  $N_t$ . Die  $N_t/N_d$ -Verhältnisse sind im Vergleich zu experimentellen amorphen LIPON Verbindungen mit 0,33 relativ gering, jedoch ist davon auszugehen, dass diese Verhältnisse durch einen anschließenden *simulated annealing* Prozess erhöht werden könnten. Trotzdem wird eine deutliche Ausbildung eines 3-dimensionalen  $PO_uN_{4-u}$ -Gitters in beiden Strukturen bestimmt, siehe Abbildung B.3. Andererseits beinhalten beide „pseudo-kristalline“ LIPON Strukturen  $N_2$ . Daher werden gegenwärtig die verbleibenden 1010 Strukturen hinsichtlich der Ausbildung des  $PO_uN_{4-u}$ -Gitters (zweifach und dreifach-koordiniertem Stickstoff) sowie der Bildung von  $N_2$  untersucht. Gegebenenfalls können weitere LIPON Strukturen identifiziert werden, die analog zu den zwei diskutierten Strukturen ein breites 3-dimensionales  $PO_uN_{4-u}$ -Gitter ausgebildet haben, aber keine  $N_2$ -Verknüpfungen beinhalten. Alternativ kann versucht werden die Bindung zwischen den beiden Stickstoff-Atomen bei  $N_2$ -einfach und  $N_2$ -doppelt durch einen *simulated annealing* Prozess aufzubrechen, sodass sich die beiden Stickstoff-Atome an weitere Phosphor-Atome binden.

Supplementary Information:

Uncertainty of exchange-correlation functionals in density functional theory calculations for lithium-based solid electrolytes on the case study of LIPON

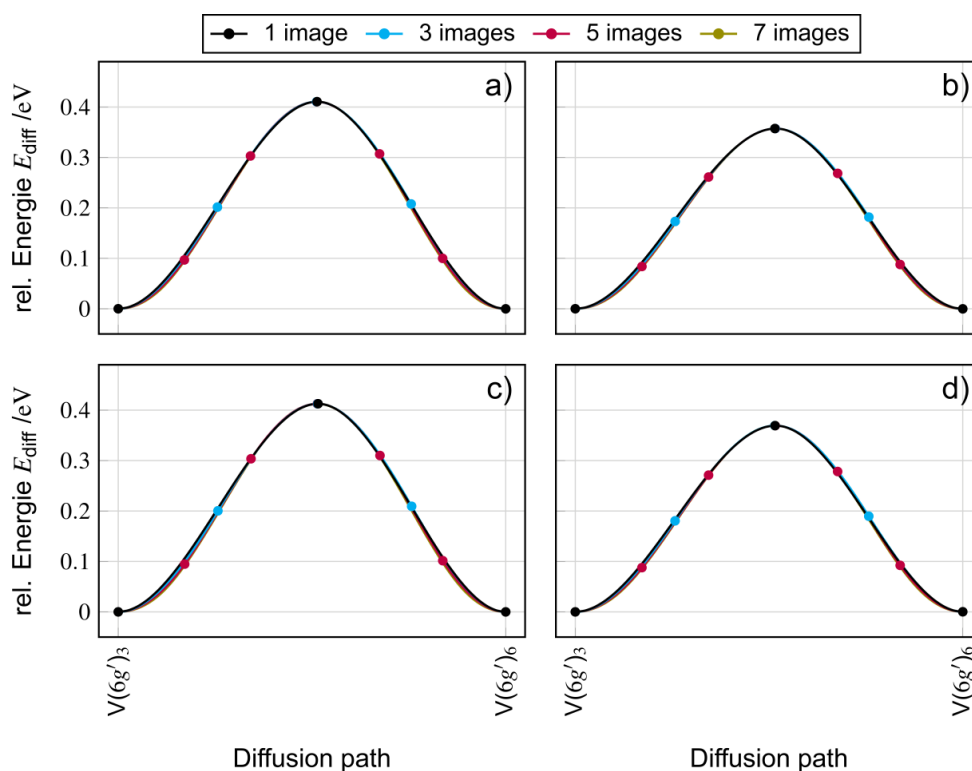
Pascal Henkel<sup>a,b</sup> and Doreen Mollenhauer<sup>a,b,#</sup>

<sup>a</sup> Institute of Physical Chemistry, Justus-Liebig University Giessen, 35392 Giessen, Germany.

<sup>b</sup> Center for Materials Research (LaMa), Justus-Liebig University Giessen, 35392 Giessen, Germany

<sup>#</sup> Corresponding author, Email: [Doreen.Mollenhauer@phys.chemie.uni-giessen.de](mailto:Doreen.Mollenhauer@phys.chemie.uni-giessen.de)

S1 Influence of the number of cNEB images on the migration barriers



**Figure S1:** Energetic diffusion path for the  $V(6g')_3$ - $V(6g')_6$  path within the 0D-LIPON structure employing a different number of cNEB images (1 image, 3 images, 5 images and 7 images) using various XC-functionals. a) LDA, b) PBE, c) PBE-D3(BJ) and d) optPBE approaches.

To investigate the influence of the number of cNEBs images on the migration barriers, pre-optimizations were performed, mainly with the LDA and PBE-D3(BJ) approaches to determine the an ideal balance between the cNEB images and the computational effort. Individual migration barriers were also investigated using the PBE and optPBE approaches to include one XC-functional from each studied XC-class. Overall, we find that the selection of cNEB images within an XC-functional does not affect the migration barriers obtained, see SI Fig.1. Only the shape of the energetic diffusion path curve varies slightly depending on the number of images. Therefore, we assume that the reduction of the NEB image number from seven to three for all other density functionals is reasonable in order to reduce the computational effort (as described in the main text).

## S2 Influence of the zero-point energies on the energetics of the LIPON model systems

**Table S1:** Comparison of the absolute deviations of the Li-vacancy formation energies  $E_{\text{form}}[V_{\text{Li}}^{\times}]$  (Li-vacancy type 1 position) and the Li-vacancy migration energies  $E_{\text{mig}}$  (V(II)-V(I) diffusion path) of the 2.5D-LIPON structure from  $E_{\text{WAV}}$  for which the zero-point energy (ZPE) is excluded and included. Also, the resulting total uncertainties  $\tilde{U}_{\text{total}}$  and the uncertainties per XC-class  $\tilde{U}_{\text{XC}}$  are compared to each other.

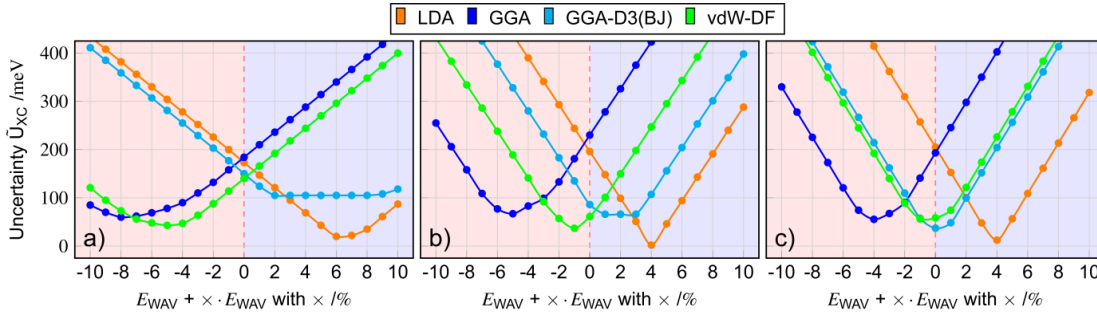
	$E_{\text{form}}[V_{\text{Li}}^{\times}]$ (type 1) /eV	$E_{\text{form}}[V_{\text{Li}}^{\times}] + \text{ZPE}$ (type 1) /eV	$E_{\text{mig}}$ (V(II)-V(I)) /eV		$E_{\text{mig}}$ (V(II)-V(I)) + ZPE/eV	
$E_{\text{WAV}}$	4.89	4.69	0.23	0.42	0.24	0.43
Functional	$E_{\text{AD}}$ /meV	$E_{\text{AD}}$ /meV	$E_{\text{AD}}$ /meV	$E_{\text{AD}}$ /meV	$E_{\text{AD}}$ /meV	$E_{\text{AD}}$ /meV
LDA	190	205	19	28	16	25
PBE	259	275	22	25	15	19
PBE-D3(BJ)	48	51	6	9	11	1
PBEsol	118	123	11	10	1	0
PW91	212	234	26	20	28	24
PW91-D3(BJ)	46	57	8	2	7	17
optPBE	66	41	3	22	1	25
optB88	75	77	12	11	16	7
optB86b	37	34	7	20	10	17
rev-vdW-DF2	70	55	7	15	6	17
vdW-DF2	15	11	10	1	4	7
	$\tilde{U}_{\text{XC}}$ and $\tilde{U}_{\text{total}}$ /eV	$\tilde{U}_{\text{XC}}$ and $\tilde{U}_{\text{total}} + \text{ZPE}$ /eV	$\tilde{U}_{\text{XC}}$ and $\tilde{U}_{\text{total}}$ /eV		$\tilde{U}_{\text{XC}}$ and $\tilde{U}_{\text{total}} + \text{ZPE}$ /eV	
Total	103	106	12	15	10	14
LDA	190	205	19	28	16	25
GGA	196	211	20	18	15	14
GGA-D3(BJ)	47	54	7	6	9	9
vdW-DF	53	44	8	14	7	15

**Table S2:** Calculated total energies  $E_{\text{total}}$ , zero-point energies (ZPE) and the resulting deviation of the total energy  $\Delta \left( \frac{E_{\text{total}}}{E_{\text{total}+\text{ZPE}}} \right)$  for the pure LIPON model systems (0D-, 1D- and 2.5D-LIPON).

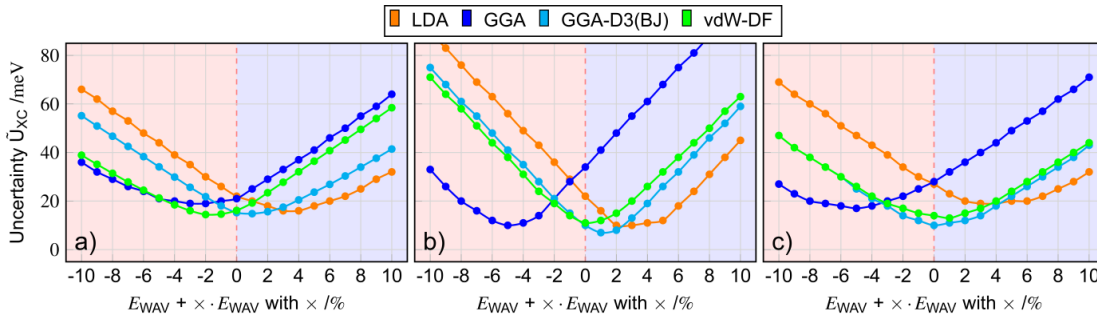
Functional	0D-LIPON			1D-LIPON			2.5D-LIPON		
	$E_{\text{total}}$ /eV	$E_{\text{ZPE}}$ /eV	$\Delta \left( \frac{E_{\text{total}}}{E_{\text{total}+\text{ZPE}}} \right)$ /%	$E_{\text{total}}$ /eV	$E_{\text{ZPE}}$ /eV	$\Delta \left( \frac{E_{\text{total}}}{E_{\text{total}+\text{ZPE}}} \right)$ /%	$E_{\text{total}}$ /eV	$E_{\text{ZPE}}$ /eV	$\Delta \left( \frac{E_{\text{total}}}{E_{\text{total}+\text{ZPE}}} \right)$ /%
LDA	-578.33	8.94	1.5	-682.88	9.38	1.4	-585.48	7.90	1.3
PBE	-525.45	8.41	1.6	-621.01	8.83	1.4	-531.58	7.52	1.4
PBE-D3(BJ)	-552.82	8.97	1.6	-641.96	9.23	1.4	-546.17	7.72	1.4
PBEsol	-545.68	8.60	1.6	-646.31	9.05	1.4	-554.07	7.67	1.4
PW91	-528.34	8.52	1.6	-622.87	8.89	1.4	-532.72	7.54	1.4
PW91-D3(BJ)	-542.99	8.80	1.6	-636.31	9.12	1.4	-542.81	7.68	1.4
optPBE	-439.13	8.45	1.9	-507.55	8.90	1.8	-426.44	7.54	1.8
optB88	-448.29	8.55	1.9	-519.93	9.00	1.7	-437.75	7.64	1.7
optB86b	-448.97	8.53	1.9	-517.84	9.04	1.7	-434.93	7.63	1.8
rev-vdW-DF2	-461.22	8.56	1.9	-534.80	9.06	1.7	-450.98	7.64	1.7
vdW-DF2	-443.07	8.33	1.9	-505.15	8.81	1.7	-422.22	7.46	1.8



**S3 Influence of the variation of  $E_{WAV}$  values on the uncertainties for Li-vacancy formation energies as well as migration energies within each of the three model systems**



**Figure S2:** Influence of the variation of  $E_{WAV}$  values on the uncertainty per XC-class  $\tilde{U}_{XC}$  for LDA, GGA, GGA-D3(BJ) and vdW-DF for the Li-vacancy formation energy in the range of  $\pm 10\%$  ( $E_{WAV} + x \cdot E_{WAV}$  with  $x$  in %). Color code: red area:  $E_{WAV}$  is shifted to lower values; blue area:  $E_{WAV}$  is shifted to higher values.



**Figure S3:** Influence of the variation of  $E_{WAV}$  values on the uncertainty per XC-class  $\tilde{U}_{XC}$  for LDA, GGA, GGA-D3(BJ) and vdW-DF for the Li-vacancy migration energy in the range of  $\pm 10\%$  ( $E_{WAV} + x \cdot E_{WAV}$  with  $x$  in %). Color code: red area:  $E_{WAV}$  is shifted to lower values; blue area:  $E_{WAV}$  is shifted to higher values.

## S4 Calculated lattice constants for 0D- and 1D-LIPON with various XC-functionals

**Table S3:** Lattice parameters ( $a$  and  $c$ ) as well as the MSD and RMSD values for the 0D-LIPON structure by the use of various XC-functionals and dispersion corrections.

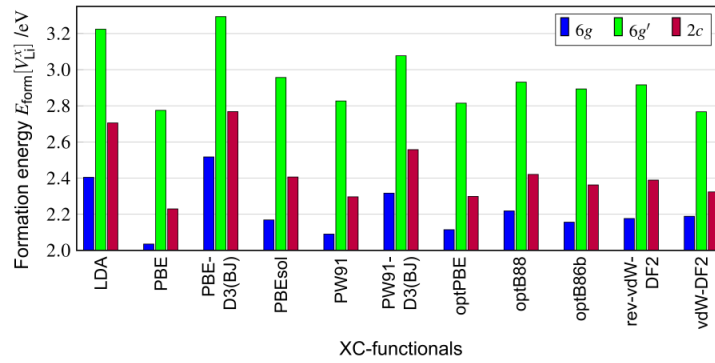
	$a$ /Å	$c$ /Å	MSD /Å <sup>2</sup>	RMSD /Å
Exp. [Ref. <sup>1</sup> ]	5.688	8.086	/	/
LDA	5.582	7.878	2.7E-02	0.165
LDA-D2	5.467	7.677	1.1E-01	0.329
LDA-D3(BJ)	5.526	7.792	5.6E-02	0.237
LDA-TS	5.234	7.332	3.9E-01	0.622
LDA-TSH	5.557	7.844	3.8E-02	0.195
PBE	5.682	8.037	1.2E-03	0.034
PBE-D2	5.583	7.841	3.5E-02	0.188
PBE-D3	5.608	7.911	1.8E-02	0.135
PBE-D3(BJ)	5.579	7.875	2.8E-02	0.168
PBE-TS	5.347	7.473	2.5E-01	0.496
PBE-TSH	5.656	8.003	3.9E-03	0.063
rPBE	5.743	8.129	2.5E-03	0.050
rPBE-D2	5.653	7.952	9.5E-03	0.098
rPBE-D3	5.617	7.949	1.2E-02	0.109
rPBE-D3(BJ)	5.335	7.486	2.4E-01	0.492
rPBE-TS	5.410	7.565	1.7E-01	0.417
rPBE-TSH	5.716	8.089	4.0E-04	0.020
PBEsol	5.646	7.973	7.2E-03	0.085
PBEsol-D2	5.542	7.778	5.8E-02	0.241
PBEsol-D3	5.587	7.882	2.6E-02	0.160
PBEsol-D3(BJ)	5.564	7.846	3.6E-02	0.191
PBEsol-TS	5.302	7.411	3.0E-01	0.549
PBEsol-TSH	5.621	7.933	1.4E-02	0.118
PW91	5.686	8.041	1.0E-03	0.032
PW91-D2	5.587	7.858	3.1E-02	0.176
PW91-D3(BJ)	5.630	7.950	1.1E-02	0.104
AM05	5.661	8.004	3.6E-03	0.060
AM05-D2	5.556	7.802	4.9E-02	0.221
AM05-D3(BJ)	5.605	7.905	2.0E-02	0.140
AM05-TS	5.315	7.427	2.9E-01	0.535
HL	5.577	7.874	2.9E-02	0.169
HL-D3(BJ)	5.524	7.783	5.9E-02	0.243
CA	5.575	7.871	2.9E-02	0.172
CA-D3(BJ)	5.522	7.780	6.0E-02	0.246
WI	5.637	7.956	9.7E-03	0.098
WI-D3(BJ)	5.577	7.869	3.0E-02	0.172
PZ	5.575	7.871	2.9E-02	0.172
PZ-D3(BJ)	5.522	7.780	6.0E-02	0.246
VWN	5.572	7.865	3.1E-02	0.176
VWN-D3(BJ)	5.518	7.774	6.3E-02	0.251
revPBE	5.729	8.119	1.4E-03	0.038
optPBE	5.695	8.059	3.8E-04	0.020
optB88	5.668	8.022	2.2E-03	0.047
optB86b	5.673	8.022	2.1E-03	0.046
vdW-DF2	5.714	8.112	6.8E-04	0.026
rev-vdW-DF2	5.666	8.014	2.8E-03	0.053

**Table S4:** Lattice parameters ( $a$ ,  $b$  and  $c$ ) as well as the MSD and RMSD values for the 1D-LIPON structure by the use of various XC-functionals and dispersion corrections.

	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	MSD / $\text{\AA}^2$	RMSD / $\text{\AA}$
Exp. [Ref. <sup>2</sup> ]	9.069	5.400	4.686	/	/
LDA	8.920	5.335	4.660	9.0E-03	0.095
LDA-D2	8.756	5.271	4.603	4.0E-02	0.201
LDA-D3(BJ)	8.803	5.267	4.614	3.1E-02	0.177
LDA-TS	8.669	5.184	4.495	8.1E-02	0.285
LDA-TSH	8.870	5.310	4.637	1.7E-02	0.129
PBE	9.104	5.440	4.746	2.2E-03	0.046
PBE-D2	8.967	5.386	4.698	3.6E-03	0.060
PBE-D3	8.992	5.377	4.711	2.4E-03	0.049
PBE-D3(BJ)	8.972	5.366	4.695	3.6E-03	0.060
PBE-TS	8.842	5.272	4.583	2.6E-02	0.162
PBE-TSH	9.052	5.414	4.727	7.5E-04	0.027
rPBE	9.221	5.501	4.786	1.4E-02	0.120
rPBE-D2	9.089	5.459	4.745	2.5E-03	0.050
rPBE-D3	9.047	5.422	4.740	1.3E-03	0.036
rPBE-D3(BJ)	8.660	5.203	4.555	7.5E-02	0.273
rPBE-TS	8.950	5.334	4.634	7.1E-03	0.084
rPBE-TSH	9.166	5.473	4.770	7.3E-03	0.086
PBEsol	9.030	5.401	4.708	1.4E-02	0.120
PBEsol-D2	8.875	5.343	4.653	6.8E-04	0.026
PBEsol-D3	8.942	5.352	4.682	1.4E-02	0.118
PBEsol-D3(BJ)	8.930	5.343	4.669	6.2E-03	0.078
PBEsol-TS	8.780	5.240	4.537	7.6E-03	0.087
PBEsol-TSH	8.982	5.373	4.688	4.4E-02	0.209
PW91	9.118	5.446	4.746	2.8E-03	0.053
PW91-D2	8.977	5.399	4.698	2.7E-03	0.052
PW91-D3(BJ)	9.030	5.398	4.710	2.9E-03	0.054
AM05	9.074	5.424	4.722	6.4E-04	0.025
AM05-D2	8.926	5.370	4.666	7.2E-03	0.085
AM05-D3(BJ)	8.989	5.376	4.682	2.3E-03	0.048
AM05-TS	8.809	5.257	4.555	3.5E-02	0.187
HL	8.920	5.331	4.665	9.2E-03	0.096
HL-D3(BJ)	8.824	5.281	4.624	2.6E-02	0.161
CA	8.916	5.329	4.663	9.7E-03	0.098
CA-D3(BJ)	8.822	5.279	4.622	2.7E-02	0.163
WI	8.996	5.382	4.705	2.0E-03	0.045
WI-D3(BJ)	8.909	5.331	4.668	1.0E-02	0.101
PZ	8.916	5.329	4.663	9.7E-03	0.098
PZ-D3(BJ)	8.822	5.279	4.622	2.7E-02	0.163
VWN	8.910	5.325	4.659	1.1E-02	0.103
VWN-D3(BJ)	8.817	5.276	4.619	2.8E-02	0.166
revPBE	9.169	5.473	4.778	8.0E-03	0.089
optPBE	9.102	5.438	4.748	2.2E-03	0.047
optB88	9.054	5.413	4.727	7.1E-04	0.027
optB86b	9.059	5.419	4.725	6.6E-04	0.026
vdW-DF2	9.137	5.452	4.777	5.2E-03	0.072
rev-vdW-DF2	9.053	5.412	4.723	6.0E-04	0.024

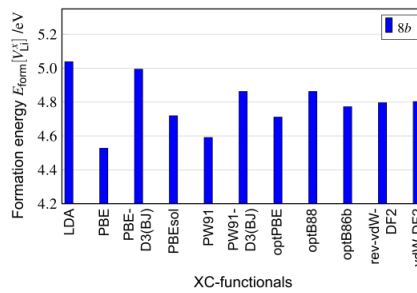
## S5 Li-vacancy formation energies calculated by various XC+D3(BJ) approaches for 0D-, 1D- and 2.5D-LIPON structures

a) Li-vacancy formation energies of Lithium vacancies within 0D-LIPON



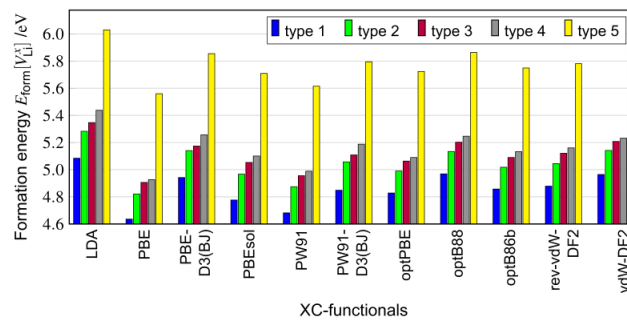
**Figure S4:** Li-vacancy formation energies of the three Lithium Wyckoff positions within the 0D-LIPON structure as a function of the XC+D3(BJ) approaches.

b) Li-vacancy formation energies of Lithium vacancies within 1D-LIPON



**Figure S5:** Li-vacancy formation energies of the 8b Wyckoff position within the 1D-LIPON structure as a function of the XC+D3(BJ) approaches.

c) Li-vacancy formation energies of Lithium vacancies within 2.5D-LIPON



**Figure S6:** Li-vacancy formation energies of the five Lithium positions within the 2.5D-LIPON structure as a function of the XC+D3(BJ) approaches.

## S6 Calculated absolute deviation $E_{AD}$ values as a function of the XC+D3(BJ) approach for the three different LIPON structures

**Table S5:**  $E_{WAV}$  Li-vacancy formation energies, the fluctuation range of Li-vacancy formation energies - in terms of the min. and max.  $E_{form}[V_{Li}^x]$  values - and the corresponding absolute deviation  $E_{AD}$  values as a function of the XC+D3(BJ) approaches for the three Wyckoff positions in 0D-LIPON.

	6g /eV	6g' /eV	2c /eV
$E_{WAV}$	2.27	3.03	2.51
min. $E_{form}[V_{Li}^x]$	2.03	2.77	2.20
max. $E_{form}[V_{Li}^x]$	2.52	3.29	2.77

Functional	$E_{AD}$ /meV	$E_{AD}$ /meV	$E_{AD}$ /meV
LDA	132	192	196
PBE	238	257	280
PBE-D3(BJ)	245	262	259
PBEsol	104	75	103
PW91	182	205	213
PW91-D3(BJ)	44	45	48
optPBE	158	217	211
optB88	54	101	89
optB86b	116	138	147
rev-vdW-DF2	96	116	120
vdW-DF2	84	265	186

$E_{form}[V_{Li}^x]$  is calculated using Eq. (1). The minimal (min.) and maximal (max.)  $E_{form}[V_{Li}^x]$  are related to the minimum and maximum Li-vacancy formation energy within a Wyckoff/Li-vacancy position which can be obtained using one of the 11 XC+D3(BJ) approaches.

**Table S6:**  $E_{WAV}$  Li-vacancy formation energies, the fluctuation range of Li-vacancy formation energies - in terms of the min. and max.  $E_{form}[V_{Li}^x]$  values - and the corresponding absolute deviation  $E_{AD}$  values as a function of the XC+D3(BJ) approaches for the 8b Wyckoff positions in 1D-LIPON.

	8b /eV
$E_{WAV}$	4.84
min. $E_{form}[V_{Li}^x]$	4.53
max. $E_{form}[V_{Li}^x]$	5.04

Functional	$E_{AD}$ /meV
LDA	196
PBE	315
PBE-D3(BJ)	152
PBEsol	123
PW91	251
PW91-D3(BJ)	21
optPBE	131

<b>optB88</b>	21
<b>optB86b</b>	69
<b>rev-vdW-DF2</b>	39
<b>vdW-DF2</b>	46

**Table S7:**  $E_{\text{WAV}}$  Li-vacancy formation energies, the fluctuation range of Li-vacancy formation energies - in terms of the min. and max.  $E_{\text{form}}[V_{\text{Li}}^{\times}]$  values - and the corresponding absolute deviation  $E_{\text{AD}}$  values as a function of the XC+D3(BJ) approaches for the five Lithium Wyckoff positions in 2.5D-LIPON.

	type 1 /eV	type 2 /eV	type 3 /eV	type 4 /eV	type 5 /eV
$E_{\text{WAV}}$	4.89	5.08	5.15	5.21	5.82
min. $E_{\text{form}}[V_{\text{Li}}^{\times}]$	4.64	4.82	4.91	4.93	5.56
max. $E_{\text{form}}[V_{\text{Li}}^{\times}]$	5.08	5.28	5.35	5.44	6.03
Functional	$E_{\text{AD}} / \text{meV}$	$E_{\text{AD}} / \text{meV}$	$E_{\text{AD}} / \text{meV}$	$E_{\text{AD}} / \text{meV}$	$E_{\text{AD}} / \text{meV}$
<b>LDA</b>	190	199	198	228	210
<b>PBE</b>	259	263	243	283	260
<b>PBE-D3(BJ)</b>	48	57	25	47	35
<b>PBEsol</b>	118	117	96	109	111
<b>PW91</b>	212	209	193	220	205
<b>PW91-D3(BJ)</b>	46	26	41	21	25
<b>optPBE</b>	66	93	86	119	97
<b>optB88</b>	75	50	53	37	43
<b>optB86b</b>	37	66	59	77	71
<b>rev-vdW-DF2</b>	70	58	59	22	51
<b>vdW-DF2</b>	15	39	28	49	40

**Table S8:** Comparison of the uncertainty per XC-class  $\tilde{U}_{\text{XC}}$  and total  $\tilde{U}_{\text{total}}$  using the  $E_{\text{MAD}}$  values (left side of the table) as described in the main text, as well as  $\tilde{U}_{\text{XC}}$  and total  $\tilde{U}_{\text{total}}$  using the  $E_{\text{RMSD}}$  values (right side of the table) of the Li-vacancy formation energy of LDA, GGA, GGA-D3(BJ) and vdW-DF within the three studied LIPON structures.

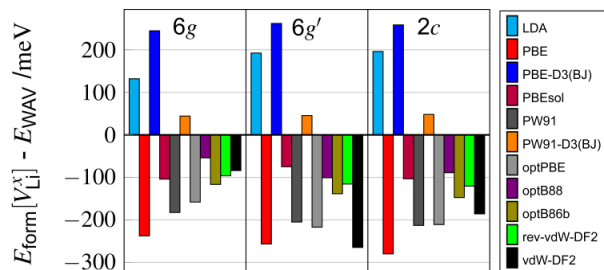
Structure	$\tilde{U}_{\text{XC}}$ and $\tilde{U}_{\text{total}}$ using $E_{\text{MAD}}$					$\tilde{U}_{\text{XC}}$ and $\tilde{U}_{\text{total}}$ using $E_{\text{RMSD}}$				
	Total /meV	LDA /meV	GGA /meV	GGA-D3(BJ) /meV	vdW-DF /meV	Total /meV	LDA /meV	GGA /meV	GGA-D3(BJ) /meV	vdW-DF /meV
<b>0D-LIPON</b>	157	173	184	150	140	172	173	184	183	148
<b>1D-LIPON</b>	124	196	230	86	61	155	196	243	109	72
<b>2.5D-LIPON</b>	105	205	193	37	58	131	205	203	38	63

The total uncertainty  $\tilde{U}_{\text{total}}$  and the uncertainty per XC-class  $\tilde{U}_{\text{XC}}$  are calculated by using the  $E_{\text{MAD}}$  values (as described in the computational details) taking into account all Wyckoff-/Lithium positions or diffusion paths, see Eq. (7). Likewise, the  $E_{\text{RMSD}}$  [see Eq. (6)] can be used instead of the  $E_{\text{MAD}}$ . This represents a different calculation method for the uncertainty  $\tilde{U}_{\text{XC}}$  and  $\tilde{U}_{\text{total}}$ . The results obtained using  $E_{\text{RMSD}}$  corresponds to those of the using  $E_{\text{MAD}}$  and have already been discussed in the main text. This shows that the statistical calculation method used for calculation of the uncertainty has no influence on the drawn conclusions, only minor deviations result.



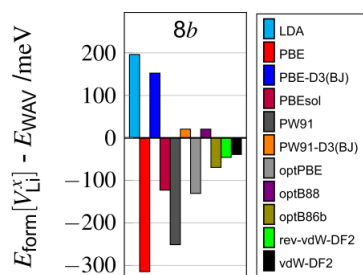
### S7 Over- and underestimation of the formation energies for the individual Li-vacancy positions within the 0D-, 1D- and 2.5D-LIPON structures

a) Over- and underestimation of the formation energies within 0D-LIPON



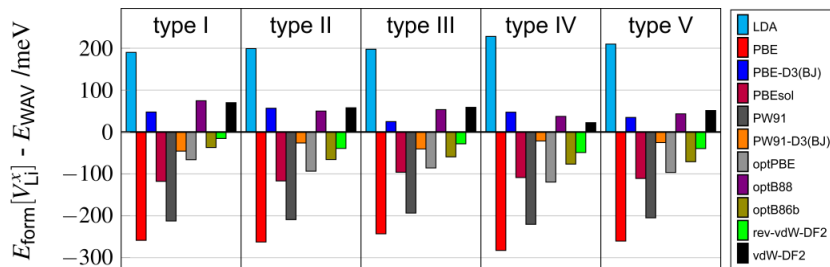
**Figure S7:** Evaluation of the over- or underestimation behavior regarding the respective formation energy of a XC-functional within the XC+D3(BJ) approach considered for the 0D-LIPON structure.

b) Over- and underestimation of the formation energies within 1D-LIPON



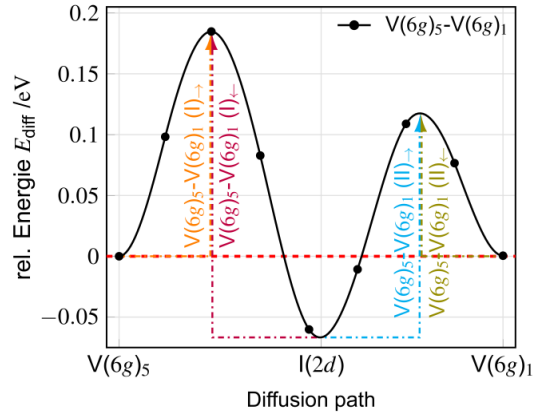
**Figure S8:** Evaluation of the over- or underestimation behavior regarding the respective formation energy of a XC-functional within the XC+D3(BJ) approach considered for the 1D-LIPON structure.

c) Over- and underestimation of the formation energies within 2.5D-LIPON



**Figure S9:** Evaluation of the over- or underestimation behavior regarding the respective formation energy of a XC-functional within the XC+D3(BJ) approach considered for the 2.5D-LIPON structure.

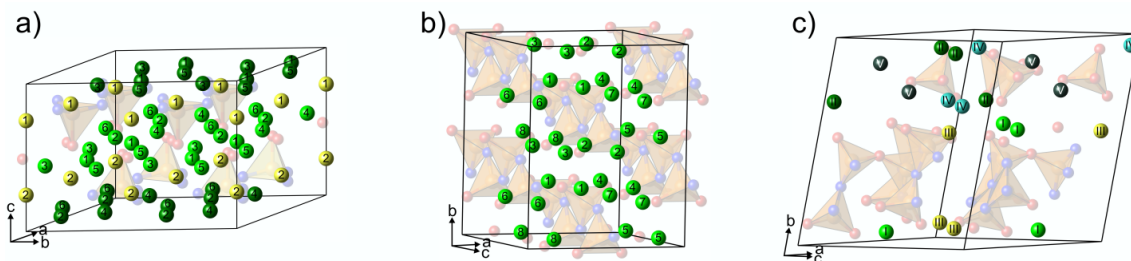
### S8 Migration energies of the $V(6g)_5$ - $V(6g)_1$ diffusion path



**Figure S10:** Diffusion path  $V(6g)_5$ - $V(6g)_1$  via the metastable interstitial  $I(2d)$  position (calculated at LDA/pw (PAW P level of theory)).

During the Li-vacancy diffusion along the  $V(6g)_5$ - $V(6g)_1$  path, the  $I(2d)$  interstitial position is passed through. Depending on the XC+D3(BJ) approaches, the energetic difference between  $6g$  (described by  $V(6g)_5$  and  $V(6g)_1$ ) and  $2d$  Wyckoff positions ranges between +28 meV (vdW-DF2) and -93 meV (PBE-D3(BJ)), see SI Fig. S6. The energy of the minimum is related to the initial state  $V(6g)_5$ . Due to the additional (global) minima two diffusion barriers occur within the path  $V(6g)_5$ - $V(6g)_1$ . The first one is called  $V(6g)_5$ - $V(6g)_1$ (I) and the second one  $V(6g)_5$ - $V(6g)_1$ (II), see SI Fig. S4. Depending on the energetic position of the  $I(2d)$  minima the barriers vary significantly, see SI Fig. S5. The preferred diffusion direction is reversed if the minima  $I(2d)$  are energetically above the initial state ( $\Delta E_{\text{min-initial}} > 0$ ), while for  $\Delta E_{\text{min-initial}} < 0$  the forward diffusion ( $V(6g)_5 \rightarrow I(2d) \rightarrow V(6g)_1$ ) is energetically favorable.  $\Delta E_{\text{min-initial}} > 0$  leads to a changed energetic description of the diffusion path.

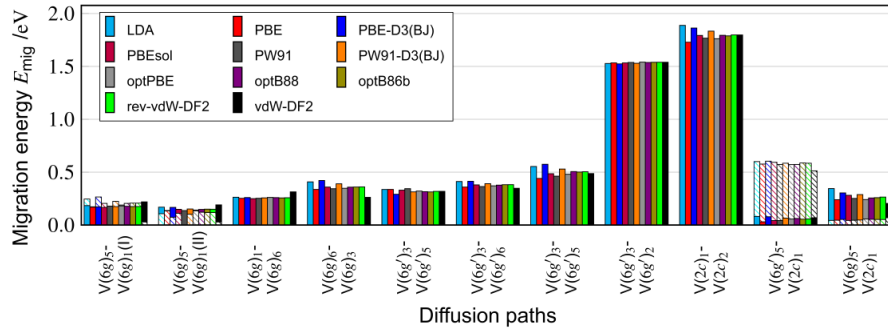
**S9 Labelling of Li-ions/Li-vacancies positions in 0D-, 1D- and 2.5D-LIPON**



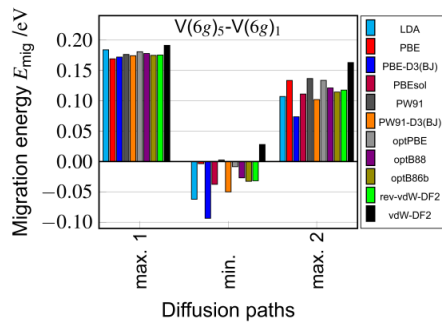
**Figure S11:** Labelling of the Li-ions/Li-vacancies within the three considered LIPON structures: a) 0D-LIPON Ref. 3, b) 1D-LIPON Ref. 2 and c) the 2.5D-LIPON Ref. 4. Color code: analogue to Fig. 1 in the main text.

## S10 Migration energies as a function of the XC+D3(BJ) approach within 0D-, 1D- and 2.5D-LIPON

### a) Migration energies of Li-vacancy diffusion within 0D-LIPON

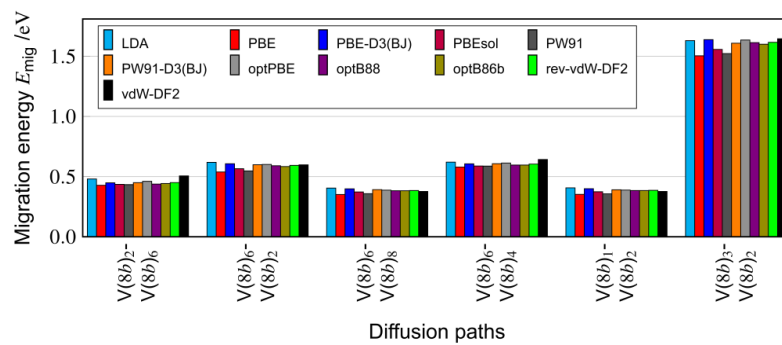


**Figure S12:** Comparison of Li-vacancy migration energies of different diffusion paths within the 0D-LIPON calculated by using various XC+D3(BJ) approaches. Hatching indicates that the migration energies of for- and backward diffusion differ. In this case the bar describes the forward diffusion and the hatching the additional energies of the backward diffusion.



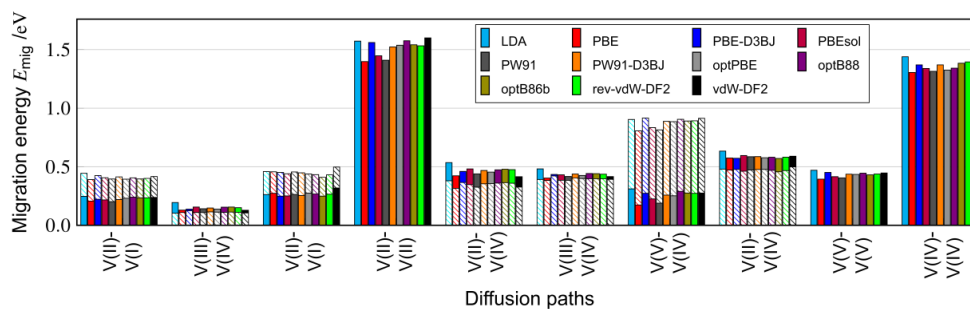
**Figure S13:** Comparison of Li-vacancy migration energies of the  $V(6g)_5-V(6g)_1$  path within 0D-LIPON calculated by using various XC+D3(BJ) approaches. Migration energies are related to the initial state (0.0 eV).

### b) Migration energies of Li-vacancy diffusion within 1D-LIPON



**Figure S14:** Comparison of Li-vacancy migration energies of different diffusion paths within the 1D-LIPON calculated by using various XC+D3(BJ) approaches.

c) Migration energies of Li-vacancy diffusion within 2.5D-LIPON



**Figure S15:** Comparison of Li-vacancy migration energies of different diffusion paths within the 2.5D-LIPON calculated by using various XC+D3(BJ) approaches. Hatching indicates that the migration energies of for- and backward diffusion differ. In this case the bar describes the forward diffusion and the hatching the additional energies of the backward diffusion.

## S11 Calculated $E_{AD}$ values as a function of the XC+D3(BJ) approach for the three different LIPON structures

**Table S9:**  $E_{WAV}$  Li-vacancy migration energies and the corresponding absolute deviation  $E_{AD}$  values for different diffusion paths calculated by various XC+D3(BJ) approaches within 0D-LIPON.

	$V(6g)_5^-$ $V(6g)_1(I)$ /eV	$V(6g)_5^-$ $V(6g)_1(II)$ /eV	$V(6g)_1^-$ $V(6g)_6$ /eV	$V(6g)_6^-$ $V(6g)_3$ /eV	$V(6g')_3^-$ $V(6g')_5$ /eV	$V(6g')_3^-$ $V(6g')_6$ /eV	$V(6g')_3^-$ $V(6g')_5$ /eV	$V(6g')_3^-$ $V(6g')_2$ /eV	$V(2c)_1^-$ $V(2c)_2$ /eV	$V(6g')_5^-$ $V(2c)_1$ /eV	$V(6g)_5^-$ $V(2c)_1$ /eV
$E_{WAV}$	0.18/0.22 <sup>1)</sup>	0.11/0.15 <sup>1)</sup>	0.26	0.38	0.32	0.39	0.52	1.53	1.82	0.06/0.59 <sup>1)</sup>	0.29/0.05 <sup>1)</sup>

Functional	$E_{AD}/meV$	$E_{AD}/meV$	$E_{AD}/meV$	$E_{AD}/meV$	$E_{AD}/meV$	$E_{AD}/meV$	$E_{AD}/meV$	$E_{AD}/meV$	$E_{AD}/meV$	$E_{AD}/meV$	$E_{AD}/meV$
LDA	7/29 <sup>2)</sup>	6/16 <sup>2)</sup>	5	31	13	23	38	4	66	18/15 <sup>2)</sup>	59/5 <sup>2)</sup>
PBE	8/45 <sup>2)</sup>	21/16 <sup>2)</sup>	5	40	14	29	75	2	93	32/9 <sup>2)</sup>	46/3 <sup>2)</sup>
PBE-D3(BJ)	5/48 <sup>2)</sup>	39/14 <sup>2)</sup>	2	44	32	25	58	8	41	15/19 <sup>2)</sup>	18/4 <sup>2)</sup>
PBEsol	10/13 <sup>2)</sup>	2/5 <sup>2)</sup>	9	18	6	9	31	1	29	21/8 <sup>2)</sup>	5/6 <sup>2)</sup>
PW91	1/43 <sup>2)</sup>	24/19 <sup>2)</sup>	5	33	21	25	54	6	55	20/12 <sup>2)</sup>	34/4 <sup>2)</sup>
PW91-D3(BJ)	3/7 <sup>2)</sup>	11/1 <sup>2)</sup>	1	13	10	3	13	3	12	2/1 <sup>2)</sup>	2/1 <sup>2)</sup>
optPBE	2/10 <sup>2)</sup>	1/6 <sup>2)</sup>	2	17	10	7	15	7	33	7/2 <sup>2)</sup>	27/4 <sup>2)</sup>
optB88	4/28 <sup>2)</sup>	21/11 <sup>2)</sup>	3	29	2	18	35	8	60	6/14 <sup>2)</sup>	45/8 <sup>2)</sup>
optB86b	1/13 <sup>2)</sup>	8/5 <sup>2)</sup>	1	19	8	11	10	5	28	1/12 <sup>2)</sup>	30/5 <sup>2)</sup>
rev-vdW-DF2	2/10 <sup>2)</sup>	5/4 <sup>2)</sup>	0	17	5	7	12	7	24	5/1 <sup>2)</sup>	21/3 <sup>2)</sup>
vdW-DF2	14/54 <sup>2)</sup>	50/18 <sup>2)</sup>	4	63	5	41	29	7	24	6/73 <sup>2)</sup>	82/20 <sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> migration energies for the diffusion from initial to final state and from final to initial state are not equal. Left value: migration energy from initial to final state; Right value: vice versa

<sup>2)</sup> absolute deviations for the diffusion from initial to final state and from final to initial state are not equal. Left value: absolute deviation from initial to final state; Right value: vice versa

**Table S10:**  $E_{WAV}$  Li-vacancy migration energies and the corresponding absolute deviation  $E_{AD}$  values for different diffusion paths calculated by various XC+D3(BJ) approaches within 1D-LIPON.

	$V(8b)_2^-$ $V(8b)_6/eV$	$V(8b)_6^-$ $V(8b)_2/eV$	$V(8b)_6^-$ $V(8b)_8/eV$	$V(8b)_6^-$ $V(8b)_4/eV$	$V(8b)_1^-$ $V(8b)_2/eV$	$V(8b)_3^-$ $V(8b)_2/eV$
$E_{WAV}$	0.46	0.49	0.39	0.61	0.39	1.60

Functional	$E_{AD}/meV$	$E_{AD}/meV$	$E_{AD}/meV$	$E_{AD}/meV$	$E_{AD}/meV$	$E_{AD}/meV$
LDA	25	27	19	15	20	28
PBE	27	53	34	26	34	92
PBE-D3(BJ)	7	15	13	1	13	35
PBEsol	20	26	13	18	12	48
PW91	22	44	27	18	29	77
PW91-D3(BJ)	6	7	6	1	4	11
optPBE	13	8	10	7	11	0
optB88	5	10	2	7	2	38
optB86b	17	1	3	10	2	9
rev-vdW-DF2	5	2	1	2	0	19
vdW-DF2	51	7	9	36	9	42



**Table S11:**  $E_{WAV}$  Li-vacancy migration energies and the corresponding absolute deviation  $E_{AD}$  values for different diffusion paths calculated by various XC+D3(BJ) approaches within 2.5D-LIPON.

	V(II)- V(I) /eV	V(III)- V(IV) /eV	V(II)- V(I) /eV	V(II)- V(II) /eV	V(II)- V(IV) /eV	V(III)- V(IV) /eV	V(V)- V(IV) /eV	V(II)- V(IV) /eV	V(V)- V(V) /eV	V(IV)- V(IV) /eV
$E_{WAV}$	0.23/0.42 <sup>3)</sup>	0.16/0.11 <sup>4)</sup>	0.26/0.45 <sup>3)</sup>	1.52	0.48/0.36 <sup>3)</sup>	0.44/0.40 <sup>4)</sup>	0.26/0.88 <sup>3)</sup>	0.59/0.48 <sup>3)</sup>	0.47	1.37
Functional	$E_{AD}$ /meV	$E_{AD}$ /meV	$E_{AD}$ /meV	$E_{AD}$ /meV	$E_{AD}$ /meV	$E_{AD}$ /meV	$E_{AD}$ /meV	$E_{AD}$ /meV	$E_{AD}$ /meV	$E_{AD}$ /meV
LDA	19/28 <sup>3)</sup>	38/7 <sup>3)</sup>	1/9 <sup>3)</sup>	50	59/25 <sup>3)</sup>	40/5 <sup>3)</sup>	50/23 <sup>3)</sup>	39/5 <sup>3)</sup>	31	26
PBE	22/25 <sup>3)</sup>	27/1 <sup>3)</sup>	10/7 <sup>3)</sup>	124	54/40 <sup>3)</sup>	38/13 <sup>3)</sup>	88/74 <sup>3)</sup>	20/3 <sup>3)</sup>	45	69
PBE-D3(BJ)	6/9 <sup>3)</sup>	18/14 <sup>3)</sup>	14/1 <sup>3)</sup>	38	17/10 <sup>3)</sup>	8/25 <sup>3)</sup>	12/35 <sup>3)</sup>	22/2 <sup>3)</sup>	13	4
PBEsol	11/10 <sup>3)</sup>	1/1 <sup>3)</sup>	12/12 <sup>3)</sup>	75	5/8 <sup>3)</sup>	11/12 <sup>3)</sup>	36/46 <sup>3)</sup>	1/13 <sup>3)</sup>	24	35
PW91	26/20 <sup>3)</sup>	15/2 <sup>3)</sup>	1/5 <sup>3)</sup>	113	37/30 <sup>3)</sup>	25/13 <sup>3)</sup>	72/66 <sup>3)</sup>	9/3 <sup>3)</sup>	34	59
PW91- D3(BJ)	8/2 <sup>3)</sup>	9/4 <sup>3)</sup>	8/2 <sup>3)</sup>	1	9/1 <sup>3)</sup>	4/8 <sup>3)</sup>	4/7 <sup>3)</sup>	8/2 <sup>3)</sup>	2	4
optPBE	3/22 <sup>3)</sup>	18/2 <sup>3)</sup>	12/12 <sup>3)</sup>	15	22/0 <sup>3)</sup>	16/3 <sup>3)</sup>	10/4 <sup>3)</sup>	18/2 <sup>3)</sup>	9	49
optB88	12/11 <sup>3)</sup>	1/0 <sup>3)</sup>	4/18 <sup>3)</sup>	53	3/5 <sup>3)</sup>	0/1 <sup>3)</sup>	29/25 <sup>3)</sup>	14/5 <sup>3)</sup>	1	32
optB86b	7/20 <sup>3)</sup>	0/2 <sup>3)</sup>	14/40 <sup>3)</sup>	19	2/9 <sup>3)</sup>	1/2 <sup>3)</sup>	14/10 <sup>3)</sup>	24/18 <sup>3)</sup>	8	10
rev-vdW- DF2	7/15 <sup>3)</sup>	6/0 <sup>3)</sup>	2/19 <sup>3)</sup>	10	1/4 <sup>3)</sup>	5/1 <sup>3)</sup>	11/12 <sup>3)</sup>	13/8 <sup>3)</sup>	1	21
vdW-DF2	10/1 <sup>3)</sup>	28/5 <sup>3)</sup>	56/47 <sup>3)</sup>	78	62/29 <sup>3)</sup>	26/4 <sup>3)</sup>	14/33 <sup>3)</sup>	5/24 <sup>3)</sup>	8	13

<sup>3)</sup> migration energies for the diffusion from initial to final state and from final to initial state are not equal. Left value: from initial to final state; right value: vice versa

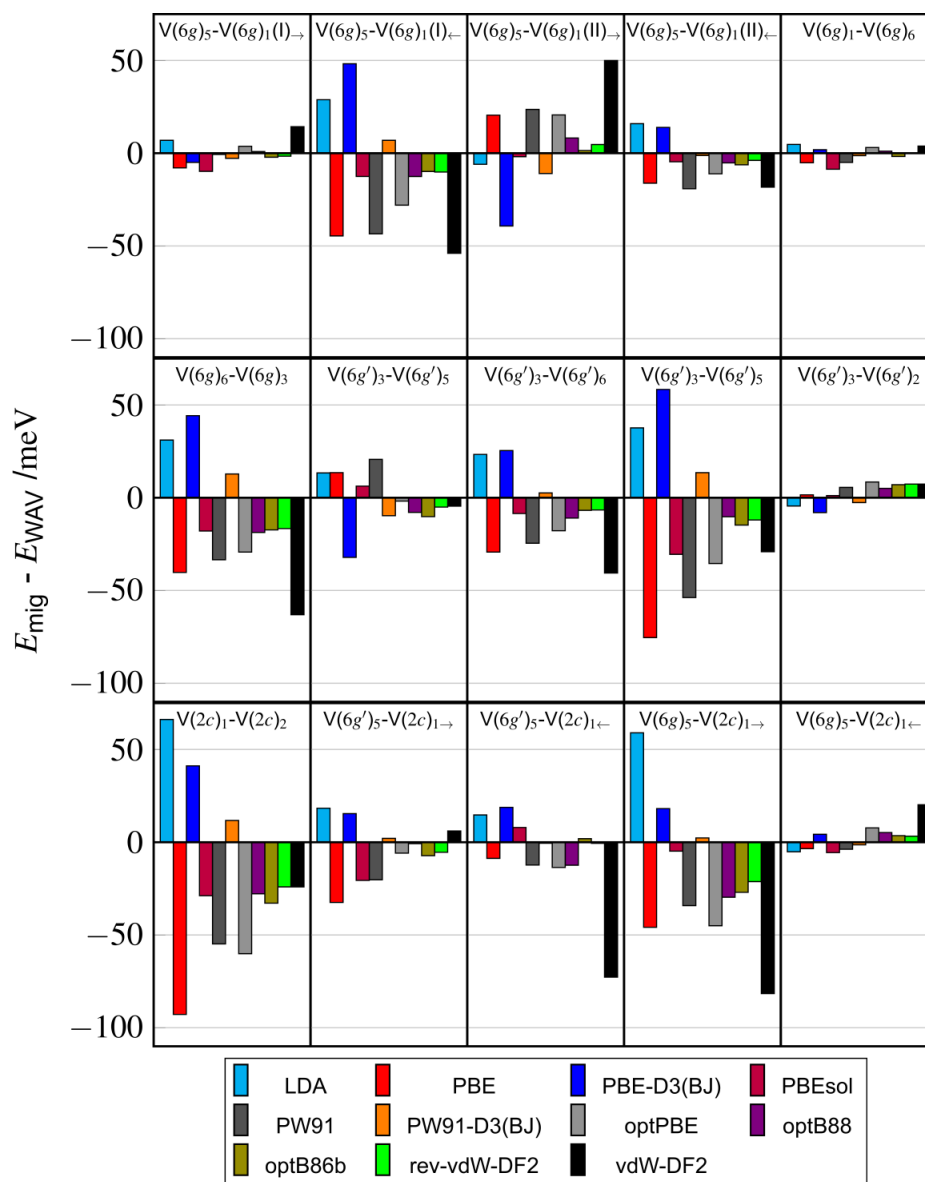
<sup>4)</sup> absolute deviations for the diffusion from initial to final state and from final to initial state are not equal. Left value: absolute deviation from initial to final state; Right value: vice versa

**Table S12:** Comparison of the uncertainty per XC-class  $\tilde{U}_{XC}$  and total  $\tilde{U}_{total}$  using the  $E_{MAD}$  values (left side of the table) as described in the main text, as well as  $\tilde{U}_{XC}$  and total  $\tilde{U}_{total}$  using the  $E_{RMSD}$  values (right side of the table) of the Li-vacancy migration energy of LDA, GGA, GGA-D3(BJ) and vdW-DF within the three studied LIPON structures.

Structure	$\tilde{U}_{XC}$ and $\tilde{U}_{total}$ using $E_{MAD}$					$\tilde{U}_{XC}$ and $\tilde{U}_{total}$ using $E_{RMSD}$				
	Total /meV	LDA /meV	GGA /meV	GGA- D3(BJ) /meV	vdW-DF /meV	Total /meV	LDA /meV	GGA /meV	GGA- D3(BJ) /meV	vdW-DF /meV
0D-LIPON	18	22	21	15	16	22	22	23	18	20
1D-LIPON	18	22	34	10	11	23	22	36	11	15
2.5D-LIPON	19	29	29	10	14	26	33	31	11	18

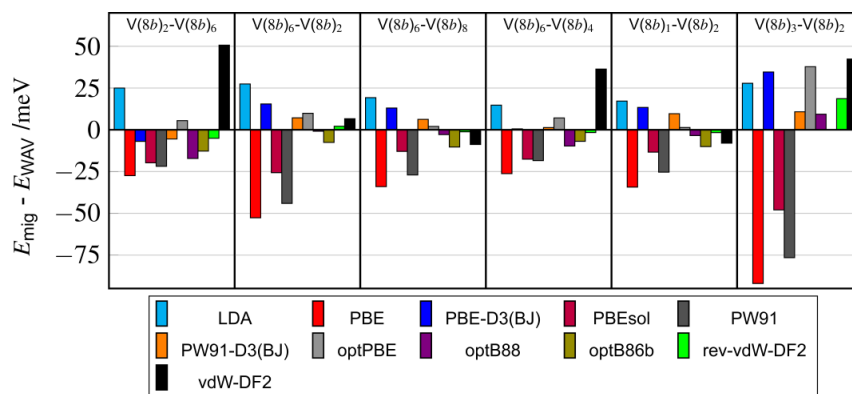
## S12 Over- and underestimation of the migration energies for the individual barriers within the 0D-, 1D- and 2.5D-LIPON structures

d) Over- and underestimation of the migration energies within 0D-LIPON



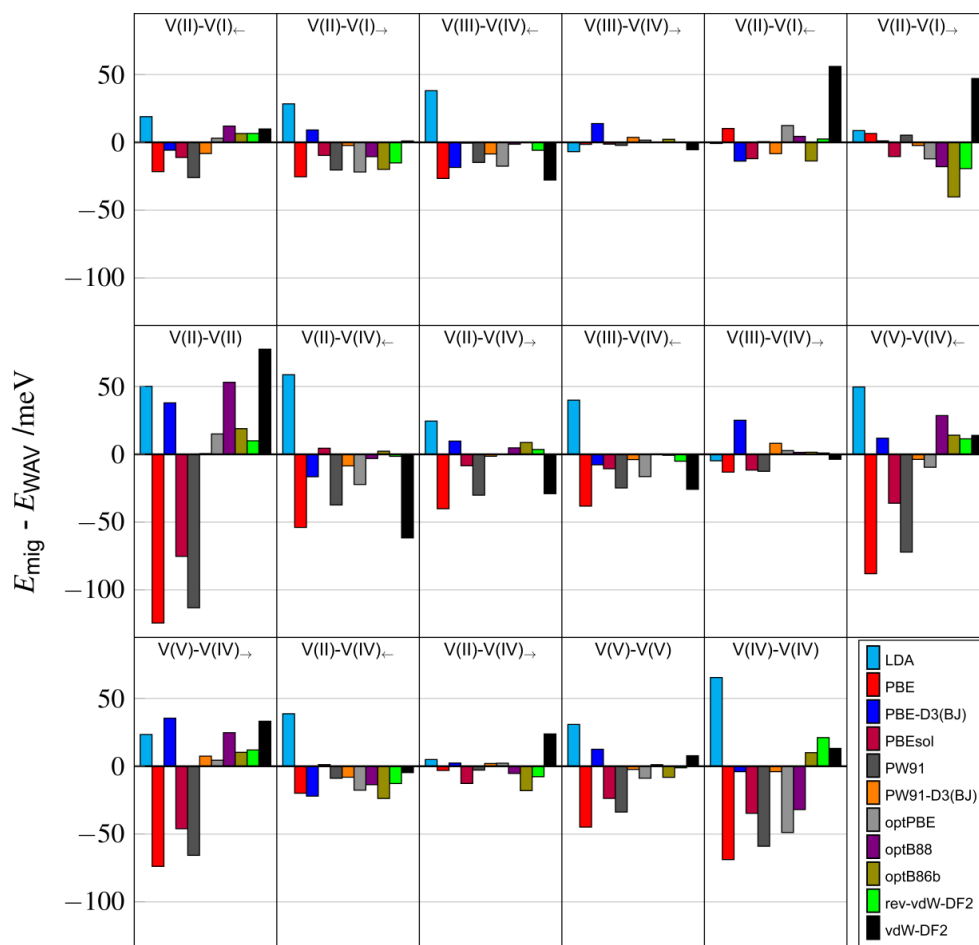
**Figure S16:** Evaluation of the over- or underestimation behavior regarding the respective migration energy of a XC-functional within the XC+D3(BJ) approach considered for the 0D-LIPON structure.

## e) Over- and underestimation of the migration energies within 1D-LIPON



**Figure S17:** Evaluation of the over- or underestimation behavior regarding the respective migration energy of a XC-functional within the XC+D3(BJ) approach considered for the 1D-LIPON structure.

## f) Over- and underestimation of the migration energies within 2.5D-LIPON



**Figure S18:** Evaluation of the over- or underestimation behavior regarding the respective migration energy of a XC-functional within the XC+D3(BJ) approach considered for the 2.5D-LIPON structure.

## References

- (1) Baumann, D.; Schnick, W.  $\text{Li}_{14}(\text{PON}_3)_2\text{O}$  - A Non-Condensed Oxonitridophosphate Oxide. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 617–621.
- (2) Senevirathne, K.; Day, C. S.; Gross, M. D.; Lachgar, A.; Holzwarth, N.A.W. A new crystalline LiPON electrolyte: Synthesis, properties, and electronic structure. *Solid State Ion.* **2013**, *233*, 95–101.
- (3) Al-Qawasmeh, A.; Holzwarth, N.A.W.  $\text{Li}_{14}\text{P}_2\text{O}_3\text{N}_6$  and  $\text{Li}_7\text{PN}_4$  : Computational study of two nitrogen rich crystalline LiPON electrolyte materials. *J. Power Sources* **2017**, *364*, 410–419.
- (4) Sicolo, S.; Albe, K. First-principles calculations on structure and properties of amorphous  $\text{Li}_5\text{P}_4\text{O}_8\text{N}_3$  (LiPON). *J. Power Sources* **2016**, *331*, 382–390.

# Anhang D Zusatzinformationen zu Publikation II

Electronic Supplementary Material (ESI) for Physical Chemistry Chemical Physics.  
This journal is © the Owner Societies 2021

This copy of the ESI replaces the previous version published on 30/09/2021

## Supplementary Information to Influence of the $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$ structural units on the formation energies and transport properties of lithium phosphorus oxynitride: A DFT study

Pascal Henkel<sup>a,b</sup>, Jürgen Janek<sup>a,b</sup> and Doreen Mollenhauer<sup>a,b,#</sup>

<sup>a</sup> Institute of Physical Chemistry, Justus-Liebig University Giessen, 35392 Giessen, Germany.

<sup>b</sup> Center for Materials Research (LaMa), Justus-Liebig University Giessen, 35392 Giessen, Germany

<sup>#</sup> Corresponding author, Email: [Doreen.Mollenhauer@phys.chemie.uni-giessen.de](mailto:Doreen.Mollenhauer@phys.chemie.uni-giessen.de)

### S1: Frenkel pairs within 0D-, 1D- and 2.5D-LIPON

**Table S1:** Bounded and isolated (neutral and charged) Frenkel pair energies  $E_{FP}$  (eV) calculated in this study and taken from Ref. 1 and 2 (Ref. 1 marked with \* and Ref. 2 marked with †) and the corresponding distances  $d(\text{vac} - \text{int})$  (Å) between the Li vacancy positions and the Li interstitial positions of the bounded Frenkel pairs of the three LIPON structures for each Li vacancy positions are presented, using PBE-D3(BJ)/(PAW P) level of theory. The Frenkel pair energies  $E_{FP}$  (eV) calculated by means of the DFT approach fluctuate ( $\bar{U}_{\text{max}}$ ) by  $\pm 4\%$  which represents a value of 0.05 eV for bounded pairs, as well as a value of 0.24 eV for neutral and 0.08 eV for charged isolated pairs. The preferred Frenkel pairs for each structure are highlighted in grey.

System	Frenkel pair		$E_{FP}(b)$ /eV (bound) and Ref. $E_{FP}$ in brackets	$d(\text{vac} - \text{int})$ /Å	$E_{FP}$ /eV	
	vac	int			neutral isolated	charged isolated
0D	V <sub>1</sub> (6g)	I <sub>1</sub> (2d)	1.60 (>1.6*)	3.58	4.92	0.99
	V <sub>1</sub> (6g)	I <sub>2</sub> (1a)	1.95 (>1.6*)	6.35	5.32	1.22
	V <sub>1</sub> (6g)	I <sub>3</sub> (3e)	3.59	6.03	7.42	3.62
	V <sub>2</sub> (2c)	I <sub>1</sub> (2d)	0.86 ( $\approx$ 1.0*)	4.10	5.18	1.32
	V <sub>2</sub> (2c)	I <sub>2</sub> (1a)	1.20 ( $\approx$ 1.0*)	5.66	5.57	1.56
	V <sub>2</sub> (2c)	I <sub>3</sub> (3e)	2.82	3.51	7.67	3.95
	V <sub>3</sub> (6g <sup>†</sup> )	I <sub>1</sub> (2d)	0.34 (0.3 <sup>†</sup> )	1.55	5.70	1.86
	V <sub>3</sub> (6g <sup>†</sup> )	I <sub>2</sub> (1a)	1.18 (>1.0*)	6.10	6.10	2.10
	V <sub>3</sub> (6g <sup>†</sup> )	I <sub>3</sub> (3e)	2.79	5.70	8.19	4.49
1D	V <sub>1</sub> (8b)	I <sub>1</sub>	2.36 ( $\approx$ 2.0 <sup>†</sup> )	5.07	8.49	2.30
	V <sub>1</sub> (8b)	I <sub>2</sub>	2.55 ( $\approx$ 2.0 <sup>†</sup> )	3.94	8.69	2.51
2.5D	V <sub>1</sub>	I <sub>G1</sub>	0.32	2.72	4.49	0.39

V <sub>1</sub>	IG <sub>2</sub>	0.32	2.72	5.29	1.04
V <sub>1</sub>	IG <sub>3</sub>	-/-	-/-	6.05	1.42
V <sub>2</sub>	IG <sub>1</sub>	0.41	1.54	4.69	0.82
V <sub>2</sub>	IG <sub>2</sub>	0.53	2.72	5.49	1.47
V <sub>2</sub>	IG <sub>3</sub>	-/-	-/-	6.25	1.86
V <sub>3</sub>	IG <sub>1</sub>	0.75	2.75	4.75	0.87
V <sub>3</sub>	IG <sub>2</sub>	0.74	2.76	5.52	1.53
V <sub>3</sub>	IG <sub>3</sub>	1.5	4.28	6.28	1.91
V <sub>4</sub>	IG <sub>1</sub>	0.87	5.81	4.81	1.27
V <sub>4</sub>	IG <sub>2</sub>	0.84	5.54	5.61	1.93
V <sub>4</sub>	IG <sub>3</sub>	1.12	4.45	6.37	2.31
V <sub>5</sub>	IG <sub>1</sub>	0.43	4.79	5.41	1.68
V <sub>5</sub>	IG <sub>2</sub>	0.91	2.44	6.21	2.34
V <sub>5</sub>	IG <sub>3</sub>	-/-	-/-	6.96	2.72

As described in the main text, due to the pseudo-crystalline character of the 2.5D-LIPON structure, a large variety of different Li interstitial positions is possible. Due to local dissimilarities in the distance between the Li interstitial ion and neighboring nitrogen, oxygen, and phosphorus atoms, fluctuations in the formation energy occur in adjacent Li interstitial positions. To compensate these local dissimilarities, we grouped the Li interstitial positions into three groups based on their structural proximity to isolated  $\text{PO}_3^+$  tetrahedra and  $\text{PO}_u\text{N}_{4-u}$  planes, see section 3a) and discussion in Section 3b). Therefore, only the energetically preferred Frenkel pairs within a Li interstitial position group are listed in ESI Tab. S1 as well as in Tab. 4. However, we have characterized a variety of different bounded and isolated (both neutral and charged) Frenkel pairs within the 2.5D LIPON structure, see ESI Tab. S2.

**Table S2:** Listing of all identified bounded and isolated (neutral and charged) Frenkel pair energies  $E_{\text{FP}}$  (eV) within the 2.5D-LIPON structure, with the corresponding distances  $d(\text{vac} - \text{int})$  ( $\text{\AA}$ ) between the Li vacancy positions and the Li interstitial positions of the bounded Frenkel pairs, using PBE-D3(BJ)/(PAW P) level of theory. The Frenkel pair energies  $E_{\text{FP}}$  (eV) calculated by means of the DFT approach fluctuate ( $\bar{U}_{\text{max}}$ ) by  $\pm 4$  % which represents a value of 0.05 eV for bounded pairs, as well as a value of 0.24 eV for neutral and 0.08 eV for charged isolated pairs.

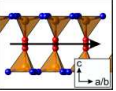
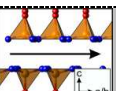
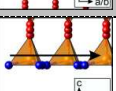
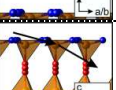
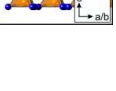
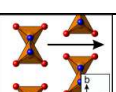
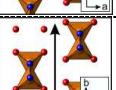
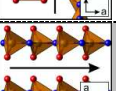
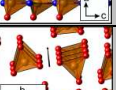
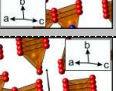
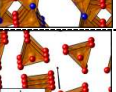
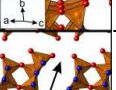
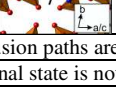
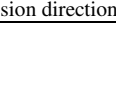




System	Frenkel pair		$E_{\text{FP}}(b)$ /eV bound	$d(\text{vac} - \text{int})$ / $\text{\AA}$	$E_{\text{FP}}$ /eV	
	vac	int			neutral isolated	charged isolated
2.5D	V <sub>1</sub>	IG <sub>1</sub>	0.42	1.62	4.33	0.39
	V <sub>1</sub>	IG <sub>1</sub>	1.14	4.92	4.43	0.42
	V <sub>1</sub>	IG <sub>1</sub>	0.32	2.72	4.72	0.35
	V <sub>1</sub>	IG <sub>2</sub>	0.6	1.5	4.92	0.97
	V <sub>1</sub>	IG <sub>2</sub>	0.45	3.03	5.13	1.12
	V <sub>1</sub>	IG <sub>2</sub>	0.32	2.72	5.83	0.97
	V <sub>1</sub>	IG <sub>3</sub>	-/-	-/-	6.05	1.42
	V <sub>2</sub>	IG <sub>1</sub>	1.75	5.31	4.52	0.83
	V <sub>2</sub>	IG <sub>1</sub>	0.41	1.54	4.63	0.85
	V <sub>2</sub>	IG <sub>1</sub>	0.72	6.45	4.92	0.78
	V <sub>2</sub>	IG <sub>2</sub>	1.07	5.1	5.12	1.40
	V <sub>2</sub>	IG <sub>2</sub>	0.53	2.74	5.33	1.55
	V <sub>2</sub>	IG <sub>2</sub>	0.62	5.11	6.03	1.40
	V <sub>2</sub>	IG <sub>3</sub>	-/-	-/-	6.25	1.86
	V <sub>3</sub>	IG <sub>1</sub>	1.96	5.23	4.56	0.88
	V <sub>3</sub>	IG <sub>1</sub>	1.11	2.64	4.67	0.90
	V <sub>3</sub>	IG <sub>1</sub>	0.75	2.75	4.96	0.83
	V <sub>3</sub>	IG <sub>2</sub>	0.82	3.05	5.16	1.45
	V <sub>3</sub>	IG <sub>2</sub>	0.75	2.58	5.36	1.60



V3	IG2	0.74	2.76	6.06	1.45
V3	IG3	1.5	4.28	6.28	1.91
V4	IG1	2.35	5.41	4.64	1.28
V4	IG1	1.63	4.93	4.75	1.30
V4	IG1	0.87	5.81	5.04	1.23
V4	IG2	1.01	1.58	5.24	1.85
V4	IG2	0.84	5.45	5.44	2.00
V4	IG2	1	6.51	6.14	1.85
V4	IG3	1.12	4.45	6.37	2.31
V5	IG1	2.33	5.04	5.24	1.69
V5	IG1	0.43	4.79	5.35	1.72
V5	IG1	-/-	-/-	5.64	1.65
V5	IG2	1.92	5.61	5.84	2.27
V5	IG2	1.17	3.86	6.04	2.41
V5	IG2	0.91	2.44	6.74	2.26
V5	IG3	-/-	-/-	6.96	2.72

**S2: Li vacancy diffusion paths within 0D-, 1D- and 2.5D-LIPON**

**Table S3:** Li vacancies diffusion paths are presented with their migration energies  $E_{\text{mig,vac}}$  (eV) for neutral and charged Li vacancies as well as the corresponding values from Ref. 1–3 (Ref. 1 marked with \* and Ref. 2 marked with + and Ref. 3 marked with #), the number of steps per diffusion path ( $\Sigma$  steps) and the average distance between initial and final state  $d_{i-f}$  (Å) for the three LIPON structures, using PBE-D3(BJ)/(PAW P) level of theory. The Li vacancy migration energies  $E_{\text{mig,vac}}$  calculated by means of the DFT approach fluctuate ( $\bar{U}_{\text{max}}$ ) by a value of 0.02 eV for neutral<sup>‡</sup> and by  $\pm 4$  % which represents a value of 0.03 eV for charged Li vacancies. The preferred Li vacancy diffusion paths are highlighted in grey.

System	Path name	Li vacancy diffusion path <sup>°</sup>	neutral $E_{\text{mig,vac}}$ /eV	charged $E_{\text{mig,vac}}$ /eV	Ref. $E_{\text{mig,vac}}$ /eV	$\Sigma$ steps	average $d_{i-f}$ /Å
0D	p(6g↔6g (1)) <sup>≈</sup>		0.36	0.38	- / 0.4*	5	2.66
	p(6g↔6g (2)) <sup>≈</sup>		0.42	0.47	- / 0.3*	4	2.36
	p(6g↔6g (3)) <sup>≈</sup>		0.42	0.47	- / -	2	2.38
	p(6g↔6g (4)) <sup>≈</sup>		0.42	0.47	- / -	5	2.71
	p(6g'↔6g' (1)) <sup>≈</sup>		0.41	0.47	- / 0.6*	4	2.52
	p(6g'↔6g' (2)) <sup>≈</sup>		0.41	0.47	- / 0.6*	3	2.48
	p(6g'↔6g' (3)) <sup>≈</sup>		0.57	0.64	- / 0.6*	4	2.41
	p(6g'↔6g' (4)) <sup>≈</sup>		1.52	1.66	- / 1.6*	3	2.86
	p(2c↔2c)		1.86	2.03	- / -	1	5.58
	p(6g'↔2c↔6g)		0.08 / 0.60 <sup>‡</sup>	0.13 / 0.67 <sup>‡</sup>	- / -	1	2.29
		2c↔6g - along c- axis	0.05 / 0.30 <sup>‡</sup>	0.09 / 0.42 <sup>‡</sup>	- / -	1	2.25
1D	p(a)		0.61	0.64	-0.55+ / -	2	2.97
	p(b (1)) <sup>≈</sup>		0.61	0.64	-0.6+ / -	2	2.99
	p(b (2)) <sup>≈</sup>		0.61	0.64	-0.6+ / -	1	3.08
	p(c (1)) <sup>≈</sup>		0.40	0.49	-0.45+ / -	2	2.90
	p(c (2)) <sup>≈</sup>		1.61	1.71	- / -	2	4.35
2.5D	p(I (1)) <sup>≈</sup>		0.45	0.55	- / -	2	3.03
	p(I (2)) <sup>≈</sup>		0.57	0.69	- / -	2	2.95
	p(I (3)) <sup>≈</sup>		1.37	1.38	- / -	1	4.15
	p(I (4)) <sup>≈</sup>		1.56	1.57	- / -	1	4.15
	p(II (1)) <sup>≈</sup>		0.45	0.67	- / -	2	2.90
	p(II (2)) <sup>≈</sup>		0.57	0.69	- / -	2	2.89
	p(III)		0.46	0.63	- / 0.53#	2	3.09
	p(b)		>5	>5	- / -	1	5.58

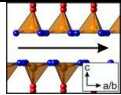
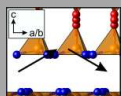
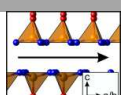
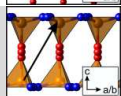
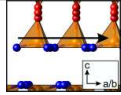
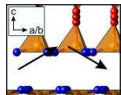
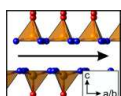
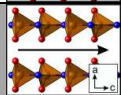
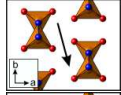
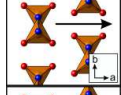
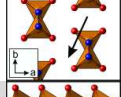
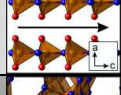
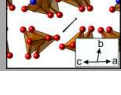
<sup>≈</sup> multiple energetical equal diffusion paths are possible within this orientation

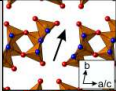
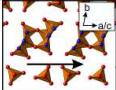
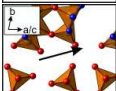
<sup>‡</sup> migration energy of initial to final state is not equal to that of final to initial state (directional dependency)

<sup>°</sup> black arrow illustrates the diffusion direction or orientation

**S3: Li interstitial diffusion paths within 0D-, 1D- and 2.5D-LIPON**

**Table S4:** Charged Li interstitial diffusion paths are presented with their migration energies  $E_{\text{mig,int}}$  (eV) for the direct and indirect process as well as the corresponding values from Ref. 1–3 (Ref. 1 marked with \* and Ref. 2 marked with + and Ref. 3 marked with #) and the average distance between initial and final state  $d_{i-f}$  (Å) for the three LIPON structures, using PBE-D3(BJ)/ (PAW P) level of theory. The charged Li interstitial migration energies  $E_{\text{mig,int}}$  calculated by means of the DFT approach fluctuate ( $\bar{U}_{\text{max}}$ ) by  $\pm 4\%$  which represents a value of 0.04 eV for the direct and 0.03 eV for the indirect diffusion. The preferred direct charged Li interstitial diffusion paths are highlighted in light grey and indirect in dark grey.

System	Path classification	Li interstitial diffusion path <sup>o</sup>	direct $E_{\text{mig,int}}$ /eV and Ref. $E_{\text{mig,int}}$ in brackets	indirect $E_{\text{mig,int}}$ /eV and Ref. $E_{\text{mig,int}}$ in brackets	average $d_{i-f}$ /Å	
0D	$p(I_2(1a) \leftrightarrow I_2(1a))^{\approx bg}$		along <i>a</i> - or <i>b</i> -axis or within <i>ab</i> plane	1.72 <sup>bg</sup>	-/-	5.56
	$p(I_2(1a) \leftrightarrow I_1(2d))^{\approx}$		along <i>a</i> or <i>b</i> -axis +1/4 <i>c</i> or within <i>ab</i> plane +1/4 <i>c</i>	> 2.0 (> 2.0 <sup>*</sup> )	0.45 / 0.68 <sup>+</sup> (~0.45 / 0.6 <sup>+</sup> )	3.82
	$p(I_2(1a) \leftrightarrow I_3(3e))^{\approx}$		along <i>a</i> - or <i>b</i> -axis or within <i>ab</i> plane	> 2.0	2.40	2.74
	$p(I_1(2d) \leftrightarrow I_1(2d) (c))$		parallel <i>c</i> -axis	1.38	1.20	5.24
	$p(I_1(2d) \leftrightarrow I_1(2d) (a/b))$		along <i>a</i> - or <i>b</i> -axis or within <i>ab</i> plane	-/-	-/-	5.58
	$p(I_1(2d) \leftrightarrow I_3(3e))^{\approx}$		along <i>a</i> or <i>b</i> -axis +1/4 <i>c</i> or within <i>ab</i> plane +1/4 <i>c</i>	2.66	>3.0	2.67
	$p(I_3(3e) \leftrightarrow I_3(3e))^{\approx}$		along <i>a</i> - or <i>b</i> -axis or within <i>ab</i> plane	-/-	-/-	4.82
1D	$p(I_1 \leftrightarrow I_1 (c))$		parallel <i>c</i> -axis	1.02 ( $\approx 0.95^+$ )	0.60	2.34
	$p(I_1 \leftrightarrow I_1 (b))$		parallel <i>b</i> -axis	-/-	>1.1	2.76
	$p(I_1 \leftrightarrow I_2 (a))$		parallel <i>a</i> -axis	0.86 / 0.64 <sup>‡</sup> ( $\approx 0.75 / \approx 0.55^{++}$ )	0.62 / 0.40 <sup>‡</sup>	2.50
	$p(I_1 \leftrightarrow I_2 (b))$		parallel <i>b</i> -axis	-/-	0.71 / 0.49 <sup>‡</sup>	3.13
	$p(I_2 \leftrightarrow I_2 (c))$		parallel <i>c</i> -axis	0.68 ( $\approx 0.65^+$ )	-/-	2.46
2.5D	$p(I_{G1} \leftrightarrow I_{G1} (ac))$		within <i>ac</i> plane	-/- (0.65 <sup>#</sup> )	0.46	4.13

System	Path classification	Li interstitial diffusion path <sup>o</sup>	direct	indirect	average $d_{i-f}$ /Å
			$E_{\text{mig,int}}$ /eV and Ref. $E_{\text{mig,int}}$ in brackets	$E_{\text{mig,int}}$ /eV and Ref. $E_{\text{mig,int}}$ in brackets	
	p(I <sub>G3</sub> ↔I <sub>G2</sub> (b))		parallel <i>b</i> -axis 0.38 / 0.08 <sup>‡</sup>	-/-	2.28
	p(I <sub>G1</sub> ↔I <sub>G1</sub> (ac)) <sup>bg</sup>		>2 <sup>bg</sup>	-/-	8.14
	p(I <sub>G1</sub> ↔I <sub>G2</sub> (ac)) <sup>bg</sup>		>0.6 <sup>bg</sup>	-/-	4.64

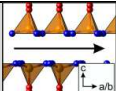
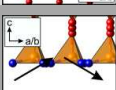
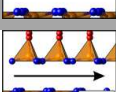
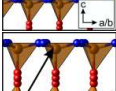
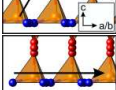
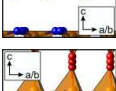
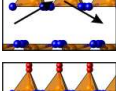
<sup>o</sup> orientation of Li interstitial diffusion has no influence on the migration energy and can take place either along the *a*- or *b*-axis, see SI Fig. S2

<sup>‡</sup> migration energy of initial to final state is not equal to that of final to initial state (directional dependency)

<sup>o</sup> black arrow illustrates the diffusion direction or orientation

<sup>bg</sup> in addition to the Li interstitial ion or indirect Li ion other Li ions are migrating around their position in the supercell. In this case a *background diffusion* occurs.

**Table S5:** Neutral Li interstitial diffusion paths are presented with their migration energies  $E_{\text{mig,int}}$  (eV) for the direct and indirect process as well as the corresponding values from Ref. 1–3 (Ref. 1 marked with \* and Ref. 2 marked with + and Ref. 3 marked with #) and the average distance between initial and final state  $d_{i-f}$  (Å) for the three LIPON structures, using PBE-D3(BJ)/ (PAW P) level of theory. The neutral Li interstitial migration energies  $E_{\text{mig,int}}$  calculated by means of the DFT approach fluctuate ( $\tilde{U}_{\text{max}}$ ) by  $\pm 4$  % which represents a value of 0.04 eV for the direct and 0.03 eV for the indirect diffusion. The preferred direct neutral Li interstitial diffusion paths are highlighted in light grey and indirect in dark grey.

System	Path classification	Li interstitial diffusion path <sup>o</sup>	direct	indirect	average $d_{i-f}$ /Å
			$E_{\text{mig,int}}$ /eV and Ref. $E_{\text{mig,int}}$ in brackets	$E_{\text{mig,int}}$ /eV and Ref. $E_{\text{mig,int}}$ in brackets	
0D	p(I <sub>2</sub> (1a)↔I <sub>2</sub> (1a)) <sup>≈bg</sup>		along <i>a</i> - or <i>b</i> -axis or within <i>ab</i> plane 1.35 <sup>bg</sup>	-/-	5.59
	p(I <sub>2</sub> (1a)↔I <sub>1</sub> (2d)) <sup>≈</sup>		> 2.0	0.27 / 0.67 <sup>‡</sup>	3.61
	p(I <sub>2</sub> (1a)↔I <sub>3</sub> (3e)) <sup>≈</sup>		> 2.0	2.10	2.83
	p(I <sub>1</sub> (2d)↔I <sub>1</sub> (2d) (c))		parallel <i>c</i> -axis 1.45	1.25	5.16
	p(I <sub>1</sub> (2d)↔I <sub>1</sub> (2d) (a/b))		along <i>a</i> - or <i>b</i> -axis or within <i>ab</i> plane -/-	-/-	5.66
	p(I <sub>1</sub> (2d)↔I <sub>3</sub> (3e)) <sup>≈</sup>		along <i>a</i> or <i>b</i> -axis +1/4 <i>c</i> or within <i>ab</i> plane +1/4 <i>c</i> 2.50	>3.0	2.78
	p(I <sub>3</sub> (3e)↔I <sub>3</sub> (3e)) <sup>≈</sup>		along <i>a</i> - or <i>b</i> -axis or within <i>ab</i> plane -/-	-/-	4.86

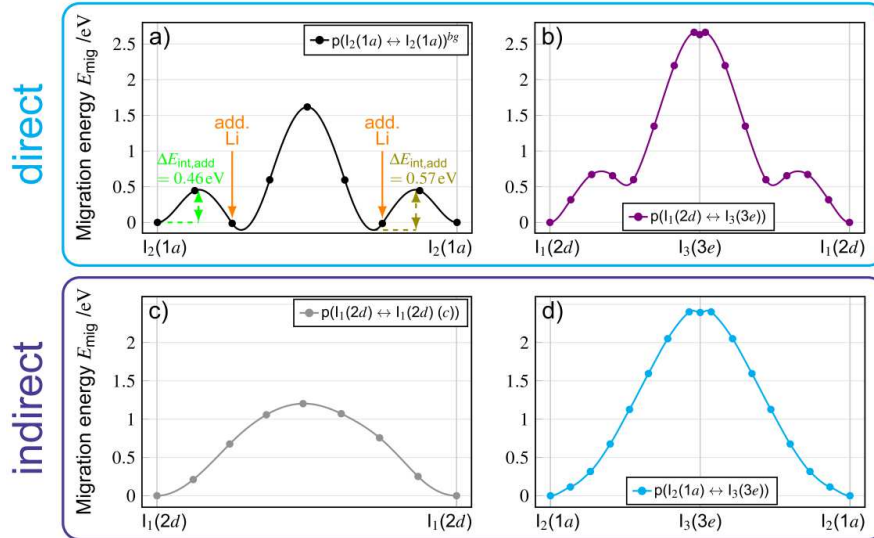
System	Path classification	Li interstitial diffusion path <sup>o</sup>	direct $E_{\text{mig.int}}$ /eV and Ref. $E_{\text{mig.int}}$ in brackets	indirect $E_{\text{mig.int}}$ /eV and Ref. $E_{\text{mig.int}}$ in brackets	average $d_{i-f}$ /Å	
1D	p(I <sub>1</sub> ↔I <sub>1</sub> (c))		parallel <i>c</i> -axis	0.80	0.44	2.11
	p(I <sub>1</sub> ↔I <sub>1</sub> (b))		parallel <i>b</i> -axis	-/-	>1.1	2.67
	p(I <sub>1</sub> ↔I <sub>2</sub> (a))		parallel <i>a</i> -axis	0.59 / 0.42 <sup>‡</sup>	0.45 / 0.32 <sup>‡</sup>	2.53
	p(I <sub>1</sub> ↔I <sub>2</sub> (b))		parallel <i>b</i> -axis	-/-	0.56 / 0.38 <sup>‡</sup>	3.15
	p(I <sub>2</sub> ↔I <sub>2</sub> (c))		parallel <i>c</i> -axis	0.53	-/-	2.88
2.5D	p(I <sub>G1</sub> ↔I <sub>G1</sub> (b))		parallel <i>b</i> -axis	-/-	0.06 / 0.34 <sup>‡</sup>	4.81
	p(I <sub>G3</sub> ↔I <sub>G2</sub> (b))		parallel <i>b</i> -axis	0.91	-/-	2.39
	p(I <sub>G1</sub> ↔I <sub>G1</sub> (ac)) <sup>bg</sup>		within <i>ac</i> plane	>2.0 <sup>bg</sup>	-/-	8.15
	p(I <sub>G1</sub> ↔I <sub>G2</sub> (ac)) <sup>bg</sup>		within <i>ac</i> plane	>1.3 <sup>bg</sup>	-/-	4.65

<sup>≈</sup> orientation of Li interstitial diffusion has no influence on the migration energy and can take place either along the *a*- or *b*-axis, see SI Fig. S2

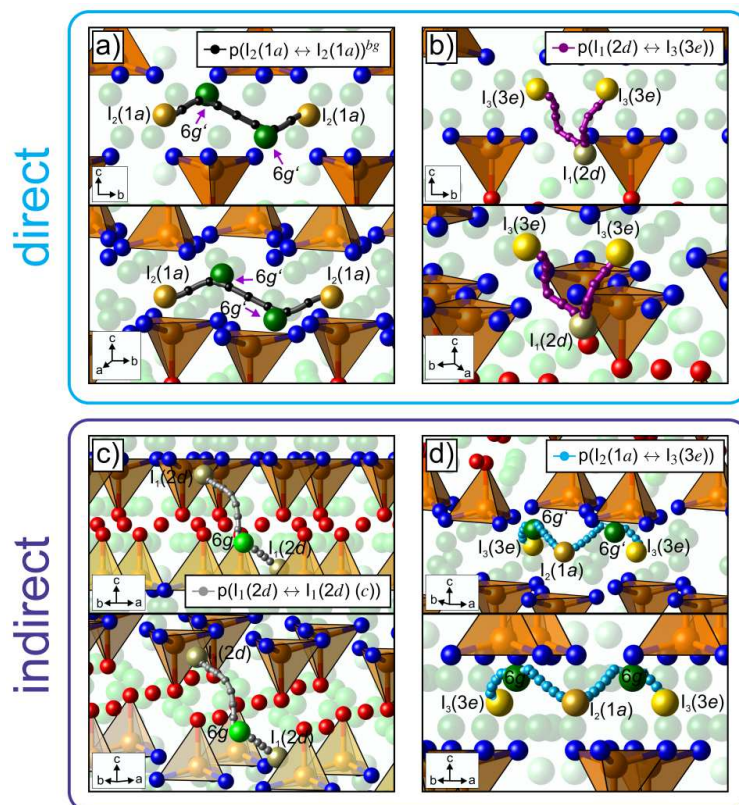
<sup>‡</sup> migration energy of initial to final state is not equal to that of final to initial state (directional dependency)

<sup>o</sup> black arrow illustrates the diffusion direction or orientation

<sup>bg</sup> in addition to the Li interstitial ion or indirect Li ion other Li ions are migrating around their position in the supercell. In this case a *background diffusion* occurs.

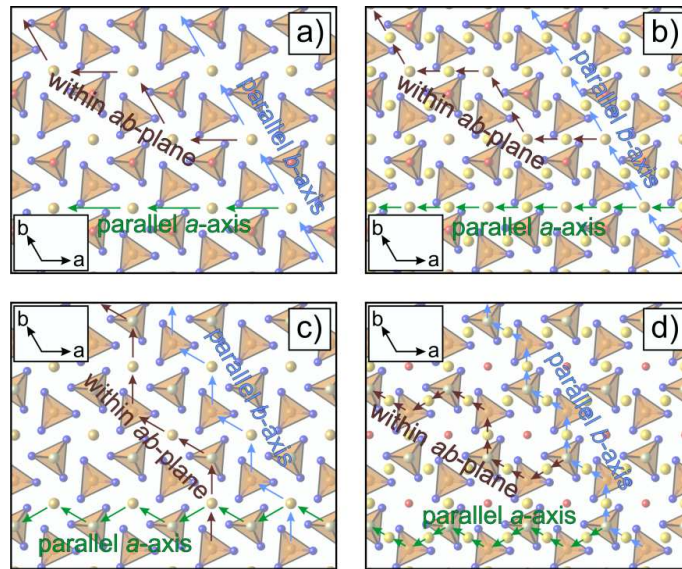
**S4: Li interstitial diffusion paths within 0D-LIPON**


**Figure S1:** Energetics of the charged Li interstitial direct [a) and b)] and indirect [c) and d)] diffusion paths within the 0D-LIPON structure. a)  $p(I_2(1a) \leftrightarrow I_2(1a))^{bg}$  direct ( $^{bg}$  marks a occurring *background diffusion*), b)  $p(I_1(2d) \leftrightarrow I_3(3e))$  direct, c)  $p(I_1(2d) \leftrightarrow I_1(2d) (c))$  indirect and d)  $p(I_2(1a) \leftrightarrow I_3(3e))$  indirect. Orange arrows in a): Influence of the additionally migrating Li ions on the energetic diffusion path.



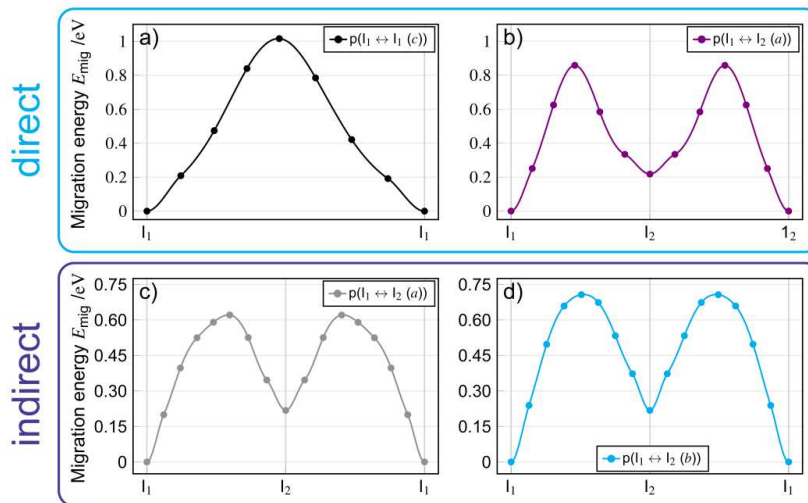
**Figure S2:** Structural visualization (above: overview and below: detailed view) of the charged Li interstitial direct [a) and b)] and indirect [c) and d)] diffusion paths within the OD-LIPON structure. The paths correspond to Fig. S1. Color Code: orange: phosphorous, red: oxygen; blue: nitrogen, green: lithium at  $6g$  positions, dark green: lithium at  $6g'$  positions, light green: lithium at  $2c$  positions, ochre: Li interstitial at  $I_1(2d)$  positions, gold: Li-interstitial at  $I_2(1a)$  positions and dark yellow: Li-interstitial at  $I_3(3e)$  positions. Violet arrows in a): emphasizing the additional migrating lithium ions in the structural diffusion path.  $^{bg}$  in a) marks an occurring *background diffusion*.



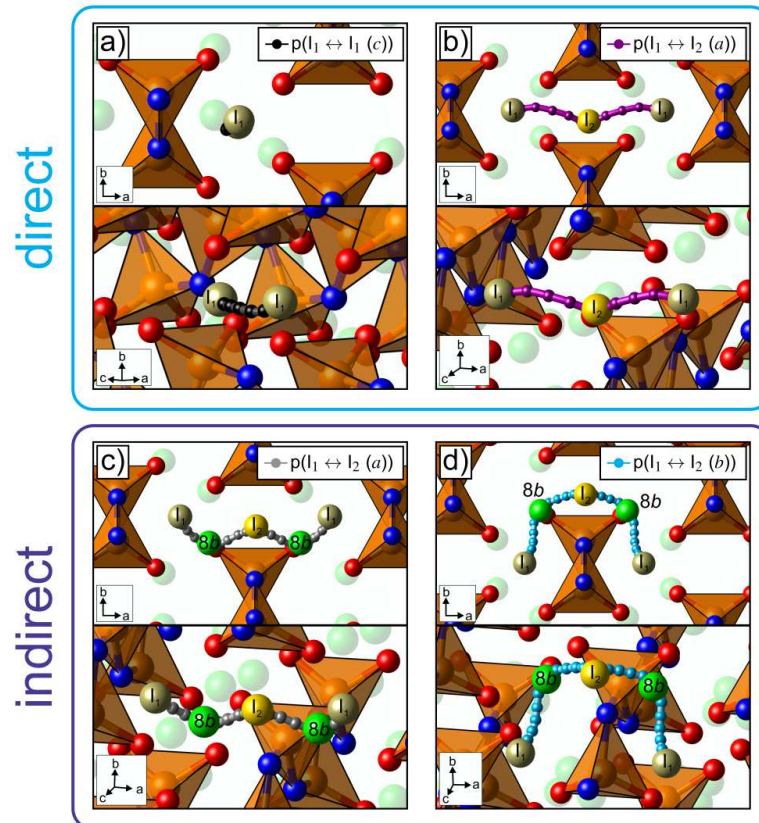


**Figure S3:** Orientations of the Li interstitial (direct as well as indirect) diffusion within the 0D-LIPON structure. a)  $p(I_2(1a) \leftrightarrow I_2(1a))$ , b)  $p(I_2(1a) \leftrightarrow I_3(3e))$ , c)  $p(I_2(1a) \leftrightarrow I_1(2d))$  and  $p(I_1(2d) \leftrightarrow I_3(3e))$  diffusion. Color code: orange: phosphorous, red: oxygen, blue: nitrogen, ochre: Li interstitial at  $I_1(2d)$  positions, gold: Li interstitial at  $I_2(1a)$  positions and dark yellow: Li interstitial at  $I_3(3e)$  positions. Green arrows represent the diffusion parallel to the  $a$ -axis, blue arrows parallel to the  $b$ -axis and dark red arrows within the  $ab$  plane.

**S5: Li interstitial diffusion paths within 1D-LIPON**



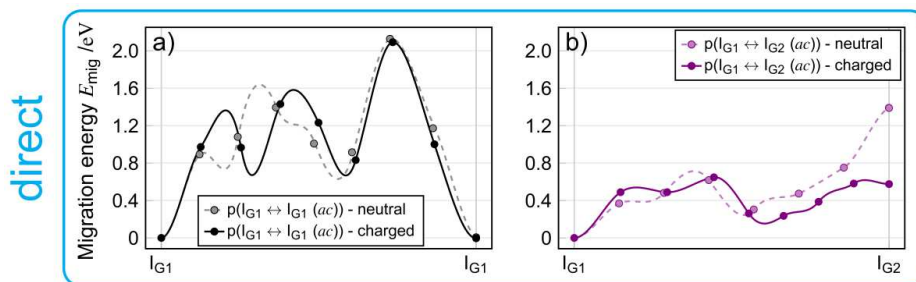
**Figure S4:** Energetics of the charged Li interstitial direct [a) and b)] and indirect [c) and d)] diffusion paths within the 1D-LIPON structure. a)  $p(I_1 \leftrightarrow I_1 (c))$  direct, b)  $p(I_1 \leftrightarrow I_2 (a))$  direct, c)  $p(I_1 \leftrightarrow I_2 (a))$  indirect and d)  $p(I_1 \leftrightarrow I_2 (b))$  indirect.



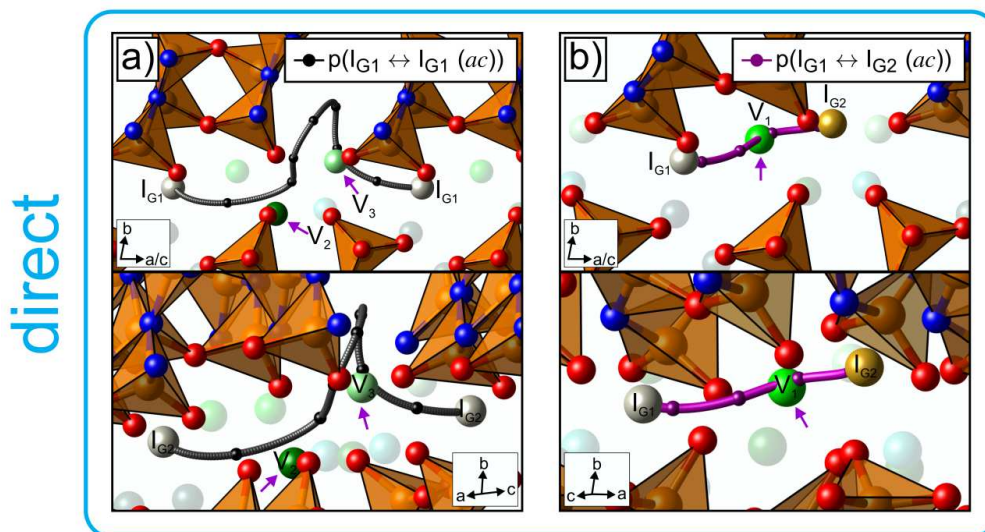
**Figure S5:** Structural visualization (above: overview and below: detailed view) of the charged Li interstitial direct [a) and b)] and indirect [c) and d)] diffusion paths within the 1D-LIPON structure. The paths correspond to Fig. S4. Color Code: orange: phosphorous, red: oxygen, blue: nitrogen, green: lithium at  $8b$  positions, ochre: Li interstitial at  $I_1$  positions and dark yellow: Li interstitial at  $I_2$  positions.

### S6: Li interstitial diffusion paths within 2.5D-LIPON

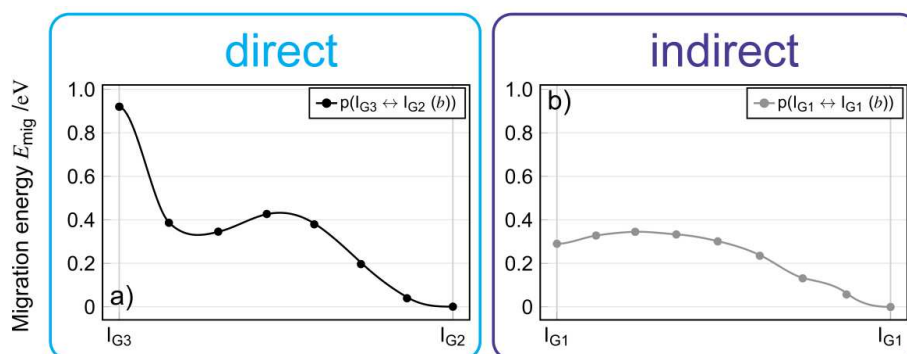
Examples of the increased *background diffusion* during charged and neutral Li interstitial diffusion within the 2.5D-LIPON structure are the direct paths  $p(I_{G1} \leftrightarrow I_{G1} (ac))$  and  $p(I_{G1} \leftrightarrow I_{G2} (ac))$  which both take place in the *ac* plane and are shown in Figs. S6 and S7. Within the  $I_{G1} \leftrightarrow I_{G1}$  diffusion path two other Li ions (marked as light green and dark green Li ions) move parallel to the interstitial ion. One Li ion (dark green) returns to its equilibrium position after it provided space for the passing interstitial Li ion, analogous to the 0D-structure of the  $p(I_2(1a) \leftrightarrow I_2(1a))$  path. However, the second Li ion (light green) moves to a new location during the Li interstitial diffusion process and remain there, although the migration interstitial Li ion has passed by. During the  $p(I_{G1} \leftrightarrow I_{G2} (ac))$  diffusion path only one additional Li ion moves, which provides space for the interstitial Li ion and returns afterwards to its equilibrium position. Furthermore, the obtained migration energy for the paths  $p(I_{G1} \leftrightarrow I_{G1} (ac))$  as well as for the  $p(I_{G1} \leftrightarrow I_{G2} (ac))$  diffusion path is above 0.5 eV (see ESI Tab. S4 for charged and S5 for neutral), but the reliability of these energies cannot final be determined.



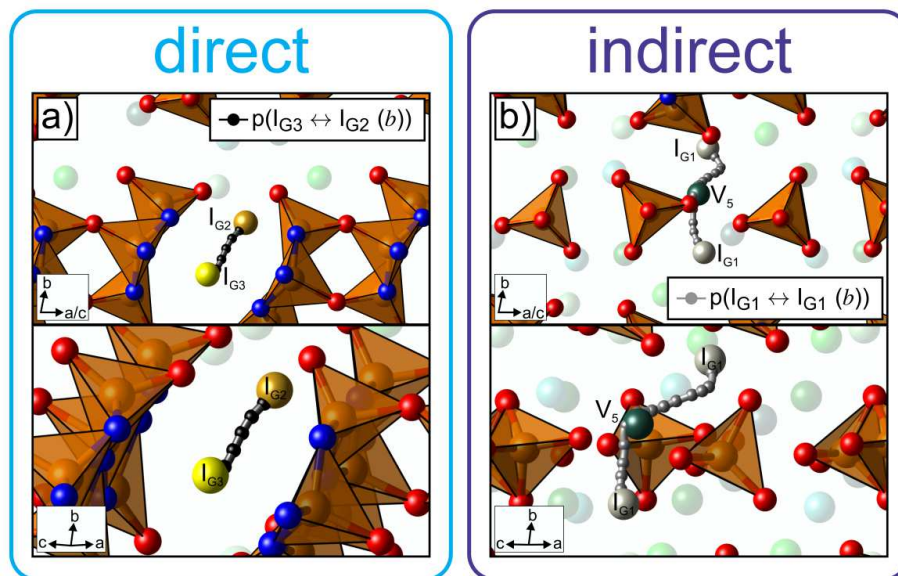
**Figure S6:** Energetics of the charged (solid line) and neutral (dashed line) Li interstitial direct [a) and b)] diffusion paths within the 2.5D-LIPON structure. a)  $p(I_{G1} \leftrightarrow I_{G1} (ac))$  direct, b)  $p(I_{G1} \leftrightarrow I_{G2} (ac))$  direct.



**Figure S7:** Structural visualization (above: overview and below: detailed view) of the Li interstitial direct [a) and b)] diffusion paths within the 2.5D-LIPON structure. The paths correspond to Fig. S6. Color Code: orange: phosphorous, red: oxygen, blue: nitrogen, green: lithium at  $V_1$  positions, dark green: lithium at  $V_2$  positions, light green: lithium at  $V_3$  positions, turquoise: lithium at  $V_4$  positions, dark turquoise: lithium at  $V_5$  positions, ochre: Li interstitial at  $I_{G1}$  positions and gold: Li interstitial at  $I_{G2}$  positions and dark yellow: Li interstitial at  $I_{G3}$  positions. Violet arrows in a): emphasizing the additional migrating lithium ions in the structural diffusion path.



**Figure S8:** Energetics of the neutral Li interstitial direct [a)] and indirect [b)] diffusion paths within the 2.5D-LIPON structure. a)  $p(I_{G3} \leftrightarrow I_{G2} (b))$  direct, b)  $p(I_{G1} \leftrightarrow I_{G1} (b))$  indirect.



**Figure S9:** Structural visualization (above: overview and below: detailed view) of the Li interstitial direct [a) and b)] diffusion paths within the 1D-LIPON structure. The paths correspond to Fig. S8. Color Code: orange: phosphorous, red: oxygen, blue: nitrogen, green: lithium at  $V_1$  positions, dark green: lithium at  $V_2$  positions, light green: lithium at  $V_3$  positions, turquoise: lithium at  $V_4$  positions, dark turquoise: lithium at  $V_5$  positions, ochre: Li interstitial at  $I_{G1}$  positions and gold: Li interstitial at  $I_{G2}$  positions and dark yellow: Li interstitial at  $I_{G3}$  positions. Violet arrows in a): emphasizing the additional migrating lithium ions in the structural diffusion path.

**S7: Frenkel pair  $x_{\text{FP}}(T)$  and free carrier concentration  $n(T)$  for 0D-, 1D- and 2.5D-LIPON**

**Table S6:** Frenkel pair concentration  $x_{\text{FP}}(T)$  and free carrier concentration  $n(T)$  of charged and neutral Li vacancies and Li interstitials for the three LIPON structures at RT ( $T = 298^\circ\text{K}$ ), using PBE-D3(BJ)/(PAW P) level of theory. Based on the  $\pm 4\%$  fluctuation range, the uncertainties of the calculated values of  $x_{\text{FP}}(T)$  and  $n(T)$  are determined.

System	charge state	$x_{\text{FP}}(T)^\pm$	$n(T)^\pm / \text{mol/cm}^3$
0D	charged	$(1.34 \pm 0.05) \cdot 10^{-3}$	$(1.05 \pm 0.04) \cdot 10^{-5}$
	neutral		
1D	charged*	$(3.64 \pm 0.15) \cdot 10^{-20}$	$(2.67 \pm 0.11) \cdot 10^{-23}$
	neutral*	$(1.13 \pm 0.05) \cdot 10^{-20}$	$(8.31 \pm 0.33) \cdot 10^{-23}$
2.5D	charged	$(1.97 \pm 0.08) \cdot 10^{-3}$	$(1.52 \pm 0.06) \cdot 10^{-5}$
	neutral		

$^\pm$  = Uncertainties for  $x_{\text{FP}}(T)$  and  $n(T)$  are computed by assuming a  $\pm 4\%$  fluctuation

\* for charged species, the isolated Frenkel pair energy  $E_{\text{FP}}$  is slightly energetically favored compared to the bound energy, whereas for neutral species it is *vice versa*, see Tab. 4



## References

- (1) Al-Qawasmeh, A.; Holzwarth, N.A.W.  $\text{Li}_{14}\text{P}_2\text{O}_3\text{N}_6$  and  $\text{Li}_7\text{PN}_4$  : Computational study of two nitrogen rich crystalline LiPON electrolyte materials. *J. Power Sources* **2017**, *364*, 410–419.
- (2) Senevirathne, K.; Day, C. S.; Gross, M. D.; Lachgar, A.; Holzwarth, N.A.W. A new crystalline LiPON electrolyte: Synthesis, properties, and electronic structure. *Solid State Ion.* **2013**, *233*, 95–101.
- (3) Sicolo, S.; Albe, K. First-principles calculations on structure and properties of amorphous  $\text{Li}_5\text{P}_4\text{O}_8\text{N}_3$  (LiPON). *J. Power Sources* **2016**, *331*, 382–390.
- (4) Henkel, P.; Mollenhauer, D. Uncertainty of exchange-correlation functionals in density functional theory calculations for lithium-based solid electrolytes on the case study of lithium phosphorus oxynitride. *J. Comput. Chem.* **2021**, *42*, 1283–1295.

Anhang E Zusatzinformationen zu Publikation III (*akzeptiert*)

Supplementary Information: Temperature-dependent Li  
Vacancy Diffusion in  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  by Means of First Principles  
Molecular Dynamic Simulations

Pascal Henkel<sup>a,b</sup>, Stefan Zahn<sup>a,b,†</sup>, Janine Lorenz<sup>a</sup>, Timo Jacob<sup>c</sup>, Jürgen Janek<sup>a,b</sup>  
and Doreen Mollenhauer<sup>a,b,#</sup>

<sup>a</sup> Institute of Physical Chemistry, Justus-Liebig University Giessen,  
35392 Giessen, Germany.

<sup>b</sup> Center for Materials Research (LaMa), Justus-Liebig University Giessen,  
35392 Giessen, Germany

<sup>c</sup> Institute of Electrochemistry, Ulm University, Albert-Einstein-Allee 47,  
89081 Ulm, Germany

<sup>†</sup> Current address: Leibniz Institute of Surface Engineering (IOM), Permoserstraße 15,  
04318 Leipzig, Germany

<sup>#</sup> Corresponding author, Email: [Doreen.Mollenhauer@phys.chemie.uni-giessen.de](mailto:Doreen.Mollenhauer@phys.chemie.uni-giessen.de)

## S1: The Li vacancy localization method

As described in the main text, the localization of Li vacancies, even across supercell boundaries, is based on two approaches in two steps. The first approach is used to localize the Li vacancies and the second to characterize the corresponding diffusion steps.

First approach - localization of the Li vacancies: The location of each Li vacancy is analyzed based on the radial distribution function (RDF) in combination with a triangulation using the four or six under coordinated oxygen atoms. Due to the absence of a Li ion at a regular Li position ( $8a$  or  $16d$ ), a cavity is created in the Ti lattice of the LTO. Within these cavities, the RDF is minimal. Consequently, these cavities are identified in the first step. In this context, a simple  $1/r^3$ -function is used to describe the RDF  $\rho(\mathbf{r})$ , with the distance vector  $\mathbf{r}$  between any two ions. Moreover, the employed density function  $\rho(\mathbf{r})$  ensures a fast decrease of the RDF within a cavity, which led to a precise localization of the Li vacancy positions. A 3D-mesh grid with a mesh spacing of  $1/30 \cdot |a, b, c|$  (with  $a, b$  &  $c$  as lattice parameters) was applied to determine the RDF and  $\rho(\mathbf{r})$  was calculated at each grid point. Periodic boundary conditions were taken into account by extending the system in each direction, leading to a system with a total of 27 unit cells, while the RDF was only determined in the center. Based on the chosen mesh spacing, which balances between the obtained accuracy and the computational effort, the resolution accuracy of the Li vacancy positions is  $\sim 0.60$  Å.

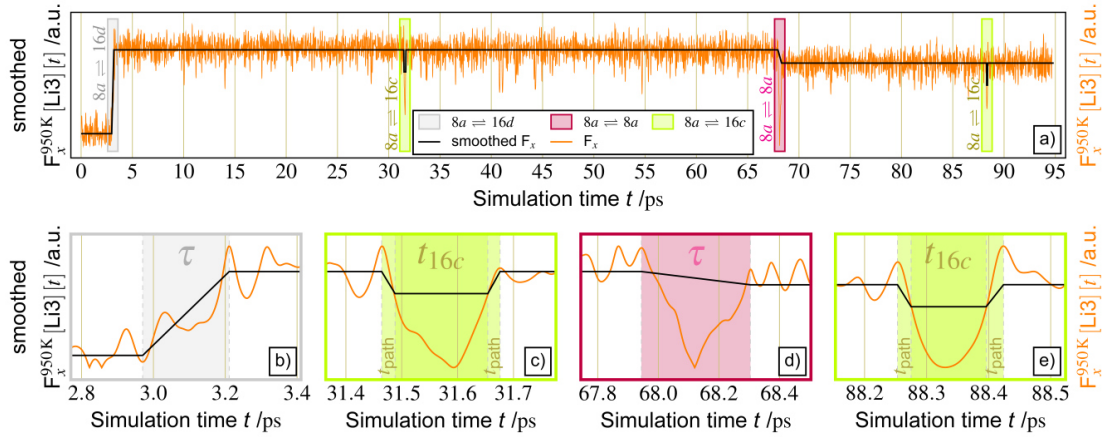
Due to the high simulation temperatures and the associated high lattice dynamic, several possible positions for the Li vacancy can be obtained. To determine the position of the Lithium vacancies more precisely the RDF was combined with a triangulation using the oxygen under-coordination. Thus the oxygen is not surrounded by four binding partners. The basis of this concept is that an unoccupied  $8a$  or  $16d$  position is surrounded by four or six under-coordinated oxygen ions. The oxygen under-coordination can be determined by the Ti-O and Li-O distances (we choose a maximum distance threshold of Ti-O: 2.35 Å and Li-O: 2.5 Å for this purpose). However, due to the high simulation temperatures, more than the expected 12 to a maximal 18 under-coordinated oxygens can be obtained from the vacancies (usually 12 - 20 under-coordinated oxygens out of 96 are determined). A reason for this is that the maximum distance is exceeded by the thermal motion and a regular coordinated oxygen (CN=4) can also appear as under-coordinated. The possible Li vacancy positions can be determined by triangulating 4 or 6 nearby under coordinated oxygen positions, but due to the large number of under-coordinated oxygen ions, more than three Li vacancy positions are possible.

Finally, the combination of the possible Li vacancy positions obtained by RDF and the oxygen under-coordination yield the final three vacancy positions. Then, the RDF is determined a second time, but starting from the obtained Li vacancy positions and only within a cube of  $\pm 2$  Å in all three directions. This improves the resolution accuracy of the position to 0.17 Å. By performing this procedure for each time step, the positions of the Li vacancies are known at all times. The error rate is about 1 %. Approximately every 100 time steps, a Li vacancy position is incorrectly determined. In this way, the position of the Li vacancy is compared with its previous (known) position and correctly located in the following time step.

Second approach - characterization of diffusion steps: The characterization of the diffusion steps can be done by two approaches: a) directly via the Li vacancies or b) indirectly via the Li ions. In our study, we found that an indirect determination is much more accurate and is therefore used in this investigation. To determine the diffusion steps via the Li ions, first the 3-dimensional (Cartesian) coordinates of each Li ion are projected to one axis, see Eq. (1);

$$F_x[i][t] = x[i] + (y[i] \cdot |b|) + (z[i] \cdot |b| \cdot |c|) \quad (\text{S11})$$

With  $F_x[i][t]$  as the projected dimension (on the  $x$ -axis) of the  $i$ -th Li ion at time  $t$ , which can be interpreted as a kind of motion amplitude.  $x[i]$ ,  $y[i]$  &  $z[i]$  are the (Cartesian) coordinates of the  $i$ -th Li ion and  $b$  &  $c$  are the lattice parameters. A moving average filter is used to smooth the function  $F_x[i][t]$ , eliminating minor artefacts and thermal noise. The diffusion steps can be characterized by plotting  $F_x[i][t]$  against  $t$  for each Li ion, see Fig.1.



**Figure S1:** Original (orange) and smoothed (black)  $F_x[i][t]$  function for the 3rd lithium ion (located at a  $16d$  Wyckoff position initially) at a simulation temperature of 950 K. a)  $F_x^{950\text{K}}[\text{Li3}][t]$  versus the total simulation time and zoomed ranges for each single diffusion steps in b) to e). b)  $8a \leftrightarrow 16d$ , c) first  $8a \leftrightarrow 16c$ , d)  $8a \leftrightarrow 8a$  and e) second  $8a \leftrightarrow 16c$  diffusion step. Lighter areas in figures b) - e) indicate the lifetimes of the transition sites. For the two  $8a \leftrightarrow 16c$  steps the actual lifetime  $t_{16c}$  and the two path times  $t_{\text{path}}$  can be determined, for the steps of  $8a \leftrightarrow 16d$  and  $8a \leftrightarrow 8a$ , only the lifetime  $\tau$  can be determined (includes the true  $16c$  lifetime  $t_{16c}$ , as well as path times  $t_{\text{path}}$  and for  $8a \leftrightarrow 16d$  the lifetime of the  $48f$  site  $t_{48f}$ ).

Using this method, the  $8a \leftrightarrow 8a$ ,  $8a \leftrightarrow 16c$  and  $8a \leftrightarrow 16d$  diffusion steps can be distinguished and the lifetime  $\tau$  of the transition sites of the Li ion can be determined (predominantly  $16c$ ).  $\tau$  describes the lifetime needed for the Li ion to move from an  $8a$  or  $16d$  to a final/initial  $8a$  or  $16d$  Wyckoff position. The representation of  $F_x[i][t]$  can be used to distinguish the diffusion steps. Changes within  $F_x[i][t]$  indicate a diffusion step and depending on the intensity of the change, a distinction can be made between the three diffusion steps.

An  $8a \leftrightarrow 16c$  step is characterized by the formation of a plateau for a short time, see green ranges in Figs. S1c) and e). Thus, the steps  $8a \leftrightarrow 8a$  [see Fig. S1d)] and  $8a \leftrightarrow 16d$  [see Fig. S1b)] are characterized by a permanent change within the  $F_x[i][t]$  function. The change can be either increasing or decreasing depending on whether the step occurs beyond the boundary of the supercell. The difference between  $8a \leftrightarrow 8a$  and  $8a \leftrightarrow 16d$  diffusion paths is determined by the intensity of the change within  $F_x[i][t]$ . The  $8a \leftrightarrow 16d$  diffusion step leads to a significant change in  $F_x[i][t]$  [see Fig. S1b)], while the change for the  $8a \leftrightarrow 8a$  diffusion step is less pronounced, see Fig. S1d). Instead of the moving average filter approach to determine the individual diffusion steps, an autocorrelation function approach could also be used. Thus, it is expected that similar results can be obtained. However, in this work, the moving average filter approach is used as an alternative.

The lifetime  $\tau$  is composed of different contributions. For the  $8a \leftrightarrow 8a$  and  $8a \leftrightarrow 16c$  diffusion step,  $\tau$  is composed by the  $16c$  lifetime  $t_{16c}$  and the path time  $t_{\text{path}}$  required for the Li ion to move from an  $8a$  to a  $16c$  Wyckoff position (and *vice versa*). Thus, the lifetime is determined by:  $\tau = t_{16c} + 2 \cdot t_{\text{path}}$ .

In contrast, for the  $8a \leftrightarrow 16d$  diffusion step,  $\tau$  is composed of three path times (between  $8a$  and  $16c$ ,  $16c$  and  $48f$  and  $48f$ ,  $16d$  as well as all reverse steps) and of the  $t_{16c}$  and  $t_{48f}$  lifetimes. Thus, the lifetime is determined by:  $\tau = t_{16c} + t_{48f} + 3 \cdot t_{\text{path}}$ . However,  $t_{16c}$  cannot always be determined by using the  $F_x[i][t]$  function. In this case, the lifetime  $t_{16c}$  is directly determined by the octahedral oxygen coordination, which takes into account that the  $8a$  Wyckoff position is tetrahedrally coordinated, while the  $16c$  position is octahedrally coordinated.

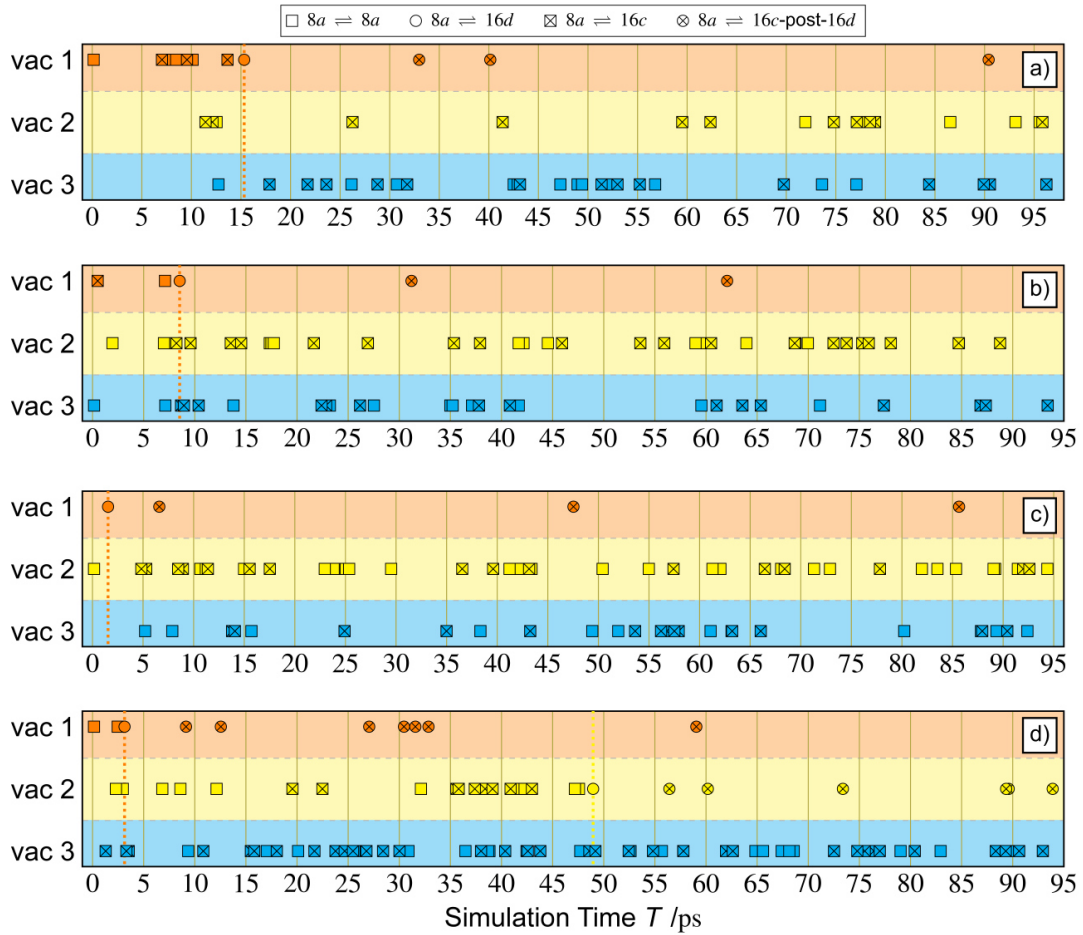
However, this visual determination of lifetimes does not always allow for a clear distinction between  $t_{16c}$  and  $t_{\text{path}}$ . Therefore, we assume that lifetimes of the  $8a \leftrightarrow 8a$  diffusion step vary by  $\pm 12$  fs, which corresponds to  $\pm 6$  time steps. For the  $8a \leftrightarrow 16c$  diffusion step, the determination is somewhat simpler because the  $16c$  lifetime  $t_{16c}$  is directly related to the plateau of  $F_x[i][t]$ , see Figs. 2c) and e). In contrast,  $t_{\text{path}}$  can be determined directly from the initial and final areas of the plateau, see Figs. 2c) and e). The lifetimes obtained in this way vary by  $\pm 4$  fs, which corresponds to  $\pm 2$  time steps. Determining of the  $16c$  lifetime for the  $8a \leftrightarrow 16d$  diffusion step is difficult. In this step the Li ion passes through both the  $16c$  and the  $48f$  Wyckoff positions. Therefore, the  $16c$ -lifetime can only be determined by the octahedral oxygen coordination approach and not by the  $F_x[i][t]$  function. Analogous to the  $8a \leftrightarrow 8a$  diffusion step the lifetimes vary by  $\pm 12$  fs, corresponding to  $\pm 6$  time steps.

As an alternative to the presented procedure for determining the lifetime  $\tau$ , this could also be done using an autocorrelation function, as demonstrated by M. Campetella *et al.*<sup>1</sup> However, the presented approach represents alternative that allows to directly calculate the lifetimes  $\tau$ , which is composed of different contributions. Therefore the  $\tau_{16c}$  lifetime can be calculated directly by this approach.

Overall, the determination of the  $t_{16c}$  lifetime is not trivial and the obtained values vary slightly by a few time steps/fs. This is especially true when the octahedral oxygen coordination approach is used to determine  $t_{16c}$ . The fluctuation values are based on the results obtained and have therefore been chosen arbitrarily to some extent. However, we assume that the obtained lifetimes are accurate within a small variation. By combining both approaches, the Li vacancy diffusion steps were characterized in this study. With the combined procedure, the location of the Li vacancies can be determined for each simulation time step.

## S2: Characterization of Li vacancy diffusion at simulation temperatures of 800 K – 950K

a) Number of diffusion steps for the three Li vacancies



**Figure S2:** Number and type of the different diffusion steps ( $8a \leftrightarrow 8a$ ,  $8a \leftrightarrow 16d$  and  $8a \leftrightarrow 16c$ ) plotted against the simulation time of the FPMD simulation for each of the three Li vacancies at a simulation temperature of a) 800 K, b) 850 K, c) 900 K and d) 950 K. Color code: orange: Li vacancy 1 (vac 1); yellow: Li vacancy 2 (vac 2) and blue: Li vacancy 3 (vac 3). Circle with cross inside indicates the  $8a \leftrightarrow 16c$  diffusion steps that occurs after the Li vacancy is trapped at a  $16d$  Wyckoff position.

**Table S1:** Absolut and normalized (to 100 ps simulation time) number of the three diffusion steps ( $8a \leftrightarrow 16d$ ,  $8a \leftrightarrow 8a$  and  $8a \leftrightarrow 16c$ ), and the total number of all diffusion steps as a function of the simulation temperature.

Simulation temperature	absolute number of diffusion steps				norm. number of diffusion steps to 100 ps simulation time			
	$8a \leftrightarrow 16d$	$8a \leftrightarrow 8a$	$8a \leftrightarrow 16c$	$\Sigma$	$8a \leftrightarrow 16d$	$8a \leftrightarrow 8a$	$8a \leftrightarrow 16c$	$\Sigma$
800 K	1	23	27 (+3)	54	1	23	27 (+3)	54
850 K	1	25	39 (+2)	67	1	27	41 (+2)	71
900 K	1	41	31 (+3)	76	1	44	33 (+3)	81
950 K	2	34	48 (+13)	97	2	36	51 (+13)	102
1000 K	2	19	34 (+15)	70	2	25	45 (+20)	92

() the additional  $8a \leftrightarrow 16c$ -post-16d steps, which are carried out by a Li vacancy after it is trapped on a  $16d$

**Table S2:** Absolute numbers of the three diffusion steps ( $8a \leftrightarrow 16d$ ,  $8a \leftrightarrow 8a$  and  $8a \leftrightarrow 16c$ ) and the  $8a \leftrightarrow 16c/8a \leftrightarrow 8a$ -ratio as a function of the Li vacancy (vac 1, vac 2 and vac 3) as well as a function of the simulation temperature. The  $8a \leftrightarrow 16c/8a \leftrightarrow 8a$ -ratio indicates that every  $8a \leftrightarrow 8a$  step is followed by  $x \cdot (8a \leftrightarrow 16c)$  steps.

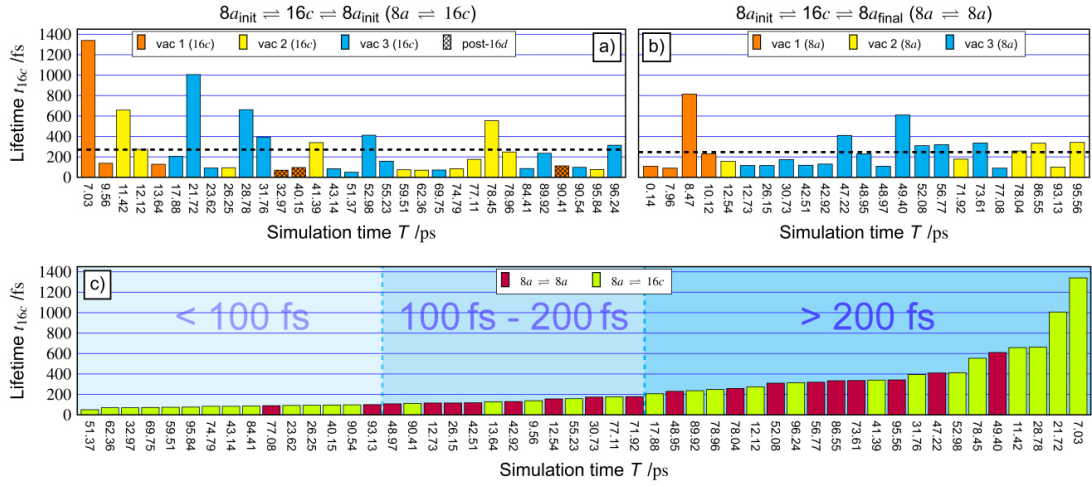
Simulation temperature	vac 1				vac 2				vac 3			
	$8a \leftrightarrow 16d$	$8a \leftrightarrow 8a$	$8a \leftrightarrow 16c$	$\frac{8a \leftrightarrow 16c}{8a \leftrightarrow 8a}$ ratio*	$8a \leftrightarrow 16d$	$8a \leftrightarrow 8a$	$8a \leftrightarrow 16c$	$\frac{8a \leftrightarrow 16c}{8a \leftrightarrow 8a}$ ratio*	$8a \leftrightarrow 16d$	$8a \leftrightarrow 8a$	$8a \leftrightarrow 16c$	$\frac{8a \leftrightarrow 16c}{8a \leftrightarrow 8a}$ ratio*
800 K	1	4	11 (+3)	-/-	0	13	13	1	0	6	3	0.5
850 K	1	1	2 (+1)	-/-	0	12	22	1.69	0	12	16	1.33
900 K	1	1	0 (+3)	-/-	0	28	16	0.57	0	12	15	1.25
950 K	1	3	0 (+7)	-/-	1	10	9 +(6)	-/-	0	21	39	1.86
1000 K	1	1	3 (+7)	-/-	1	2	7 +(8)	-/-	0	16	24	1.5

() the additional  $8a \leftrightarrow 16c$ -post- $16d$  steps, which are carried out by a Li vacancy after it is trapped on a  $16d$

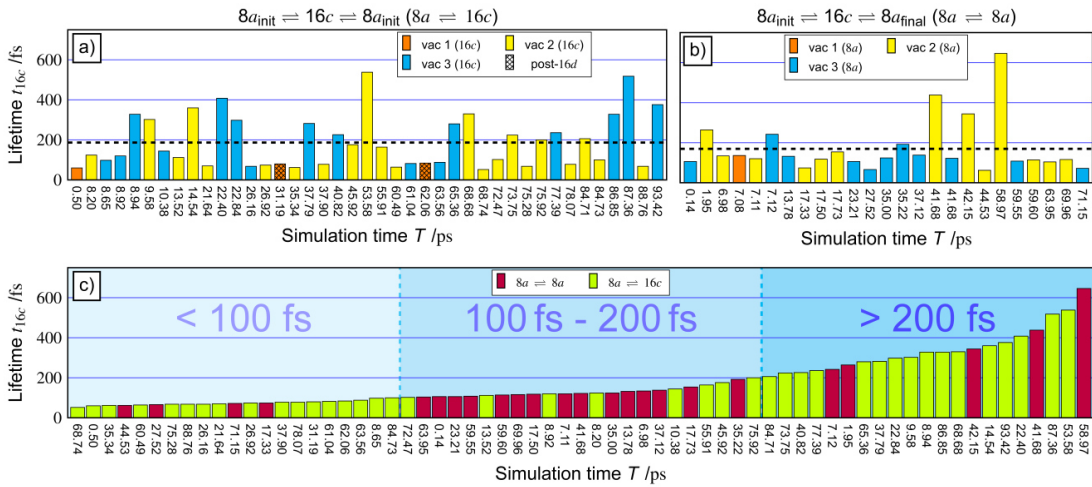
\*  $8a \leftrightarrow 16c$ -post- $16d$  diffusion steps are not included in the calculation

-/- no reliable analysis is possible as the Li vacancies migrate after a short period of time to a  $16d$  position

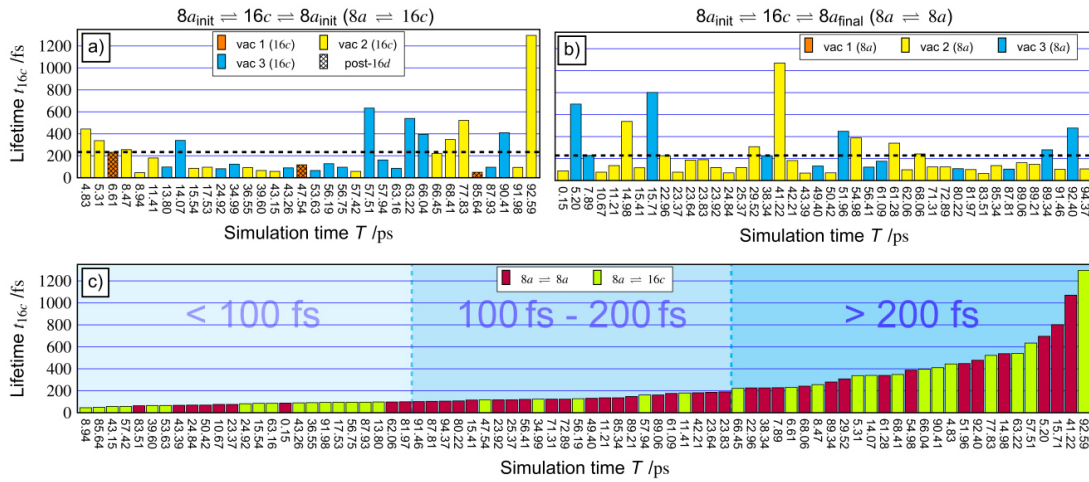


**b) Lifetime of the 16c transition site**


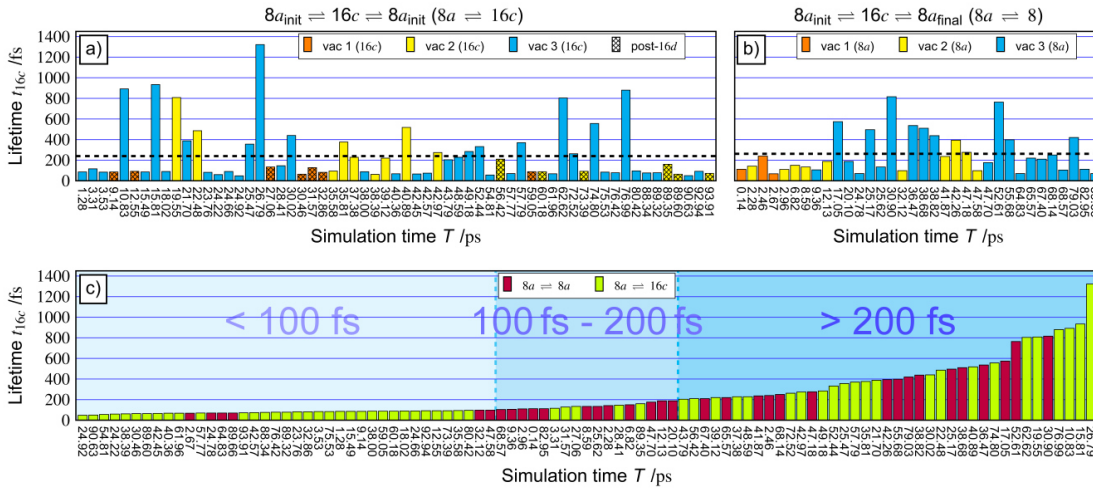
**Figure S3:** Lifetimes  $t_{16c}$  of the 16c transition sites during the 800 K FPMD simulation. The 16c lifetime is plotted for each of the three Li vacancies in a) for the  $8a \leftrightarrow 16c$  diffusion step and in b) for the  $8a \leftrightarrow 8a$  diffusion step. Shaded bars in a) indicate the 16c lifetimes for the  $8a \leftrightarrow 16c$  diffusion steps that occur after the respective Li vacancy is trapped in a 16d Wyckoff position. Black dotted line in a) and b) indicates the mean lifetime of the 16c transition site during a) the  $8a \leftrightarrow 16c$  and b)  $8a \leftrightarrow 8a$  diffusion steps. c) Representation of the increasing 16c lifetime includes the  $8a \leftrightarrow 8a$  and  $8a \leftrightarrow 16c$  diffusion steps, which contains the data from the two previous plots a) and b) without the Li vacancy assignment.



**Figure S4:** Lifetimes  $t_{16c}$  of the 16c transition sites during the 850 K FPMD simulation. The 16c lifetime is plotted for each of the three Li vacancies in a) for the  $8a \leftrightarrow 16c$  diffusion step and in b) for the  $8a \leftrightarrow 8a$  diffusion step. Shaded bars in a) indicate the 16c lifetimes for the  $8a \leftrightarrow 16c$  diffusion steps that occur after the respective Li vacancy is trapped in a 16d Wyckoff position. Black dotted line in a) and b) indicates the mean lifetime of the 16c transition site during a) the  $8a \leftrightarrow 16c$  and b)  $8a \leftrightarrow 8a$  diffusion steps. c) Representation of the increasing 16c lifetime includes the  $8a \leftrightarrow 8a$  and  $8a \leftrightarrow 16c$  diffusion steps, which contains the data from the two previous plots a) and b) without the Li vacancy assignment.



**Figure S5:** Lifetimes  $t_{16c}$  of the  $16c$  transition sites during the 900 K FPMD simulation. The  $16c$  lifetime is plotted for each of the three Li vacancies in a) for the  $8a \leftrightarrow 16c$  diffusion step and in b) for the  $8a \leftrightarrow 8a$  diffusion step. Shaded bars in a) indicate the  $16c$  lifetimes for the  $8a \leftrightarrow 16c$  diffusion steps that occur after the respective Li vacancy is trapped in a  $16d$  Wyckoff position. Black dotted line in a) and b) indicates the mean lifetime of the  $16c$  transition site during a) the  $8a \leftrightarrow 16c$  and b)  $8a \leftrightarrow 8a$  diffusion steps. c) Representation of the increasing  $16c$  lifetime includes the  $8a \leftrightarrow 8a$  and  $8a \leftrightarrow 16c$  diffusion steps, which contains the data from the two previous plots a) and b) without the Li vacancy assignment.

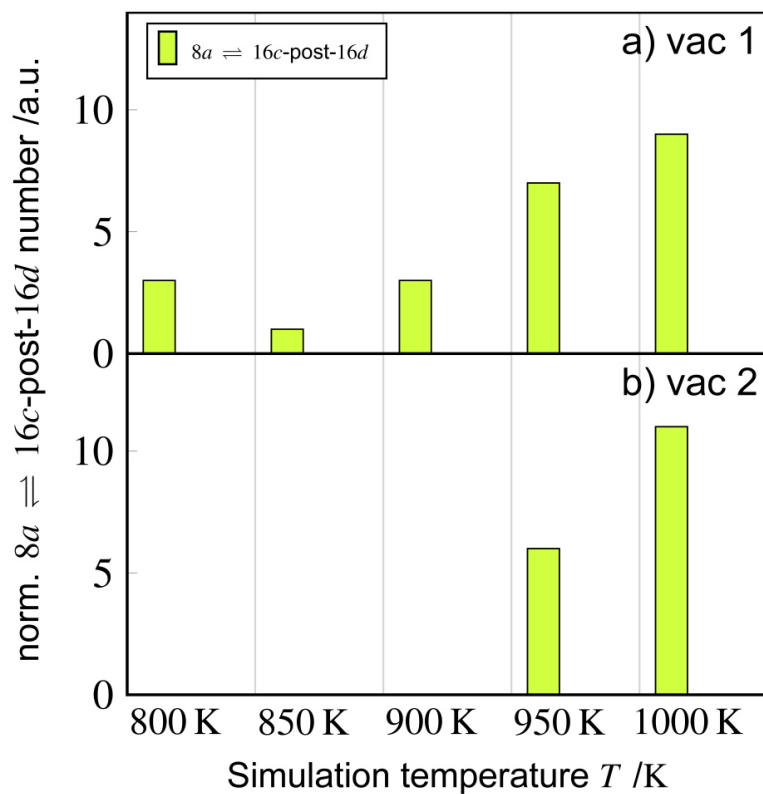


**Figure S6:** Lifetimes  $t_{16c}$  of the  $16c$  transition sites during the 950 K FPMD simulation. The  $16c$  lifetime is plotted for each of the three Li vacancies in a) for the  $8a \leftrightarrow 16c$  diffusion step and in b) for the  $8a \leftrightarrow 8a$  diffusion step. Shaded bars in a) indicate the  $16c$  lifetimes for the  $8a \leftrightarrow 16c$  diffusion steps that occur after the respective Li vacancy is trapped in a  $16d$  Wyckoff position. Black dotted line in a) and b) indicates the mean lifetime of the  $16c$  transition site during a) the  $8a \leftrightarrow 16c$  and b)  $8a \leftrightarrow 8a$  diffusion steps. c) Representation of the increasing  $16c$  lifetime includes the  $8a \leftrightarrow 8a$  and  $8a \leftrightarrow 16c$  diffusion steps, which contains the data from the two previous plots a) and b) without the Li vacancy assignment.

**Table S3:** Absolute and normalized (to 100 ps simulation time) probabilities that a  $8a \leftrightarrow 8a$  or  $8a \leftrightarrow 16c$  diffusion step takes place within a 16c lifetime ranges of  $t_{16c} < 100$  fs,  $100 \text{ fs} \leq t_{16c} < 200$  fs and  $t_{16c} \geq 200$  fs. In addition, the absolute mean 16c lifetime  $t_{\text{mean}}$  within the  $8a \leftrightarrow 8a$  and  $8a \leftrightarrow 16c$  diffusion step is given

Simulation temperature	absolute 16c life times								normalized 16c life times to 100 ps simulation time							
	$t_{16c} < 100$ fs /%		$100 \text{ fs} \leq t_{16c} < 200$ fs /%		$t_{16c} \geq 200$ fs /%		$t_{\text{mean}} / \text{fs}$		$t_{16c} < 100$ fs /%		$100 \text{ fs} \leq t_{16c} < 200$ fs /%		$t_{16c} \geq 200$ fs /%			
	$8a \leftrightarrow 8a$	$8a \leftrightarrow 16c$	$8a \leftrightarrow 8a$	$8a \leftrightarrow 16c$	$8a \leftrightarrow 8a$	$8a \leftrightarrow 16c$	$8a \leftrightarrow 8a$	$8a \leftrightarrow 16c$	$8a \leftrightarrow 8a$	$8a \leftrightarrow 16c$	$8a \leftrightarrow 8a$	$8a \leftrightarrow 16c$	$8a \leftrightarrow 8a$	$8a \leftrightarrow 16c$		
800 K	13	87	67	33	46	54	247	271	13	87	67	33	46	54		
850 K	20	80	67	33	23	77	169	187	19	81	68	32	22	78		
900 K	33	67	80	20	52	48	228	234	32	68	81	19	52	48		
950 K	15	84	71	29	41	59	262	240	15	85	72	28	42	58		
1000 K	4	96	70	30	17	83	266	265	3	97	70	30	16	84		

**S3: Temperature dependence of the  $8a \leftrightarrow 16c$ -post- $16d$  steps**



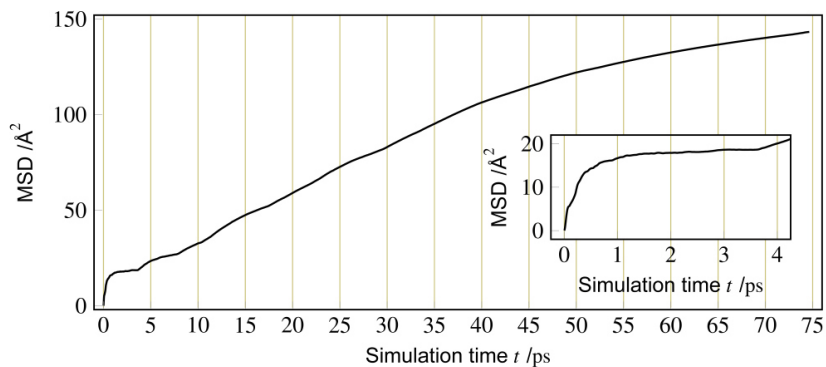
**Figure S7:** Temperature dependence of the normalized  $8a \leftrightarrow 16c$ -post- $16d$  diffusion step number for the Li vacancy a) vac 1 and b) vac 2. As vac 2 is only trapped in a  $16d$  position above 950 K, there is no data available for  $8a \leftrightarrow 16c$ -post- $16d$  in the temperature range of 800 K to 900 K.

**S4: Determining self-diffusion coefficient  $D_{\text{self}}(T)$  and jump frequency  $\Gamma(T)$  in the temperature range of 800 K to 1000 K**

**Table 4:** Calculated self-diffusion coefficients  $D_{\text{self}}(T)$  and jump frequency  $\Gamma(T)$  for Li vacancy diffusion in LTO in the temperature range of 800 K to 1000 K.

Simulation temperature /K	Self-diffusion coefficient $D_{\text{self}}(T)$ /cm <sup>2</sup> /s	Jump frequency $\Gamma(T)$ /GHz
<b>800</b>	$1.06 \cdot 10^{-5}$	4.69
<b>850</b>	$1.23 \cdot 10^{-5}$	5.47
<b>900</b>	$1.78 \cdot 10^{-5}$	7.91
<b>950</b>	$1.81 \cdot 10^{-5}$	8.05
<b>1000</b>	$3.09 \cdot 10^{-5}$	13.72

**S5: Mean square displacement for the FPMD simulation at 1000 K to determine the temperature independent diffusion coefficient  $D_0$  and the activation energy  $E_A$**



**Figure S8:** Mean square displacement (MSD) for the FPMD simulation at 1000 K, as well as zoomed region around the ballistic motion/error.

## References

- (1) Campetella, M.; Macchiagodena, M.; Gontrani, L.; Kirchner, B. Effect of alkyl chain length in protic ionic liquids: an AIMD perspective. *Molecular Physics* **2017**, *115*, 1582–1589.

## Anhang F Quellenverzeichnis

- [235] K. Takada, Progress and prospective of solid-state lithium batteries, *Acta Mater.* **61(3)**, 759-770 (2013).
- [236] A. Patil, V. Patil, D. W. Shin, J.-W. Choi, D.-S. Paik, S.-J. Yoon, Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries, *Mater. Res. Bull.* **43(8-9)**, 1913-1942 (2008).
- [237] A. Sakuda, A. Hayashi, M. Tatsumisago, Interfacial Observation between LiCoO<sub>2</sub> Electrode and Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> Solid Electrolytes of All-Solid-State Lithium Secondary Batteries Using Transmission Electron Microscopy, *Chem. Mater.* **22(3)**, 949-956 (2010).
- [238] A. Brazier, L. Dupont, L. Dantras-Laffont, N. Kuwata, J. Kawamura, J.-M. Tarascon, First Cross-Section Observation of an All Solid-State Lithium-Ion "Nanobattery" by Transmission Electron Microscopy, *Chem. Mater.* **20(6)**, 2352-2359 (2008).
- [239] M. Gockeln, J. Gkenneberg, M. Busse, S. Pokhrel, L. Mädler, R. Kun, Flame aerosol despoited Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> layers for flexible, thin film all-solid-state Li-ion batteries, *Nano Energy* **49**, 464-573 (2018).
- [240] P. Schichtel, M. Geiß, T. Leichtweiß, J. Sann, D. A. Weber, J. Janek, On the impedance and phase transition of thinfilm all-solid-statebatteries based on the Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> system, *J. Power Sources* **360**, 593-604 (2017).
- [241] M. Gockeln, T. Ruiter, A. P. Saura, V. Baric, J. Glenneberg, M. Busse, S. Pokhrel, R. Kun, L. Mädler, Enhancing the Utilization of Porous Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Layers for Thin-Film Lithium-Ion Batteries, *ACS Appl. Energy Mater.* **3(10)**, 9667-9675 (2020).
- [242] Y. Iriyama, T. Kako, C. Yada, T. Abe, Z. Ogumi, Charge transfer reaction at the lithium phosphorus oxynitride glass electrolyte/lithium cobalt oxide thin film interface, *Solid State Ion.* **176(31-34)**, 2371-2376 (2005).
- [243] G. Kresse, J. Hafner, Ab initio molecular dynamics for liquid metals, *Phys. Rev. B* **47(1)**, 558-561 (1993).
- [244] G. Kresse, J. Hafner, Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium, *Phys. Rev. B* **49(20)**, 14251-14269 (1994).
- [245] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Comput. Mat. Sci.* **6(1)**, 15-50 (1996).
- [246] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B* **54(16)**, 11169-11186 (1996).
- [247] D. S. Sholl, J. A. Steckel, *Density Functional Theory: A Practical Introduction*, Wiley, Hoboken, **2009**.
- [248] B. J. Morgan, J. Carrasco, G. Teobaldi, Variation in surface energy and reduction drive of a metal oxide lithium-ion anode with stoichiometry: a DFT study of lithium titanate spinel surfaces, *J. Mater. Chem. A* **4(43)**, 17180-17192 (2016).
- [249] M. Kitta, T. Akita, Y. Maeda, M. Kohyama, Study of Surface Reaction of Spinel Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> during the First Lithium Insertion and Extraction Processes Using Atomic Force Microscopy and Analytical Transmission Electron Microscopy, *Langmuir* **28(33)**, 12384-12392 (2012).



- [250] M. Kitta, T. Akita, Y. Maeda, M. Kohyama, Preparation of a spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (111) surface from a rutile  $\text{TiO}_2$  single crystal, *Appl. Surf. Sci.* **258**(7), 3147-3151 (2012).
- [251] M. Kick, C. Scheurer, H. Oberhofer, Formation and stability of small polarons at the lithium-terminated  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO) (111) surface, *J. Chem. Phys.* **153**(14), 144701 (2020).
- [252] M. Kitta, T. Matsuda, Y. Maeda, T. Akita, S. Tanaka, Y. Kido, M. Kohyama, Atomistic structure of a spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (111) surface elucidated by scanning tunneling microscopy and medium energy ion scattering spectrometry, *Surf. Sci.* **619**, 5-9 (2014).
- [253] Moritz René Schäfer, *Eine Quantenchemische Studie der Lithium-LiPON Grenzfläche*, Bachelorthesis (unveröffentlicht), Justus-Liebig-Universität, Giessen, **2019**.
- [254] P. Virtane *et al.*, SciPy 1.0: fundamental algorithms for scientific computing in Python, *Nat. Methods* **17**, 261-272 (2020).
- [255] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, The Cambridge Structural Database, *Acta Cryst. B* **72**(2), 171-179 (2016).
- [256] A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard III, W. M. Skiff, UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations, *J. Am. Chem. Soc.* **114**(25), 10024-10035 (1992).
- [257] Jan-Matthis Waack, *Theoretische Untersuchung der Struktur von Lithium Schwefel Oxynitrid*, Masterthesis (unveröffentlicht), Justus-Liebig-Universität, Giessen, **2019**.
- [258] MOPAC2016, J. J. P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, Colorado, USA, <http://OpenMOPAC.net> (**2016**).
- [259] J. J. P. Stewart, Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters, *J. Mol. Modeling* **19**(1), 1-32 (2013).
- [260] P. V. Bushlanov, V. A. Blatov, A. R. Oganov, Topology-based crystal structure generator, *Comput. Phys. Commun.* **236**, 1-7 (2016).
- [261] Dr. Fabian Michel, persönliche und unveröffentlichte Kommunikation (2018).
- [262] A. O. Lyakhov, A. R. Oganov, M. Valle, How to predict very large and complex crystal structures, *Comput. Phys. Commun.* **181**(9), 1623-1632 (2010).
- [263] S. Mitra, R. Chattopadhyay, M. Pal, G. P. Das, S. K. Bhadra, First principles study of Ag absorption mechanism in amorphous large silica clusters, *Phys. E: Low-Dimens. Syst. Nanostructures* **112**, 26-35 (2019).
- [264] S. Nahas, A. Gaur, S. Bhowmick, First principles prediction of amorphous phases using evolutionary algorithms, *J. Chem. Phys.* **145**(1), 014106.
- [265] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 8. Auflage, De Gruyter, Berlin, New York, **2011**.
- [266] L. Li, X. Xue, S. Liu, H. Zhou, Thermally activated ionic conduction and local structure in solid LiPON thin films, *Ionics* **23**(6), 1451-1459 (2017).