



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**RODOLPHO MOUTA MONTE PRADO**

**MODELAGEM DE ANTI-PEROVSKITAS DE LÍTIO SUPERIÔNICAS**

São Luís – MA

2013

**RODOLPHO MOUTA MONTE PRADO**

**MODELAGEM DE ANTI-PEROVSKITAS DE LÍTIU SUPERIÔNICAS**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Maranhão como um dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Física.

**Orientador:** Prof. Dr. Carlos William de Araújo Paschoal.

**Co-orientador:** Prof. Dr. Eduardo Moraes Diniz.

São Luís – MA

2013

**Prado, Rodolpho Mouta Monte.**

MODELAGEM DE ANTIPEROVSKITAS DE LÍTIO SUPERIÔNICAS – São Luís, 2013.

71 f.

Impresso por computador (fotocópia).

Orientador: **Carlos William de Araújo Paschoal.**

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-Graduação em Física, 2013.

1. Baterias de íon de lítio. 2. Antiperovskitas. 3. Condutividade iônica. 4. Simulação computacional. I. Título.

535.375.5

CDU

**RODOLPHO MOUTA MONTE PRADO****MODELAGEM DE ANTI-PEROVSKITAS DE LÍTIU SUPERIÔNICAS**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Maranhão como um dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Física.

Aprovada em \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

**Banca Examinadora**

---

Prof. Dr. Eduardo Moraes Diniz (Co-orientador)

Departamento de Física - UFMA

---

Prof. Dr. Éder Nascimento Silva

Departamento de Física – UFMA

---

Prof. Dr. Rodrigo Barbosa Capaz

Instituto de Física - UFRJ

---

Prof. Dr. Edson Firmino Viana de Carvalho

Departamento de Física - UFMA

## *Dedicatória*

A todos que contribuíram para meu crescimento pessoal e profissional.

## *Agradecimentos*

Agradeço a todos que contribuíram direta ou indiretamente para o meu crescimento pessoal e/ou profissional e às agências de fomento à pesquisa que me deram o apoio financeiro - FAPEMA, CNPq e CAPES.

## *Resumo*

Neste trabalho empregamos simulações atomísticas estáticas para investigar os defeitos pontuais em anti-perovskitas de  $Li_3OCl$  em função da temperatura. Para tanto assumimos um modelo de potencial interiônico de Buckingham para as interações entre os íons e o modelo de casca esférica para tratar as polarizações dos íons, com exceção do lítio que foi descrito pelo modelo de íon rígido. Os defeitos foram calculados seguindo a metodologia de Mott-Littleton. Os principais defeitos intrínsecos investigados foram os defeitos de Schottky, pseudo-Schottky de  $LiCl$  e  $Li_2O$ , e Frenkel. Os resultados mostram que o defeito mais provável é o de pseudo-Schottky de  $LiCl$ , cuja entalpia de formação é de cerca de  $0,98\text{ eV}$  a 300 K. A concentração de vacâncias de lítio calculada assumiu valores inferiores a  $10^{-7}$ , indicando que a maioria das vacâncias deve ser gerada por impurezas aliovalentes extrínsecas. A energia de migração de vacâncias de lítio calculada concorda com as medidas experimentais ( $0,26\text{ eV}$ ) e mostra que este é o principal mecanismo de condução iônica neste material, ocorrendo ao longo dos vértices dos octaedros de  $OLi_6$ .

## *Abstract*

In this work we investigated the temperature dependence of point defects in  $Li_3OCl$  anti-perovskites using static atomistic simulations. The interionic interactions were modeled by pairwise Buckingham-type pairwise potentials, while the shell model was employed to describe the ions, except the lithium ions that was assumed as a spherical rigid ion. The defects were calculated according to the Mott-Littleton approach for several temperatures between 0 and 600 K. The main intrinsic defects investigated were Schottky,  $LiCl$  and  $Li_2O$  pseudo-Schottky and Frenkel defects. Results show the most likely defect is the  $LiCl$  pseudo-Schottky one, which formation enthalpy is about  $0,98 eV$  at 300 K. The calculated lithium vacancies concentration did not reach values above  $10^{-7}$ , indicating that most of vacancies might be generated by aliovalent extrinsic impurities. The calculated vacancy migration energy agrees very well with that obtained experimentally ( $0,26 eV$ ) and it shows that the main ionic conductivity mechanism in  $Li_3OCl$  is due to the lithium vacancies, occurring along the  $OLi_6$  octahedron vertices.

## *Sumário*

Lista de Figuras.....	10
Lista de Tabelas.....	12
1 Introdução.....	13
2 Defeitos pontuais.....	19
3 Modelagem.....	23
3.1 Modelo iônico.....	23
3.2 Potenciais de interação interiônicos.....	24
3.2.1 Interação de Pauli.....	25
3.2.2 Interação de Van der Waals - London.....	26
3.2.3 Interação de Coulomb.....	27
3.2.4 Potencial de Buckingham.....	29
3.3 Obtenção dos parâmetros.....	30
3.4 Método de Mott-Littleton.....	30
3.5 Incorporação da temperatura.....	32
3.6 Minimização da energia (otimização da rede).....	33
4 Resultados.....	34
4.1 Estrutura cristalina e posições intersticiais.....	34
4.2 Potenciais de curto alcance.....	35
4.3 Cálculo de defeitos intrínsecos básicos e compostos.....	36
4.3.1 Influência da temperatura sobre a formação dos defeitos.....	40
4.3.2 Energias de formação da rede e estabilidade termodinâmica.....	43
4.3.3 Defeitos básicos.....	49
4.3.4 Defeitos Compostos.....	54
4.4 Concentração de vacâncias.....	58
4.5 Cálculo de migração de vacâncias de lítio.....	60
5 Conclusões e Perspectivas.....	67
Referências.....	69

## Lista de Figuras

FIGURA 1. PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DE UMA BATERIA DE ÍON DE LÍCIO (CARREGANDO). [3] .....	14
FIGURA 2. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO CRISTAL COM UMA VACÂNCIA.....	19
FIGURA 3. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO CRISTAL DE UM DOS PROCESSOS DE FORMAÇÃO DE VACÂNCIAS. AS SETAS INDICAM OS SALTOS, ONDE A SETA SUPERIOR REPRESENTA O PRIMEIRO SALTO REALIZADO E A INFERIOR, O ÚLTIMO. ....	20
FIGURA 4. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO CRISTAL COM UM INTERSTÍCIO INTRÍNSECO (ESQUERDA) E EXTRÍNSECO (DIREITA).....	21
FIGURA 5. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO CRISTAL COM UMA IMPUREZA SUBSTITUCIONAL INTRÍNSECA (ESQUERDA) E EXTRÍNSECA (DIREITA). ....	21
FIGURA 6. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO CRISTAL COM UM DEFEITO DE (A) SCHOTTKY E (B) FRENKEL.....	22
FIGURA 7. REPRESENTAÇÃO DO MODELO DE CASCA E NÚCLEO PARA UM ÍON (A) NÃO POLARIZADO E PARA UM (B) POLARIZADO. AS ESFERAS INTERNAS REPRESENTAM NÚCLEOS, ENQUANTO AS EXTERNAS REPRESENTAM AS CASCAS. A MARCA CENTRAL EM (B) INDICA A POSIÇÃO DA CASCA. ....	24
FIGURA 8. ESBOÇO DAS INTERAÇÕES ENTRE DOIS ÍONS DESCRITOS PELO MODELO DE CASCA E NÚCLEO.....	24
FIGURA 9. ESBOÇO DAS DISTRIBUIÇÕES ELETRÔNICAS DE DOIS ÁTOMOS (A) SEM SUPERPOSIÇÃO E (B) COM SUPERPOSIÇÃO. ....	25
FIGURA 10. CORTE TRANSVERSAL DE UMA CASCA ESFÉRICA DE RAIO $r$ CENTRADA NO ÍON DE REFERÊNCIA $A$ E CONTENDO ÍONS DO TIPO $B$ . .....	27
FIGURA 11. DISTRIBUIÇÃO DE CARGAS PARA CADA UMA DAS DUAS PARTES EM QUE O POTENCIAL É SEPARADO. A GAUSSIANA TRACEJADA NÃO É LEVADA EM CONTA NO POTENCIAL. OS TRAÇOS VERTICAIS REPRESENTAM AS CARGAS PONTUAIS. ....	29
FIGURA 12. REPRESENTAÇÃO DAS DUAS REGIÕES. A ESFERA INTERNA REPRESENTA UM DEFEITO, A INTERMEDIÁRIA REPRESENTA O CONTORNO DA REGIÃO 1, A ESFERA MAIS EXTERNA, A REGIÃO 2A, ENQUANTO A REGIÃO 2B TENDE AO INFINITO. ....	31
FIGURA 13. CÉLULA UNITÁRIA DE UMA ESTRUTURA PEROVSKITA SIMPLES. AS ESFERAS CIANAS INDICAM O CÁTION A, A ESFERA VERMELHA INDICA O CÁTION B E AS ESFERAS AZUIS INDICAM OS ÂNIONS X. NA ESTRUTURA ANTI-PEROVSKITA A ESFERA VERMELHA INDICA O OXIGÊNIO, ENQUANTO AS ESFERAS AZUIS INDICAM OS CÁTIONS DE LÍCIO E AS ESFERAS CIANAS REPRESENTAM OS ÂNIONS DE CLORO. .....	34
FIGURA 14. CÉLULA UNITÁRIA DO $Li_3OCl$ . AS ESFERAS EM CINZA MOSTRAM TODAS AS POSIÇÕES EQUIVALENTES POR SIMETRIA À POSIÇÃO $0,0,12$ , CUJO SÍTIO DE WYCKOFF É O 3D. ....	38
FIGURA 15. CÉLULA UNITÁRIA DO $Li_3OCl$ . AS ESFERAS EM CINZA MOSTRAM TODAS AS POSIÇÕES EQUIVALENTES POR SIMETRIA À POSIÇÃO $14,14,14$ , CUJO SÍTIO DE WYCKOFF É O 8G. ....	38
FIGURA 16. CÉLULA UNITÁRIA DO $Li_3OCl$ . AS ESFERAS EM CINZA MOSTRAM TODAS AS POSIÇÕES EQUIVALENTES POR SIMETRIA À POSIÇÃO $12,14,0$ , CUJO SÍTIO DE WYCKOFF É O 12H. ....	39
FIGURA 17. CÉLULA UNITÁRIA DO $Li_3OCl$ . AS ESFERAS EM CINZA MOSTRAM TODAS AS POSIÇÕES EQUIVALENTES POR SIMETRIA À POSIÇÃO $13,13,0$ , CUJO SÍTIO DE WYCKOFF É O 12I. ....	39
FIGURA 18. CÉLULA UNITÁRIA DO $Li_3OCl$ . AS ESFERAS EM CINZA MOSTRAM TODAS AS POSIÇÕES EQUIVALENTES POR SIMETRIA A $14,14,12$ , CUJO SÍTIO DE WYCKOFF É O 12J. ....	40
FIGURA 19. DEPENDÊNCIA COM A TEMPERATURA DA ENERGIA DE GIBBS DOS CRISTAIS $Li_2O$ , $LiCl$ E $Li_3OCl$ .....	43
FIGURA 20. DEPENDÊNCIA COM A TEMPERATURA DA ENTALPIA DOS CRISTAIS $Li_2O$ , $LiCl$ E $Li_3OCl$ . ....	44
FIGURA 21. DEPENDÊNCIA COM A TEMPERATURA DA ENTROPIA DOS CRISTAIS $Li_2O$ , $LiCl$ E $Li_3OCl$ . ....	45

FIGURA 22. DEPENDÊNCIA COM A TEMPERATURA DO CALOR ESPECÍFICO A PRESSÃO CONSTANTE DOS CRISTAIS <i>Li2O</i> , <i>LiCl</i> E <i>Li3OCl</i> .	46
FIGURA 23. DEPENDÊNCIA COM A TEMPERATURA DA ENERGIA DE GIBBS DA REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DO <i>Li3OCl</i> .	47
FIGURA 24. DEPENDÊNCIA COM A TEMPERATURA DA ENERGIA DE GIBBS DE FORMAÇÃO DE UMA VACÂNCIA DE OXIGÊNIO, DE LÍCIO E DE CLORO.	49
FIGURA 25. DEPENDÊNCIA COM A TEMPERATURA DA ENTALPIA DE FORMAÇÃO DE UMA VACÂNCIA DE OXIGÊNIO, DE LÍCIO E DE CLORO.	50
FIGURA 26. DEPENDÊNCIA COM A TEMPERATURA DA ENTROPIA DE FORMAÇÃO DE UMA VACÂNCIA DE OXIGÊNIO, DE LÍCIO E DE CLORO.	51
FIGURA 27. DEPENDÊNCIA COM A TEMPERATURA DA ENERGIA DE GIBBS DE FORMAÇÃO DE UM INTERSTÍCIO DE LÍCIO NAS QUATRO POSIÇÕES INVESTIGADAS.	52
FIGURA 28. DEPENDÊNCIA COM A TEMPERATURA DA ENTALPIA DE FORMAÇÃO DE UM INTERSTÍCIO DE LÍCIO NAS QUATRO POSIÇÕES INVESTIGADAS.	52
FIGURA 29. DEPENDÊNCIA COM A TEMPERATURA DA ENTROPIA DE FORMAÇÃO DE UM INTERSTÍCIO DE LÍCIO NAS QUATRO POSIÇÕES INVESTIGADAS.	52
FIGURA 30. DEPENDÊNCIA COM A TEMPERATURA DA ENERGIA DE GIBBS DE FORMAÇÃO DOS DEFEITOS DE PSEUDO-SCHOTTKY DE <i>Li2O</i> , PSEUDO-SCHOTTKY DE <i>LiCl</i> E SCHOTTKY.	55
FIGURA 31. DEPENDÊNCIA COM A TEMPERATURA DA ENTALPIA DE FORMAÇÃO DOS DEFEITOS DE PSEUDO-SCHOTTKY DE <i>Li2O</i> , PSEUDO-SCHOTTKY DE <i>LiCl</i> E SCHOTTKY.	55
FIGURA 32. DEPENDÊNCIA COM A TEMPERATURA DA ENTROPIA DE FORMAÇÃO DOS DEFEITOS DE PSEUDO-SCHOTTKY DE <i>Li2O</i> , PSEUDO-SCHOTTKY DE <i>LiCl</i> E SCHOTTKY.	55
FIGURA 33. DEPENDÊNCIA COM A TEMPERATURA DA ENERGIA DE GIBBS DE FORMAÇÃO DE UM DEFEITO DE FRENKEL PARA AS QUATRO POSIÇÕES INVESTIGADAS DE INTERSTÍCIOS.	56
FIGURA 34. DEPENDÊNCIA COM A TEMPERATURA DA ENTALPIA DE FORMAÇÃO DE UM DEFEITO DE FRENKEL PARA AS QUATRO POSIÇÕES INVESTIGADAS DE INTERSTÍCIOS.	56
FIGURA 35. DEPENDÊNCIA COM A TEMPERATURA DA ENTROPIA DE FORMAÇÃO DE UM DEFEITO DE FRENKEL PARA AS QUATRO POSIÇÕES INVESTIGADAS DE INTERSTÍCIOS.	56
FIGURA 36. CONCENTRAÇÃO DE VACÂNCIAS DE LÍCIO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.	59
FIGURA 37. AS DUAS ROTAS POSSÍVEIS DE MIGRAÇÃO DE UMA VACÂNCIA DE LÍCIO, UMA CURTA ( <i>SHORT</i> ) E OUTRA LONGA ( <i>LONG</i> ). A MIGRAÇÃO DA VACÂNCIA É EQUIVALENTE À MIGRAÇÃO DE ÍONS DE LÍCIO ADJACENTES PARA A POSIÇÃO DA VACÂNCIA.	60
FIGURA 38. BARREIRA DE MIGRAÇÃO ATRAVÉS DA ROTA MAIS CURTA PARA SEIS VALORES DE TEMPERATURA. AS FIGURAS NA PARTE SUPERIOR FORAM OBTIDAS A PARTIR DAS SIMULAÇÕES E RETRATAM A CONFIGURAÇÃO DA REDE A 300 K EM TRÊS SITUAÇÕES: INICIAL, PONTO DE SELA E FINAL.	62
FIGURA 39. VARREDURA DA ENERGIA DE GIBBS AO LONGO DO RETÂNGULO AMARELO (PERPENDICULAR À ARESTA DO OCTAEDRO) PARA TRÊS TEMPERATURAS.	64
FIGURA 40. ENERGIA DE GIBBS DA BARREIRA DE MIGRAÇÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.	65
FIGURA 41. ENTALPIA DA BARREIRA DE MIGRAÇÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.	65

## *Lista de Tabelas*

TABELA I. PARÂMETROS ADOTADOS PARA OS POTENCIAIS DE BUCKINGHAM.....	36
TABELA II. PARÂMETROS ADOTADOS PARA O MODELO DE CASCA.....	36
TABELA III. COMPARAÇÃO ENTRE OS OBSERVÁVEIS EXPERIMENTAIS E CALCULADOS.....	36
TABELA IV. PARÂMETROS DE AJUSTE PARA A ENERGIA DE GIBBS DE REDE DOS COMPOSTOS ESTUDADOS E PARA A REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO. ....	48
TABELA V. PARÂMETROS DE AJUSTE PARA A ENERGIA DE GIBBS DE FORMAÇÃO DAS VACÂNCIAS INVESTIGADAS. ....	53
TABELA VI. PARÂMETROS DE AJUSTE PARA A ENERGIA DE GIBBS DE FORMAÇÃO DE INTERSTÍCIOS NAS QUATRO POSIÇÕES INVESTIGADAS. ....	53
TABELA VII. PARÂMETROS DE AJUSTE PARA A ENERGIA DE GIBBS DE FORMAÇÃO DOS DEFEITOS DE PSEUDO-SCHOTTKY E SCHOTTKY.....	57
TABELA VIII. PARÂMETROS DE AJUSTE PARA A ENERGIA DE GIBBS DE FORMAÇÃO DE UM DEFEITO DE FRENKEL CUJO INTERSTÍCIO SE ENCONTRA EM UMA DAS QUATRO POSIÇÕES INVESTIGADAS.....	58

# 1 Introdução

Além de poluir o ar de cidades grandes e modernas, sabe-se agora que há grandes chances de que as emissões de gases oriundas da queima de combustíveis fósseis e biomassa sejam responsáveis pelo aquecimento global. Além disso, sabe-se que há um limite para as reservas de petróleo e/ou gás. Conseqüentemente, as buscas por fontes alternativas de energia são incessantes [1]. Um obstáculo crítico para o sucesso de muitas tecnologias de energia limpa é o armazenamento de energia, feito principalmente por baterias. Apesar de as baterias atualmente existentes serem relativamente satisfatórias para eletrônicos portáteis, como telefones celulares e *laptops*, o desempenho delas está longe de ser satisfatório para o uso automotivo [2], sendo necessárias baterias secundárias (isto é, recarregáveis) que preencham alguns requisitos como: baixo custo; alta capacidade e alta taxa de carga/descarga; funcionar em uma larga janela tanto de voltagem quanto de corrente; operar de forma estável em um amplo intervalo de temperatura (de -100 °C até 300 °C); alta energia específica; baixa toxicidade; e auto-descarga mínima [1][3]. Além do uso em dispositivos eletrônicos e em automóveis, baterias também podem ser empregadas no armazenamento de energia para fontes intermitentes de energia, como eólica e solar. [1]

Atualmente, baterias recarregáveis de íon de lítio (LIB) são as que armazenam a maior quantidade de energia<sup>1</sup> por unidade de volume (densidade de energia)<sup>2</sup> ou de massa (energia específica) a um custo razoável. Enquanto a primeira característica é mais relevante para o emprego em dispositivos eletrônicos portáteis, a segunda é fundamental para um uso eficiente em automóveis. Na busca pelo aumento da energia específica, para aumentar a voltagem de operação ou redução da massa das baterias, novos eletrólitos estão sendo investigados, e devem mostrar, além do que já foi citado [1]: alta condutividade para íons de lítio ( $\sigma_{Li} > 10^{-4} S/cm$ ) e baixa condutividade eletrônica ( $\sigma_e < 10^{-10} S/cm$ ); causar pouca corrosão aos eletrodos; ser seguros, de preferência não inflamáveis e não explosivos quando curto-circuitados; possuir número de transferência  $\sigma_{Li}/\sigma_{total} \approx 1$ , onde  $\sigma_{total}$  inclui a condutividade de lítio, a eletrônica e dos demais íons.

A Figura 1 esboça o funcionamento básico de uma LIB. Uma LIB funciona como dispositivo de armazenamento de energia ao converter energia elétrica em eletroquímica. Nas LIB comercializadas atualmente, cátodo e ânodo consistem em materiais laminares, nos quais o lítio pode

---

<sup>1</sup> A energia potencial armazenada é proporcional ao número de portadores de carga no eletrólito – neste caso, íons de lítio.

<sup>2</sup> A densidade de energia e a energia específica armazenadas são maiores devido à pequena massa e ao pequeno volume dos portadores de carga – íons de lítio, o que reflete em uma redução de massa e volume do eletrólito.

ser intercalado. No ânodo, geralmente se usa grafite, enquanto óxidos de metais de transição (como  $LiCoO_2$ ) costumam ser usados nos cátodos.

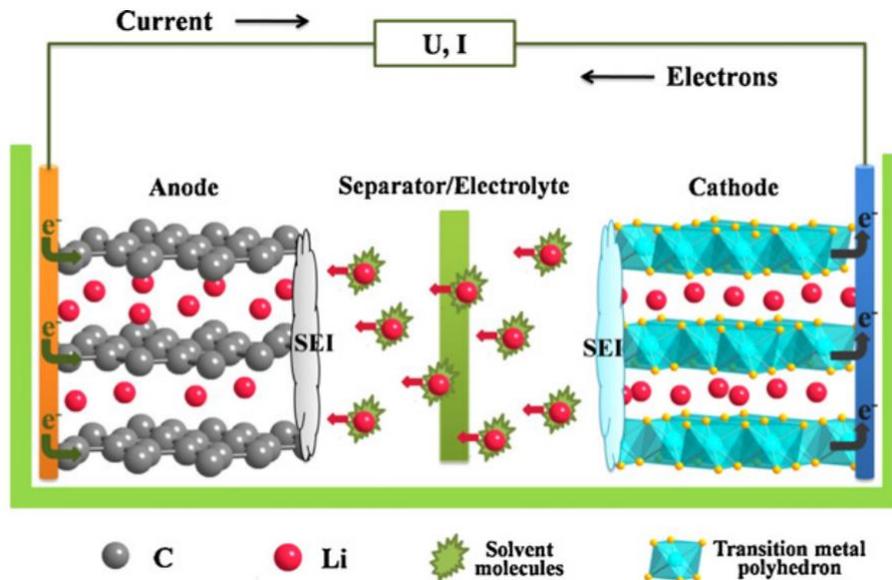


Figura 1. Princípio de funcionamento de uma bateria de íon de lítio (carregando). [4]

Na LIB, durante o processo de carga, íons de lítio são extraídos do cátodo, são solvatados pelo eletrólito não aquoso e migram através deste até serem intercalados entre as camadas do ânodo (não mais na forma de íons). Enquanto isso, elétrons também se movem do cátodo para o ânodo através dos coletores de corrente externos, formando um circuito elétrico. Como o potencial químico de lítio é muito maior no ânodo do que no cátodo, a energia elétrica é armazenada na forma de energia eletroquímica. Durante a descarga, o processo é revertido e a energia eletroquímica é liberada na forma de energia elétrica [4]. O cátodo e o ânodo são separados por uma membrana micro-porosa, chamada separador, que previne a aproximação entre os dois eletrodos, mas permite o eletrólito penetrar.

Atualmente, os eletrólitos que compõem as baterias de íon de lítio que são produzidas em massa para uso em *laptops*, filmadoras e celulares empregam soluções líquidas de sais de lítio, como  $LiPF_6$ ,  $LiBF_4$  ou  $LiClO_4$ , em um solvente orgânico, como carbonato de etileno, carbonato de dimetil, carbonato de dietil e carbonato de propileno. [5] Contudo, solventes baseados em carbonatos são altamente inflamáveis, com pontos de fulgor<sup>3</sup> abaixo de 30 °C, acarretando uma série de implicações concernentes à embalagem, ao custo, à segurança e ao tamanho dessas baterias.

<sup>3</sup> Chamamos de ponto de fulgor a menor temperatura necessária para que vapor seja liberado de um combustível em quantidade suficiente para formar uma mistura inflamável.

Assim, devido às peculiaridades químicas dos eletrólitos líquidos, exige-se que as células da bateria sejam embaladas em invólucros de metal rígidos e hermeticamente selados, o que aumenta a massa e o volume da embalagem, reduzindo a densidade de energia prática, e onera as atuais baterias. Além disso, quando há superaquecimento, ocorre um drástico aumento da pressão interna da célula, de forma que as células são projetadas para ter aberturas de segurança que exalam automaticamente em tais condições. Isto pode levar a explosões ou combustão, no caso de mau funcionamento ou exposição ao calor.

Portanto, a segurança é um problema real em baterias que usam eletrólitos líquidos. Outra razão que torna indesejável o uso de eletrólitos líquidos é o impedimento de usar lítio metálico como ânodo, embora este eletrodo seja o que possui a maior energia específica de todos os materiais utilizados como ânodos. Isso se dá em virtude da alta reatividade entre o lítio metálico e eletrólito, levando ao crescimento de dendritos<sup>4</sup> durante o processo de carga. Por sua vez, isso limita o uso a aproximadamente à metade dos ciclos possíveis, pois o lítio é retirado do ânodo, reduzindo a capacidade de carga. Além disso, o lítio dendrítico formado tende a furar o separador, causando curtos-circuitos internos, aumento da temperatura interna acima do ponto de fusão do lítio (181 °C) e subsequente explosão da célula. [5]–[8]

Conseqüentemente, buscam-se soluções em eletrólitos sólidos. Há basicamente três potenciais candidatos a eletrólitos sólidos: polímeros orgânicos, vidros inorgânicos e compostos cristalinos inorgânicos [9]. Todos superam os eletrólitos líquidos em termos de segurança, além de serem capazes de suportar curtos-circuitos sem danos permanentes, pressão sem curto-circuitar e perfurações sem grandes danos, evitando explosões e combustão [8]. A aplicabilidade de cada um desses eletrólitos sólidos deve-se a suas propriedades mecânicas: enquanto compostos cristalinos e vítreos os tornam mais adequados para projetos de baterias rígidas, devido a seu alto módulo de Young, polímeros são ideais para projetos de baterias flexíveis. Polímeros possuem a vantagem de ser geralmente mais fáceis de processar, o que reduz os custos de produção. Por outro lado, compostos cristalinos são mais adequados para ambientes de altas temperaturas ou agressivos de outras formas. Contudo, eletrólitos sólidos em geral possuem a desvantagem de serem maus condutores de íons de lítio na faixa de temperaturas de aplicação prática, comparado aos eletrólitos líquidos, dificultando seu uso comercial. [10]

Entretanto, em alguns compostos cristalinos a condução de íons de lítio é razoavelmente alta mesmo a temperaturas reativamente baixas, de forma que diversos deles têm sido investigados visando à aplicação em baterias de íon de lítio. Entre eles, podemos citar sulfatos,

---

<sup>4</sup> Cristais de lítio em forma de agulha.

fosfatos e óxidos, como  $Li_{3,25}Ge_{0,25}P_{0,75}S_4$ ,  $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$  e  $(La,Li)TiO_3$ , todos com condutividade iônica da ordem de  $10^{-3} S/cm$  à temperatura ambiente. A 500 K, o primeiro atinge uma condutividade da ordem de  $10^{-1} S/cm$ , enquanto a condutividade dos outros dois é da ordem de  $10^{-2} S/cm$  [10].

Particularmente, no caso das anti-perovskitas de lítio, em 2012, Y. Zhao e L. Daemen [3], motivados pela condutividade superiônica a altas temperaturas das perovskitas  $(K,Na)MgF_3$ , investigaram uma nova família de anti-perovskitas “invertidas eletronicamente”:  $(Cl,Br)OLi_3$ , as quais são ricas em lítio, com massa percentual de 29% de lítio. Eles mostraram que suas estruturas cristalinas apresentam pequenas distorções tetragonais ou ortorrômbicas em relação à estrutura cúbica ideal, obtendo parâmetros de rede correspondente à estrutura pseudo-cúbica dos cristais de  $Li_3OCl$  e  $Li_3OBr$  de 3,91 e 4,02 Å, respectivamente. Determinaram que os pontos de fusão dos cristais de  $Li_3OCl$  e  $Li_3OBr$  são de 282 °C (555 K) e 280 °C (553 K), respectivamente, enquanto o do  $Li_3OCl_{0,5}Br_{0,5}$  é 270 °C (543 K).

Y. Zhao e L. Daemen também realizaram medidas de impedância, mostrando que, à temperatura ambiente, a condutividade iônica assume os valores  $0,85 \cdot 10^{-3} S/cm$  e  $1,94 \cdot 10^{-3} S/cm$  para  $Li_3OCl$  e  $Li_3OCl_{0,5}Br_{0,5}$ , respectivamente. Contudo, a 250 °C (523 K), estes valores sobem para a ordem de  $10^{-2} S/cm$  e  $10^{-1} S/cm$ , respectivamente, com a condutividade do  $Li_3OCl_{0,5}Br_{0,5}$  chegando a  $1 S/cm$  em 266 °C (539 K). Os compostos apresentaram baixas energias de ativação de 0,26 eV para o  $Li_3OCl$  e 0,18 eV para o  $Li_3OCl_{0,5}Br_{0,5}$ . Demonstraram, portanto, que esta família de perovskitas apresenta valores para a condutividade iônica comparável aos dos compostos investigados hoje em dia, o que torna tais anti-perovskitas boas candidatas à utilização como eletrólitos sólidos para baterias de íon de lítio. Os autores levantaram a possibilidade de as amostras terem sido acidentalmente dopadas com íons de  $Al^{3+}$  durante o processo de síntese, no qual as amostras derretidas (e altamente corrosivas) foram depositadas e espalhadas em uma folha plana de alumínio a fim de obter amostras em forma de disco. Discutiu ainda a possibilidade de as amostras serem ligeiramente não estequiométricas, devido à volatilidade do  $Cl^-$  e do  $Br^-$ , o que reduziria proporcionalmente a concentração de  $Li^+$  nas amostras, por compensação de carga.

Ainda em 2012, Olaf Reckeweg *et al.* [11] também obtiveram a anti-perovskita  $Li_3OCl$  durante tentativas de sintetizar a perovskita  $Li_5OCl_3$  ( $[OLi_4]LiCl_3$ ) a partir de  $Li_2O$  e  $LiCl$ , porém cúbica com parâmetro de rede da célula cúbica para o grupo espacial  $Pm\bar{3}m$  de 3,9070(4) Å. Os autores relatam também uma condutividade da ordem de  $10^1 S/cm$  a 170 °C (443 K) e sugeriram que a condutividade pode ser aumentada por meio da dopagem de  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  ou  $Mn^{2+}$ .

No começo de 2013, Yi Zhang *et al.* [12] estudaram a estabilidade de anti-perovskitas ricas em lítio e os mecanismos de transporte do íon de lítio nesses materiais por meio de cálculos de primeiros princípios (DFT) e dinâmica molecular. Os autores chegaram à conclusão que as anti-perovskitas  $Li_3OCl$ ,  $Li_3OBr$  e  $Li_3OCl_{0,5}Br_{0,5}$  são metaestáveis com relação à decomposição, exibindo, porém, excelente estabilidade eletroquímica<sup>5</sup>. Os cálculos de dinâmica molecular mostraram que anti-perovskitas com estrutura perfeita não são boas condutoras de  $Li^+$ , sugerindo que a condutividade deve ser sintonizada pela concentração de vacâncias de lítio e por desordem estrutural. Eles obtiveram entalpias de migração de  $0,303\text{ eV}$  e  $0,311\text{ eV}$  para  $Li_3OCl$  e  $Li_3OBr$ , respectivamente. Esses valores são cerca de 15 % maiores que os valores experimentais. Já para duas configurações do composto  $Li_3OCl_{0,5}Br_{0,5}$ , os valores obtidos foram  $0,288\text{ eV}$  e  $0,332\text{ eV}$ , os quais são 60 e 85 % superiores aos experimentais. Além disso, os resultados experimentais mostram que o  $Li_3OCl_{0,5}Br_{0,5}$  possui energia de ativação menor que os compostos puros. Essas discrepâncias podem estar associadas ao fato dos autores terem usado altas temperaturas, entre 700 e 2000 K para acelerar o processo de condução, enquanto a temperatura de fusão dessas amostras é da ordem de 600 K.

Também foram realizados cálculos de migração de vacâncias por simulações estáticas usando DFT através de duas rotas. Para a primeira rota (mais curta), os valores obtidos para  $Li_3OCl$  e  $Li_3OBr$  foram, respectivamente,  $0,367\text{ eV}$  e  $0,405\text{ eV}$ , os quais são cerca de 40 % acima dos valores experimentais. Para a segunda, os valores obtidos para  $Li_3OCl$  e  $Li_3OBr$  foram, respectivamente,  $1,201\text{ eV}$  e  $1,778\text{ eV}$ . Entretanto, como os cálculos de migração de vacâncias foram feitas em supercélulas de 40 átomos, replicadas periodicamente, os resultados podem ser diferentes daqueles obtidos ao calcular a migração de uma única vacância no cristal.

Simulações clássicas apresentam algumas vantagens para tratar esse tipo de problema, como: cálculos de dinâmica molecular podem ser realizados em escalas de tempo consideravelmente maiores, devido ao menor custo computacional, o que dispensa a necessidade de usar temperaturas demasiadamente elevadas; cálculos de migração de vacâncias individuais podem ser realizadas, usando o método de Mott-Littleton, [12,13] em vez de supercélula; os cálculos podem ser realizados em várias temperaturas.

Assim, neste trabalho empregamos simulações atomísticas estáticas para investigar os defeitos pontuais em anti-perovskitas de  $Li_3OCl$  em função da temperatura. Para tanto assumimos um modelo de potencial interiônico de Buckingham para as interações entre os íons e o modelo de casca esférica para tratar as polarizações dos íons, com exceção do lítio, que foi descrito pelo modelo

---

<sup>5</sup> A estabilidade eletroquímica é essencial para aplicações práticas.

de íon rígido. Os defeitos foram calculados seguindo a metodologia de Mott-Littleton. Os principais defeitos intrínsecos investigados foram os defeitos de Schottky, pseudo-Schottky de  $LiCl$  e  $Li_2O$ , e Frenkel. Também foi realizado o cálculo de migração de vacâncias de lítio e o cálculo da concentração de vacâncias em função da temperatura.

Este trabalho está dividido da seguinte forma: o próximo capítulo tratará os defeitos pontuais em cristais. Em seguida, mostraremos a base teórica por trás dos métodos computacionais empregados. Por fim, discutiremos os resultados obtidos, assim como as conclusões finais e as perspectivas.

## 2 Defeitos pontuais

Na prática, não existe cristal perfeito, pois o cristal pode reduzir sua energia de Gibbs, via entropia configuracional, pela criação de defeitos, os quais podem ser defeitos pontuais, lineares, planares, ou volumétricos. Em cristais iônicos, a condução é devido, basicamente, à migração de defeitos carregados, normalmente pontuais.

Defeitos pontuais são aqueles caracterizados por apenas um ponto na rede. Eles podem consistir em sítios da rede vazios, ou **vacâncias**, onde deveria haver um íon, mas não há; ou íons em posições não regulares da rede, os quais são chamados de **interstícios**; ou a substituição de um átomo da rede por outro na mesma posição, ao qual chamamos **impureza**. A Figura 2 mostra uma representação esquemática de uma vacância. Muitas propriedades, como luminescência, difusão e condutividade, são influenciadas pela presença desses defeitos. Daremos aqui ênfase apenas à condutividade.

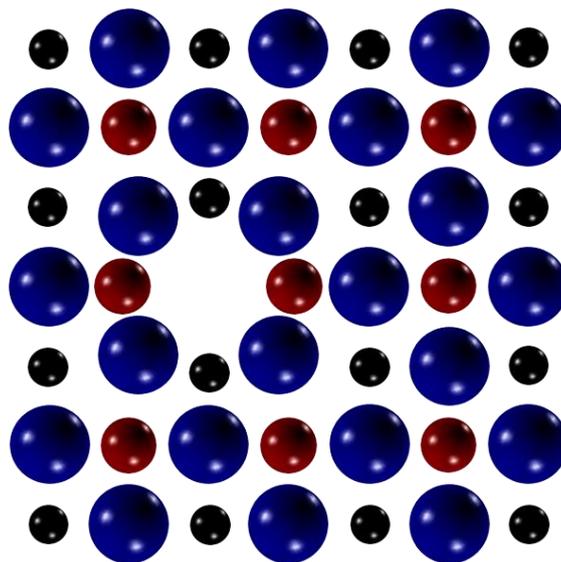


Figura 2. Representação esquemática do cristal com uma vacância.

Os defeitos podem ser formados tanto na cristalização quanto quando o cristal é aquecido. Neste último caso, ocorre um aumento da mobilidade dos íons, fazendo com que alguns íons saiam de seus sítios, podendo ocupar vacâncias ou sítios intersticiais, podendo ainda originar

difusão. A Figura 3 ilustra um mecanismo de formação de vacâncias em uma rede monoatômica, ativado pelo aumento da temperatura do cristal<sup>6</sup>.

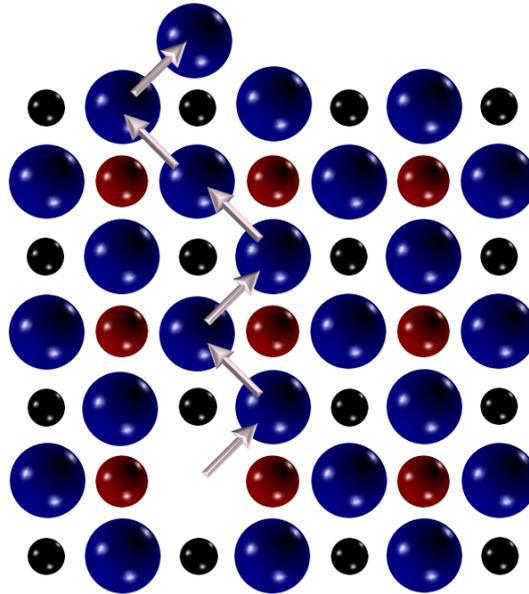


Figura 3. Representação esquemática do cristal de um dos processos de formação de vacâncias. As setas indicam os saltos, onde a seta superior representa o primeiro salto realizado e a inferior, o último.

Interstícios podem ser ‘intrínsecos’, caso os íons envolvidos sejam aqueles da própria estequiometria do cristal, ou ‘extrínsecos’, caso contrário. As respectivas representações esquemáticas encontram-se na Figura 4 e na Figura 5. Pela combinação de vacâncias e interstícios, podemos gerar defeitos ligeiramente mais complexos, como os defeitos de Schottky e o de Frenkel.

<sup>6</sup> Ao aumentarmos a temperatura do meio (reservatório térmico), o cristal não estará mais em equilíbrio. Os defeitos são formados com o intuito de alcançá-lo, por meio da minimização da energia de Gibbs.

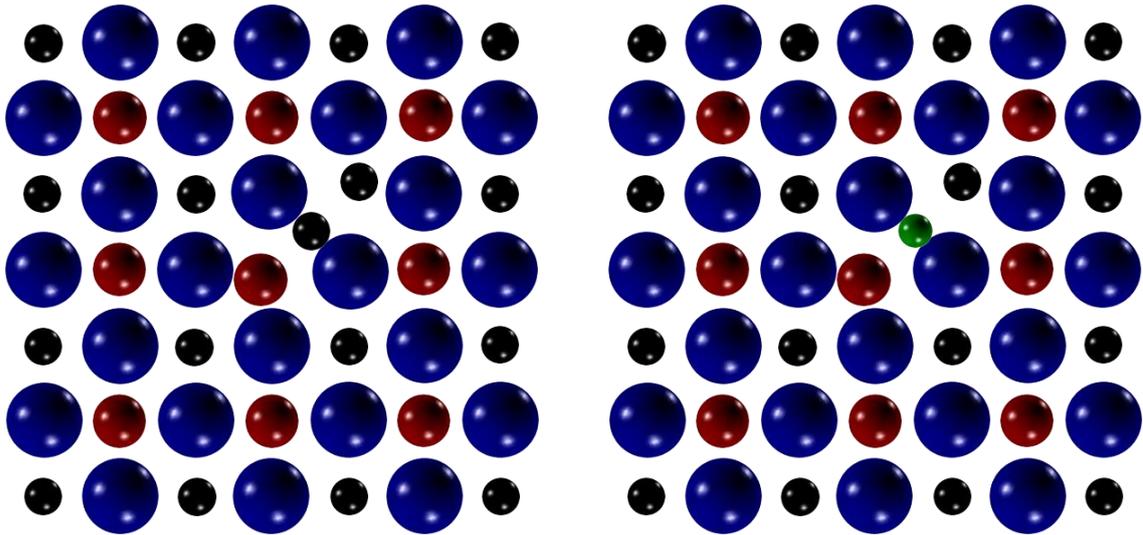


Figura 4. Representação esquemática do cristal com um interstício intrínseco (esquerda) e extrínseco (direita).

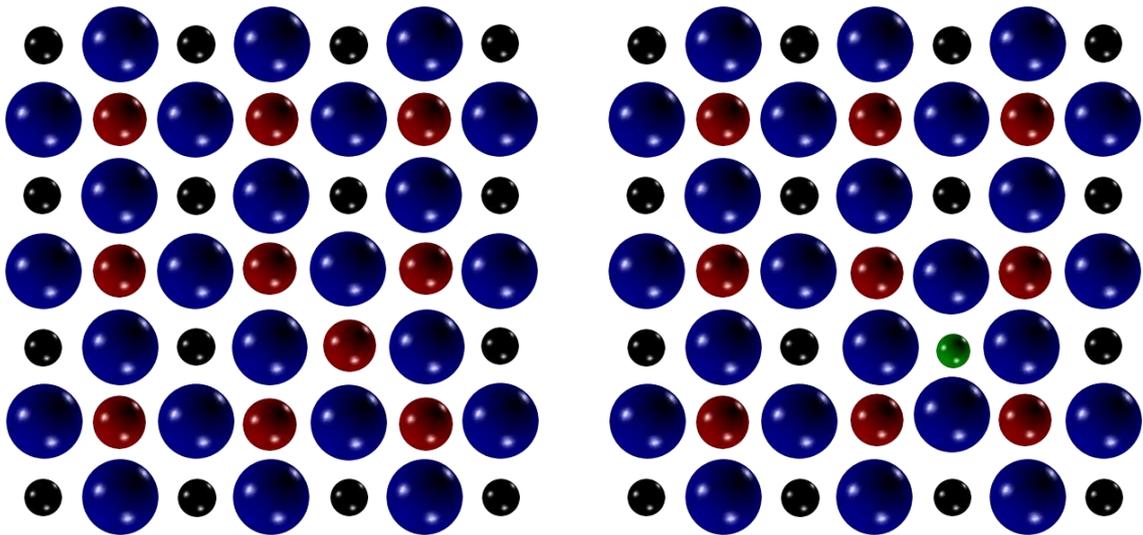


Figura 5. Representação esquemática do cristal com uma impureza substitucional intrínseca (esquerda) e extrínseca (direita).

O defeito de Schottky é caracterizado pela ausência de uma molécula inteira no *bulk*, quebrando a periodicidade da rede<sup>7</sup>. É importante ressaltar que os íons integrantes do defeito de Schottky não precisam estar imediatamente próximos uns dos outros – embora esta seja, em geral, a

<sup>7</sup> O defeito pode ter sido gerado durante o crescimento do cristal, o que é inevitável, ou pela difusão da molécula para a superfície.

situação mais provável (menos energética). Como a molécula é neutra, este defeito preserva a neutralidade de carga da rede. A Figura 6 (a) mostra um esquema do defeito de Schottky.

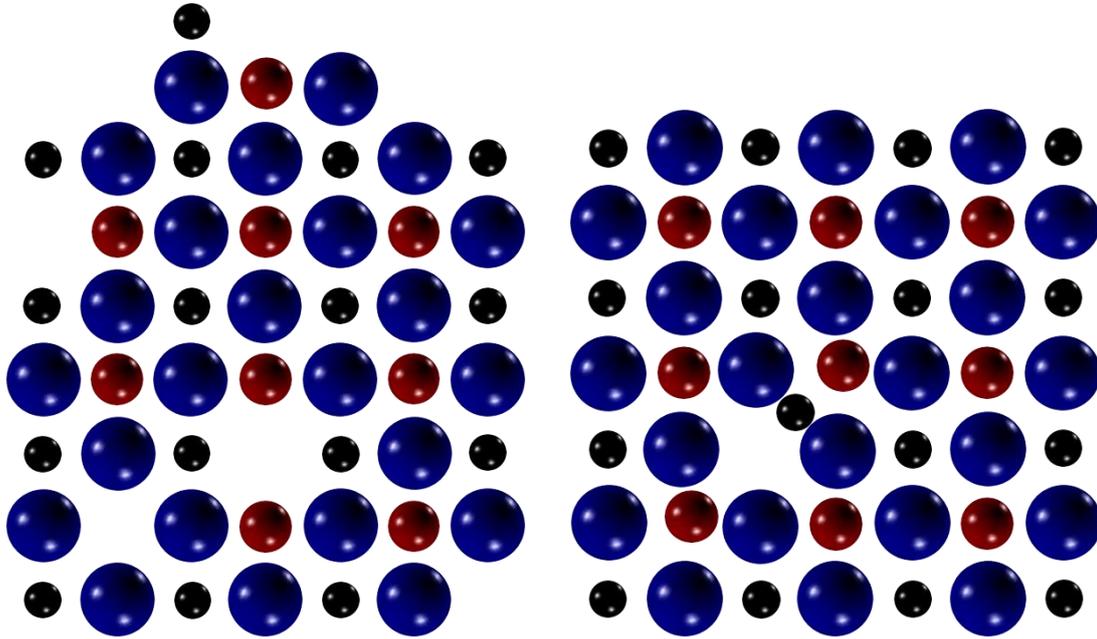


Figura 6. Representação esquemática do cristal com um defeito de (a) Schottky e (b) Frenkel.

O defeito de Frenkel é caracterizado pela ausência de um íon do seu sítio, compensada pela presença de um íon semelhante em uma posição intersticial, a fim de preservar a neutralidade de carga<sup>8</sup>. A Figura 6 (b) mostra um esquema do defeito de Frenkel.

<sup>8</sup> O defeito pode ter sido gerado durante o crescimento do cristal ou pela migração do íon.

## 3 Modelagem

Neste capítulo, iremos discutir alguns aspectos teóricos acerca do método utilizado para a modelagem dos cristais estudados. Simulações em sólidos podem ser executadas com base em cálculos quânticos ou clássicos. Como dito anteriormente, optamos pela modelagem clássica para levar em conta o efeito de temperatura e não replicar os defeitos nos cálculos.

O processo clássico de simulação atômica estática consiste nas seguintes etapas: obter uma parametrização que descreva o material (o que engloba a adoção de um modelo iônico e de um potencial de interação entre os íons, cujas coordenadas em geral são conhecidas), encontrar o mínimo de energia que otimize a rede e, por fim, realizar os cálculos que nos fornecerão as propriedades desejadas. O termo ‘estática’ define que apenas a energia potencial é levada em consideração; o ‘atômica’, que não estamos interessados em elétrons ou outras partículas subatômicas, e sim, em átomos como um todo. [15]

Tais cálculos foram efetuados com o código GULP, do inglês *General Utility Lattice Program*. [26][27][28][29][30] A seguir discutiremos as etapas supracitadas de forma mais detalhada.

### 3.1 Modelo iônico

Enquanto se considera íons pouco polarizáveis como sendo esferas maciças e impenetráveis (íons rígidos), já foi mostrado que para íons polarizáveis tal modelo não fornece uma representação adequada da polarização da rede, resultando em valores ruins para as polarizabilidades dos íons e constante dielétrica. [20] Para contornar essa questão, tem-se tido grande êxito ao usar um modelo proposto por Dick e Overhauser, [21] onde o átomo é composto de um “núcleo” ou “caroço” de carga  $X$  (formado pelo núcleo em si e pelos elétrons fortemente ligados a ele), possuindo toda a massa do átomo, e de uma casca esférica de carga  $Y$  (formada pelos elétrons fracamente ligados ao núcleo), conectados por uma força restauradora harmônica, ou seja, um potencial quadrático com constante de mola  $k$ . A Figura 7 ilustra esse modelo. Têm-se, nesse caso, três parâmetros a ajustar para cada íon considerado:  $X$ ,  $Y$  e  $k$ .

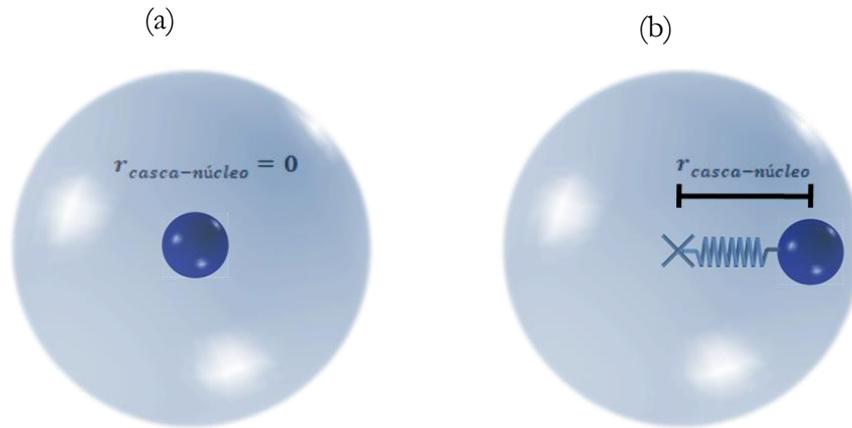


Figura 7. Representação do modelo de casca e núcleo para um íon (a) não polarizado e para um (b) polarizado. As esferas internas representam núcleos, enquanto as externas representam as cascas. A marca central em (b) indica a posição da casca.

Como os íons utilizados nesse trabalho são polarizáveis, foi utilizado o modelo de casca e núcleo. Assim sendo, quaisquer interações de curto alcance deveriam, *a priori*, ser consideradas não entre dois íons pontuais, mas entre casca-casca (CC), casca-núcleo (CN), núcleo-casca (NC) e núcleo-núcleo (NN), conforme a Figura 8. No entanto, os núcleos experimentam uma blindagem eletrostática devido às cascas, sobrando apenas as interações CC.

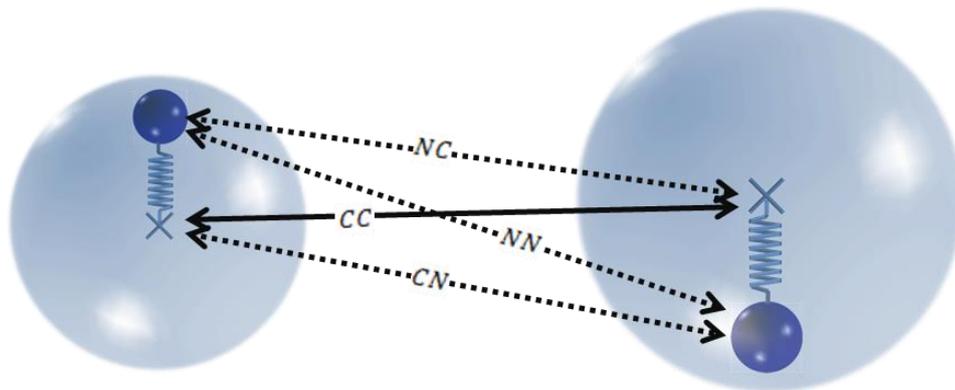


Figura 8. Esboço das interações entre dois íons descritos pelo modelo de casca e núcleo.

### 3.2 Potenciais de interação interiônicos

As interações entre os íons podem ser tratadas por potenciais de curto e de longo alcance. Uma combinação desses nos fornecerá o potencial resultante sobre cada par<sup>9</sup> de íons. Como

<sup>9</sup> Levando em conta apenas interações de dois corpos.

um cristal é estável, essa energia é obviamente negativa, representando um estado ligado. Discutiremos a seguir as interações interiônicas relevantes presentes nos materiais simulados.

### 3.2.1 Interação de Pauli

Quando há aproximação entre dois átomos (ilustrada na Figura 9), suas distribuições de carga superpõem-se, havendo uma tendência para os elétrons de um átomo ocupar em parte estados já ocupados por elétrons do outro, o que não é permitido pelo princípio de exclusão de Pauli<sup>10</sup>. Assim, ocorre uma promoção parcial de elétrons a estados de alta energia ainda não ocupados dos átomos. Como a superposição aumenta a energia total do sistema, esta interação é repulsiva.

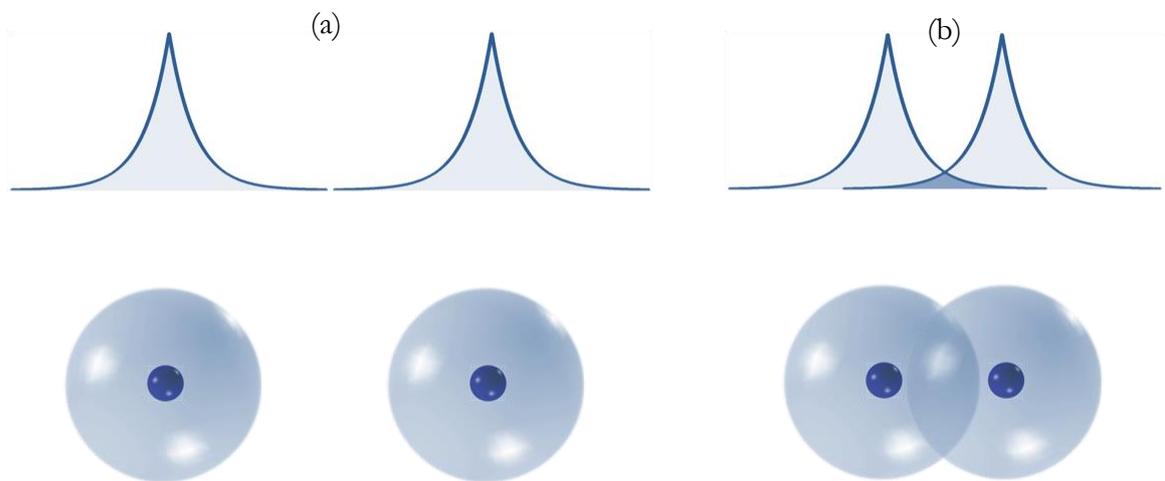


Figura 9. Esboço das distribuições eletrônicas de dois átomos (a) sem superposição e (b) com superposição.

A energia de superposição depende da distribuição radial de carga em torno de cada átomo e, mesmo quando esta é conhecida, seu cálculo a partir de primeiros princípios é sempre complicado. [22] No entanto, os dados experimentais podem ser bem ajustados por potenciais repulsivos<sup>11</sup> empíricos tais como

$$U_{ij}^{\text{Born - Landé}} = \lambda_{ij} r_{ij}^{-n} \quad (1)$$

e

$$U_{ij}^{\text{Born - Mayer}} = A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right). \quad (2)$$

<sup>10</sup> Este princípio nos diz que dois férmions não podem ocupar o mesmo estado quântico.

<sup>11</sup> Quando usados juntamente com o potencial atrativo de Van der Waals, citado na seção 3.2.2

O potencial de Born – Landé ajusta melhor os dados experimentais de cristais moleculares, onde não há interação eletrostática. Nesse caso, o valor escolhido quase universalmente para parâmetro  $n$  é 12. O potencial de Born – Mayer é mais adequado para cristais iônicos (e foi, portanto, o utilizado neste trabalho). Além disso, é o mais fácil de justificar do ponto de vista teórico, visto que a repulsão entre densidades eletrônicas sobrepostas assumem uma forma exponencial a distâncias razoáveis. O parâmetro  $A$  determina a intensidade da interação, enquanto o  $\rho$  estipula o alcance desta.

### 3.2.2 Interação de Van der Waals - London

A configuração eletrônica dos íons corresponde a cascas eletrônicas fechadas, com alguma distorção próxima à região de contato com átomos vizinhos, conforme estudos de distribuições eletrônicas usando raios  $X$ . [22] No entanto, pode acontecer num dado momento de o íon estar com sua nuvem eletrônica levemente deslocada em relação à distribuição natural, estando então momentaneamente polarizado. Por indução elétrica, este íon irá provocar a polarização do íon vizinho<sup>12</sup>, resultando uma atração fraca<sup>13</sup> entre estes, chamada interação de Van der Waals ou de London. Tal interação é um efeito quântico e independe de qualquer superposição de densidades de carga para existir. [22]

Pode-se mostrar usando cálculo variacional [22] que a energia potencial é proporcional ao inverso da sexta potência da distancia entre os dois íons,

$$U_{ij}^{Van\ der\ Waals} = -\frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}; \quad i \neq j \quad (3)$$

sendo, portanto, uma interação de curto alcance. Apesar de ser a principal interação atrativa em cristais de gases inertes e de muitas moléculas orgânicas, em cristais iônicos, onde também se encontra presente a interação coulombiana, sua contribuição para a energia da rede é da ordem de apenas 1 ou 2 %. [22]

<sup>12</sup> Ou seja, dará origem a um dipolo induzido.

<sup>13</sup> Comparada à interação coulombiana.

### 3.2.3 Interação de Coulomb

É uma interação de longo alcance que influi sobre praticamente toda a estrutura cristalina, sendo responsável pela maior contribuição para a energia interna da rede. É atrativa entre íons de cargas opostas e repulsiva entre íons de mesma carga. Sua forma é:

$$U_{ij}^{Coulomb} = \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}, \quad (4)$$

onde  $Z_i$  é a relação entre a carga do  $i$ -ésimo íon e a carga elementar,  $e$  é a carga prótônica e  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo.

Apesar de sua forma simples, sua contribuição (denominada energia de Madelung) para a energia interna total da rede é a mais difícil de ser determinada para sistemas periódicos. A razão pode ser entendida com a ajuda da Figura 10: a interação entre um íon de referência  $A$  (de carga  $q_A$ ) e certo íon  $B$  (de carga  $Q$ ), contido numa casca esférica imaginária de raio  $r$  com origem em  $A$ , decai com o inverso da distância  $r$  entre eles, enquanto o número de íons **do mesmo tipo** de  $B$  nessa mesma casca esférica<sup>14</sup> é  $4\pi r^2 \zeta$ , onde  $\zeta$  é a densidade superficial de íons na casca esférica, que suporemos constante. Por conseguinte, a energia potencial devido à interação de Coulomb entre o íon de referência e cada casca esférica é proporcional a  $r$ :

$$U_A^{Coulomb}(r) = \frac{q_A Q}{4\pi\epsilon_0 r} 4\pi r^2 \zeta = \frac{q_A Q}{\epsilon_0} \zeta r, \quad (5)$$

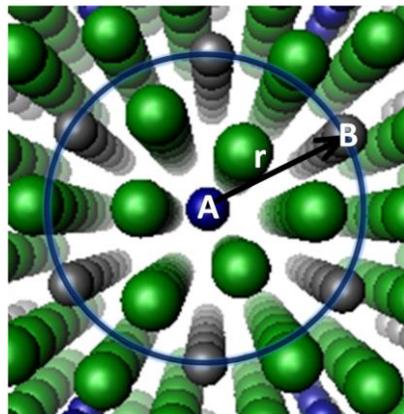


Figura 10. Corte transversal de uma casca esférica de raio  $r$  centrada no íon de referência  $A$  e contendo íons do tipo  $B$ .

<sup>14</sup> E, conseqüentemente, o número de interações entre  $A$  e íons da casca esférica.

Podemos notar então que ao tentarmos somar  $U_A^{Coulomb}(r)$  sobre todas as cascas esféricas a energia potencial total do íon de referência diverge:

$$U_A^{Coulomb} = \sum_r U_A^{Coulomb}(r) = \frac{q_A Q}{\epsilon_0} \zeta \sum_r r \quad (6)$$

$$\Rightarrow U_A^{Coulomb} \rightarrow +\infty,$$

Uma vez que um cristal ideal é infinito.

Para contornar esse problema, a aproximação usada pelo GULP é o método da soma de Ewald para materiais tridimensionais. O potencial de interação eletrostático experimentado por um íon na presença de todos os outros íons de determinada sub-rede<sup>15</sup> do cristal é computado como a soma de dois potenciais. O primeiro é aquele que seria produzido por uma estrutura com uma distribuição gaussiana de carga localizada no sítio de cada íon, com o mesmo sinal deste. O segundo é aquele de uma sub-rede de cargas pontuais com uma distribuição gaussiana adicional de sinal oposto superposto a cada carga pontual. É importante lembrar que devido ao fato de o potencial experimentado pelo íon de referência não ser afetado pela sua própria distribuição de carga, esta também não contribuirá para nenhum dos dois potenciais. A Figura 11 ilustra a distribuição de carga para cada uma das duas partes do potencial.

A escolha desse método deve-se basicamente ao fato de que, com uma escolha apropriada do parâmetro que determina a largura de cada pico gaussiano, podemos obter uma convergência muito boa das duas partes ao mesmo tempo, uma no espaço real e outra no espaço recíproco. As distribuições gaussianas cancelam-se completamente ao tomarmos a soma dos dois potenciais, de forma que a rapidez da convergência depende do parâmetro de largura, ao passo que o potencial total independe deste! Ao repetirmos tal procedimento para todas as sub-redes do cristal, obtemos a energia potencial total devido a um íon.

---

<sup>15</sup> Uma sub-rede é formada por íons do mesmo tipo.

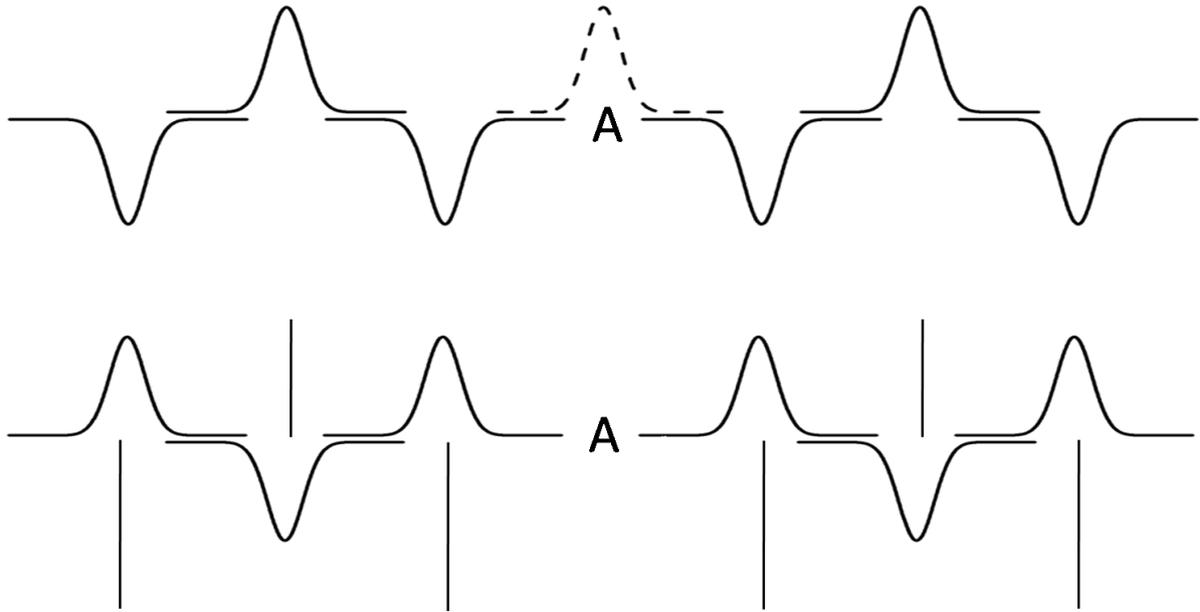


Figura 11. Distribuição de cargas para cada uma das duas partes em que o potencial é separado. A gaussiana tracejada não é levada em conta no potencial. Os traços verticais representam as cargas pontuais.

### 3.2.4 Potencial de Buckingham

Utilizamos neste trabalho um potencial interiônico que tem por muito tempo sido bem sucedido em modelar as interações em cristais iônicos, englobando as três interações citadas:

$$U_{ij} = U_{ij}^{Coulomb} + U_{ij}^{Buckingham}, \quad (7)$$

onde

$$U_{ij}^{Buckingham} = U_{ij}^{Born-Mayer} + U_{ij}^{Van\ der\ Waals}. \quad (8)$$

Em vista do curto alcance do potencial de Buckingham, foram consideradas apenas as interações ânion-ânion e cátion-ânion deste, pois os cátions estão a distâncias “grandes” uns dos outros. Além disso, a fim de reduzirmos o custo computacional, trunca-se o alcance do potencial de Buckingham, considerando-o nulo a partir de determinada distância. Esse é um procedimento a ser realizado com cautela, certificando-se de que o potencial seja realmente desprezível a partir da distância de truncamento e que tenha atingido a convergência. Caso contrário, isso acarretará descontinuidades na hiper-superfície de energia potencial, que refletirá, por sua vez, em problemas ao buscarmos um ponto de mínimo nessa superfície.

Podemos notar a presença de três parâmetros ajustáveis ( $A$ ,  $\rho$  e  $C$ ) **para cada par de íons** ao explicitarmos o potencial resultante:

$$U_{ij} = \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) + -\frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}. \quad (9)$$

No entanto, estes parâmetros são iguais para cada tipo de par, contanto que não haja diferença de coordenação entre íons do mesmo tipo.

### 3.3 Obtenção dos parâmetros

De posse dos parâmetros do potencial de Buckingham e dos parâmetros do modelo de casca, podemos então calcular a energia da rede, a partir da qual chegamos às propriedades físicas e à estrutura do cristal estudado. A obtenção dos parâmetros é empírica, sendo feita com base no ajuste de propriedades físicas obtidas experimentalmente.

Na prática, o algoritmo a ser seguido para a obtenção dos parâmetros é: (a) fornecemos a estrutura inicial e parâmetros iniciais ao GULP; (b) este minimiza a grandeza termodinâmica adequada e (c) calcula as propriedades físicas e estruturais; (d) comparamos as propriedades calculadas com as experimentais (por meio de observação direta); (e) caso os erros não forem suficientemente pequenos<sup>16</sup>, modificamos ligeiramente um ou mais parâmetros; (f) repetimos os passos b – e até que os erros sejam pequenos; (g) para refinar os valores dos parâmetros, efetuamos um ajuste de mínimos quadrados, que nos fornecerá o valor final destes.

### 3.4 Método de Mott-Littleton

Há duas metodologias amplamente usadas para executar cálculos de defeitos em sólidos: o método de supercélula e o de ‘aglomerado embutido’ (*embedded cluster*). No primeiro, constrói-se uma supercélula contendo vários átomos, inclusive o defeito, sendo que esta fará o papel de célula unitária e será otimizada em relação a todas as posições atômicas, enquanto no segundo otimizamos um aglomerado esférico de átomos (embutido no cristal) contendo o defeito, em relação ao deslocamento dos átomos. O uso de ‘aglomerados embutidos’ é ideal para o limite em que a diluição dos defeitos no cristal é infinita, enquanto o método de supercélula é mais apropriado para altas concentrações de defeitos, onde existem interações significantes entre defeitos.

---

<sup>16</sup> De preferência, menores que 1%.

O método escolhido para ser usado neste trabalho foi o de ‘aglomerado embutido’, melhor conhecido como **método de Mott-Littleton**, [19][20] baseado na estratégia de duas regiões. Tal método consiste em dividir o cristal que circunda o defeito em duas regiões esféricas conhecidas como regiões 1 e 2. Na primeira, todas as interações são consideradas e permite-se explicitamente o relaxamento dos íons em resposta ao defeito. A princípio poderíamos pensar em atribuir um valor de várias dezenas de ângstrons ao raio da região 1, de forma que a aproximação utilizada fosse a melhor possível. Entretanto, a partir de determinados raios, essa converge para certo valor. Todavia, exceto no caso de defeitos de alcance bem curto, geralmente não é possível atingir o grau de convergência desejado por simplesmente aumentar o raio da região 1. Contorna-se esse problema pela divisão da região 2 em duas partes: 2a e 2b.

Na região 2a, é dada permissão parcial para o relaxamento de íons, contudo de uma forma computacionalmente mais econômica. Assume-se que os íons estão situados em um poço harmônico e estes, subsequentemente, respondem à força do defeito de acordo com essa aproximação. Já na região 2b (que se estende ao infinito) apenas a polarização implícita de sub-redes é considerada, ao invés de deslocamento de íons individuais. Antes de começarmos a calcular a energia de Gibbs dos defeitos, foram determinados os raios de convergência, evitando custos computacionais maiores que os necessários. A Figura 12 apresenta um esquema das regiões. Nesse trabalho, foram empregados os valores 16 e 18 Å para os raios das regiões 1 e 2a, respectivamente.

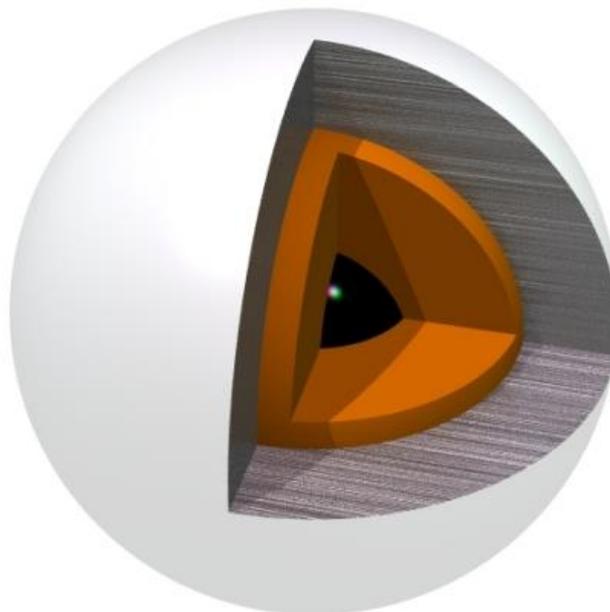


Figura 12. Representação das duas regiões. A esfera interna representa um defeito, a intermediária representa o contorno da região 1, a esfera mais externa, a região 2a, enquanto a região 2b tende ao infinito.

Há ainda um aspecto importante a ser considerado. É importante que não haja nenhum fônon de frequência imaginária na zona de Brillouin, caso contrário os deslocamentos na região 2 podem corresponder a um equilíbrio harmônico instável. A presença de tais modos é a causa mais comum de resultados não físicos, como energias de formação de defeitos de Schottky ou de Frenkel negativos. Como a presença de defeitos diminui a simetria localmente, um cálculo de Mott-Littleton pode encontrar instabilidades não aparentes globalmente no cristal. Assim, vemos que tal cálculo é bastante sensível à adequação do conjunto de potenciais empregados.

### 3.5 *Incorporação da temperatura*

No regime de baixas temperaturas, os átomos da estrutura cristalina executam vibrações em torno dos seus sítios da rede, as quais serão puramente harmônicas no limite do zero absoluto. Essa situação é mais bem descrita através do uso de **dinâmica de rede**, que é o método quasi-estático para tratar uma rede vibrante. Ao passo que a temperatura aumenta, os movimentos tornar-se-ão progressivamente anarmônicos. Em princípio, podemos lidar com isso pelo uso de correções anarmônicas à dinâmica de rede harmônica a fim de permitir o acoplamento fônon-fônon.

No entanto, quando a temperatura torna-se suficientemente alta para que possa ocorrer difusão, é necessário usar outro método. Se forem requeridas informações detalhadas concernentes aos movimentos atômicos e a propriedades relacionadas, então o método escolhido é a **dinâmica molecular**, que propaga as equações de movimento de Newton através do tempo usando um formalismo de diferenças finitas. Portanto, ela retém as funções de correlação de tempo e as trajetórias de todos os átomos. Sua vantagem é que os efeitos anarmônicos são completamente incluídos. Entretanto, como trata os átomos como partículas clássicas, não é um bom método para baixas temperaturas, pois não leva em conta a quantização da vibração e do movimento do ponto zero a menos que o formalismo de integral de caminho seja empregado. Podemos notar então que as dinâmicas de rede e molecular são complementares nas suas regiões de aplicabilidade.

Como é possível calcular a energia de Helmholtz para uma dada estrutura como função da temperatura através da determinação da função de partição vibracional devido aos fônons, um método natural de determinar a dependência da estrutura com a temperatura é através da **minimização da energia de Gibbs**, usando a aproximação quasi-harmônica (estática), que assume que as frequências vibracionais podem ser determinadas como se os átomos estivessem vibrando puramente de forma harmônica, enquanto os parâmetros de rede são ajustados para minimizar a energia de Gibbs. Utilizamos adicionalmente outra aproximação, conhecida como *Zero Static Internal*

*Stress Approximation* (ZSISA), na qual apenas os parâmetros de rede são ajustados para minimizar a energia de Gibbs, considerando o efeito sobre os graus de liberdade internos como sendo menos importantes. Estudos anteriores indicaram que essa é uma aproximação razoável pelo menos até metade do ponto de fusão, embora os resultados sejam bastante sensíveis aos potenciais de interação adotado. [15] Assim, o melhor teste para a validade do método é verificar se ele é capaz de reproduzir os dados experimentais na faixa de temperaturas considerada.

Como o cálculo de defeitos pontuais não envolve dependência temporal e também desejamos incorporar temperaturas bem superiores a 0 K, utilizamos a minimização da energia de Gibbs juntamente com a aproximação ZSISA. Além disso, antes de cada minimização da energia de Gibbs, foi feita uma otimização estática com a finalidade de começar a minimização da energia de Gibbs de um ponto mais próximo do mínimo, reduzindo o tempo de simulação<sup>17</sup>.

### 3.6 Minimização da energia (otimização da rede)

Conforme já mencionado, o GULP calcula as coordenadas e os parâmetros de rede. Isso é feito a partir da exigência de que a estrutura esteja em equilíbrio estável, requerendo que a força resultante sobre cada íon do material seja nula, o que ocorre caso o gradiente da energia potencial calculada com base nos potenciais utilizados seja nulo, ou seja, atingindo um mínimo da energia da rede, que ocorre para os pontos<sup>18</sup> estacionários da hipersuperfície de energia. O ponto de corte para a norma do gradiente foi de  $0,0001 \text{ eV}/\text{Å}$  para a parametrização utilizada, sendo estes pontos considerados mínimos. Considerando um equilíbrio termodinâmico, minimizamos a energia de Gibbs  $G'$ . O GULP utiliza o método de Newton-Raphson para determinar os pontos de mínimo.

---

<sup>17</sup> A otimização da energia livre é mais demorada que a otimização da entalpia (estática).

<sup>18</sup> Um ponto (posição) na hipersuperfície de energia potencial é univocamente determinado pelas coordenadas de todos os íons da célula unitária e pelos parâmetros de rede ( $a, b, c, \alpha, \beta$  e  $\gamma$ ). Portanto, *a priori*, a energia seria uma função de  $3z + 6$  coordenadas generalizadas, onde  $z$  é o número de íons na célula unitária. Entretanto, podemos utilizar as restrições impostas pelo grupo espacial de simetria e pelo próprio tipo de estrutura (cúbica, hexagonal etc.) do cristal, para reduzir razoavelmente o número de coordenadas generalizadas – fixando ângulos e/ou igualando parâmetros de rede. Além disso, cálculos realizados assumindo o volume constante (ou seja, parâmetros de rede fixos) reduzem em seis o número de variáveis.

## 4 Resultados

Neste capítulo, discutiremos os resultados para a modelagem de defeitos na anti-perovskita de  $Li_3OCl$ , a parametrização adotada na modelagem, a migração de defeitos e a condutividade do composto. Antes porém, apresentamos brevemente a estrutura cristalina do cristal, a qual foi utilizada na modelagem.

### 4.1 Estrutura cristalina

Cristalograficamente, uma estrutura perovskita ideal tem uma simetria que pertence ao grupo espacial  $Pm\bar{3}m$  (n° 221) e possui uma estequiometria  $ABX_3$ , onde os átomos A e B são cátions metálicos e os átomos X são ânions não-metálicos. A célula unitária da estrutura perovskita apresenta unidades de octaedros  $BX_6$  compartilhando os vértices, onde estão os ânions, centrados nas faces de um cubo formado pelos cátions A. Os octaedros têm seus eixos orientados ao longo das arestas da célula unitária e estão unidos pelos vértices formando um arranjo tridimensional que contém grandes buracos que são ocupados pelos átomos A, como mostrado na Figura 13.

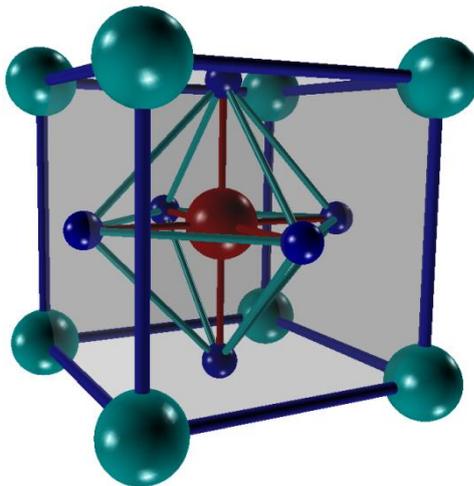


Figura 13. Célula unitária de uma estrutura perovskita simples. As esferas cianas indicam o cátion A, a esfera vermelha indica o cátion B e as esferas azuis indicam os ânions X. Na estrutura anti-perovskita a esfera vermelha indica o oxigênio, enquanto as esferas azuis indicam os cátions de lítio e as esferas cianas representam os ânions de cloro.

Uma anti-perovskita é um estrutura na qual ânions são trocados com cátions nas ocupações dos sítios octaédricos na perovskita. No nosso caso, a anti-perovskita  $ClOLi_3$  ou, equivalentemente,  $Li_3OCl$  (LOC), possui os íons de oxigênio no centro do octaedro (veja a Figura

13), enquanto os íons de lítio estão nos seus vértices e os íons de cloro permanecem nos vértices do cubo.

## 4.2 Potenciais de curto alcance

A presença de um defeito distorce a estrutura ao seu redor, de forma que, nas proximidades deste, a distância interiônica será diferente daquela na estrutura perfeita. Portanto, para obtermos resultados confiáveis, os potenciais adotados devem descrever bem a interação interiônica não apenas quando a distância entre os íons é aquela de equilíbrio, e sim para uma distância qualquer. Um bom teste para saber se as interações entre os íons no  $Li_3OCl$  estão bem descritas é verificar se os potenciais adotados também modelam bem outros materiais contendo os mesmos íons, como  $Li_2O$  e  $LiCl$ , pois as distâncias entre cada par de íons serão diferentes em cada cristal. Além disso, a dependência dos resultados com a temperatura é relevante, de forma que devemos ser capazes de modelar estes cristais a diferentes temperaturas. É importante também que a constante dielétrica destes compostos esteja bem descrita, visto que um cálculo preciso de energias de defeitos depende de uma boa descrição desta.

Deste modo, buscamos uma parametrização empírica que se encaixe nos critérios acima. Porém, nenhuma das parametrizações da literatura que testamos foi capaz de satisfazer tais critérios, o que era esperado, visto que nossas simulações levam em conta a temperatura de forma explícita, enquanto as parametrizações presentes na literatura levam a temperatura de forma implícita, embutindo-a na parametrização. Assim, apesar de tais parametrizações já terem sido estabelecidas como bastante confiáveis para simulações que não levam a temperatura em conta de forma explícita, tivemos que obter uma nova parametrização adequada à nossa metodologia. Entretanto, adotamos a parametrização proposta por Catlow *et al.* [23] para o potencial de Born-Meyer da interação  $O - O$ , visto que esta foi obtida de forma analítica a partir de primeiros princípios. Os demais parâmetros foram obtidos de forma empírica, neste trabalho.

A parametrização adotada para o potencial de Buckingham encontra-se na Tabela I, enquanto que a parametrização do modelo iônico encontra-se na Tabela II. Para o íon de lítio, optamos pelo modelo de íon rígido, visto que ele é pouco polarizável. Para os íons de oxigênio e cloro, optamos pelo modelo de casca, por serem consideravelmente polarizáveis.

Tabela I. Parâmetros adotados para os potenciais de Buckingham.

<i>Interação</i>	<i>A/eV</i>	$\rho / \text{Å}$	<i>C/eVÅ<sup>6</sup></i>
<i>Li – Li</i>	374,8010	0,19581	0,000
<i>O – O</i>	22764,3000	0,14900	43,090 <sup>a</sup>
<i>Cl – Cl</i>	1022,3092	0,13316	81,467 <sup>b</sup>
<i>Li – O</i>	469,4943	0,30564	0,000
<i>Li – Cl</i>	212,6031	0,38233	0,000

<sup>a</sup> Para o *Li<sub>2</sub>O*, foi usado  $C_{O-O} = 3,773 \text{ eVÅ}^6$

<sup>b</sup> Para o *LiCl*, foi usado  $C_{Cl-cl} = 10,722 \text{ eVÅ}^6$

Tabela II. Parâmetros adotados para o modelo de casca.

<i>Íon</i>	<i>k/eVÅ<sup>-2</sup></i>	<i>Y / e </i>	<i>X / e </i>
<i>Li<sup>+</sup></i>	–	–	1,000
<i>O<sup>2-</sup></i>	453,708	–2,138	0,138
<i>Cl<sup>-</sup></i>	108,958	–2,957	1,957

Como pode ser observado na Tabela I, foi utilizado o procedimento usual [24] de utilizar valores diferentes em materiais diferentes para o parâmetro  $C$  entre ânions, visto que a polarização efetiva depende do meio. [23] A Tabela III mostra a comparação entre os valores experimentais e calculados dos parâmetros de rede e constante dielétricas para os vários compostos modelados neste trabalho. Como podemos observar, o modelo é muito bem sucedido, visto que os parâmetros experimentais foram bem reproduzidos para a temperatura ambiente, mas também para outros valores de temperatura, o que é essencial para uma modelagem adequada de defeitos.

Tabela III. Comparação entre os observáveis experimentais e calculados.

<i>Composto</i>	<i>a<sup>exp</sup> /Å</i>	<i>a<sup>calc</sup> /Å</i>	$\epsilon_0^{exp}$	$\epsilon_0^{calc}$	Referências
<i>Li<sub>2</sub>O (300 K)</i>	4,61	4,61	8,06	8,73	[25][26]
<i>Li<sub>2</sub>O (873 K)</i>	4,689	4,689	–	10,52	[25]
<i>LiCl (300 K)</i>	5,12952	5,12950	11,05	11,10	[27][28]
<i>Li<sub>3</sub>OCl (300 K)</i>	3,90700	3,90704	–	8,39	[11]

### 4.3 Cálculo de defeitos intrínsecos básicos e compostos

A condutividade iônica é linearmente proporcional [29] ao número de portadores de cargas, que podem ser vacâncias e/ou interstícios. Assim, para estimarmos a condutividade iônica a partir de dados teóricos, precisamos obter a concentração dos portadores no cristal, o que pode ser

feito a partir da energia de Gibbs de formação de defeitos compostos, como defeitos de Frenkel, Schottky ou pseudo-Schottky. Para tanto, precisamos conhecer a energia de Gibbs de formação de uma série de defeitos pontuais básicos (como vacâncias e interstícios), além da energia da rede dos materiais envolvidos.

Assumiremos que a condutividade será originada pela migração de vacâncias ou interstícios de lítio, conforme sugerido no trabalho experimental.[3] Logo, para sabermos que defeitos básicos simular, explicitamos os termos que compõem os defeitos compostos envolvendo criação de vacâncias de lítio. Assim, temos:

$$G^{(S)} = 3G_{Li}^{(v)} + G_O^{(v)} + G_{Cl}^{(v)} + G_{LOC}^{(0)} \quad (4.1)$$

$$G_{Li_2O}^{(PS)} = 2G_{Li}^{(v)} + G_O^{(v)} + G_{Li_2O}^{(0)} \quad (4.2)$$

$$G_{LiCl}^{(PS)} = G_{Li}^{(v)} + G_{Cl}^{(v)} + G_{LiCl}^{(0)} \quad (4.3)$$

$$G_{Li}^{(F)} = G_{Li}^{(v)} + G_{Li}^{(i)}, \quad (4.4)$$

onde  $G$  representa energias de Gibbs de formação; os sobrescritos  $S$ ,  $PS$  e  $F$  referem-se, respectivamente, ao defeitos (compostos) de Schottky, Pseudo-Schottky e Frenkel; enquanto os sobrescritos  $v$  e  $i$  referem-se a vacâncias e interstícios, respectivamente. O sobrescrito  $0$  refere-se à rede perfeita. Os subscritos  $Li$ ,  $O$  e  $Cl$  referem-se aos íons correspondentes, enquanto os subscritos  $Li_2O$ ,  $LiCl$  e  $LOC$  referem-se aos compostos correspondentes. Assim, de acordo com a nomenclatura adotada aqui,  $G_{Li_2O}^{(PS)}$  é a energia de Gibbs de formação de um defeito (composto) de pseudo-Schottky de  $Li_2O$ , enquanto  $G_O^{(v)}$  é a energia de Gibbs de formação de uma vacância de oxigênio e  $G_{LOC}^{(0)}$  é a energia de formação da rede do  $LOC$  (por célula unitária).

Além das energias de Gibbs da rede dos cristais de  $Li_3OCl$ ,  $Li_2O$  e  $LiCl$ , foi necessário calcular as energias de Gibbs de formação de vacâncias de lítio, oxigênio e cloro. Calculamos também a energia de Gibbs de formação de interstícios de lítio em 4 posições distintas, associadas a sítios de Wyckoff da estrutura. As posições foram:

$$3d \rightarrow \left(0, 0, \frac{1}{2}\right) \quad (4.5)$$

$$8g \rightarrow \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right) \quad (4.6)$$

$$12i \rightarrow \left(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, 0\right) \quad (4.7)$$

$$12h \rightarrow \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, 0\right). \quad (4.8)$$

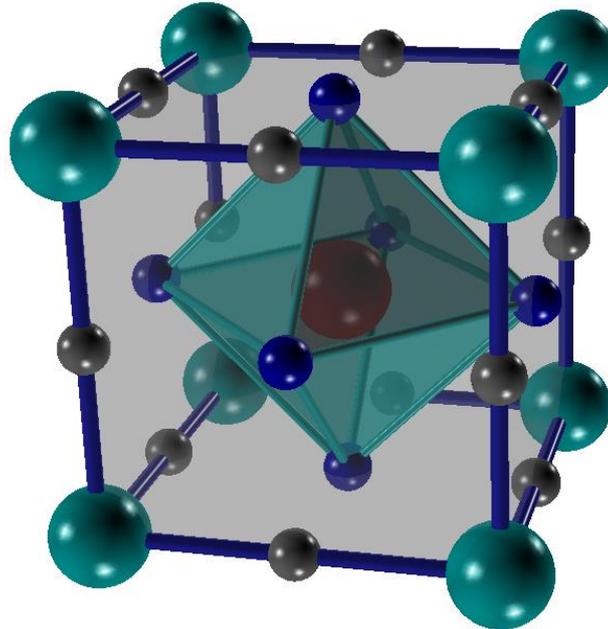


Figura 14. Célula unitária do  $Li_3OCl$ . As esferas em cinza mostram todas as posições equivalentes por simetria à posição  $\left(0, 0, \frac{1}{2}\right)$ , cujo sítio de Wyckoff é o 3d.

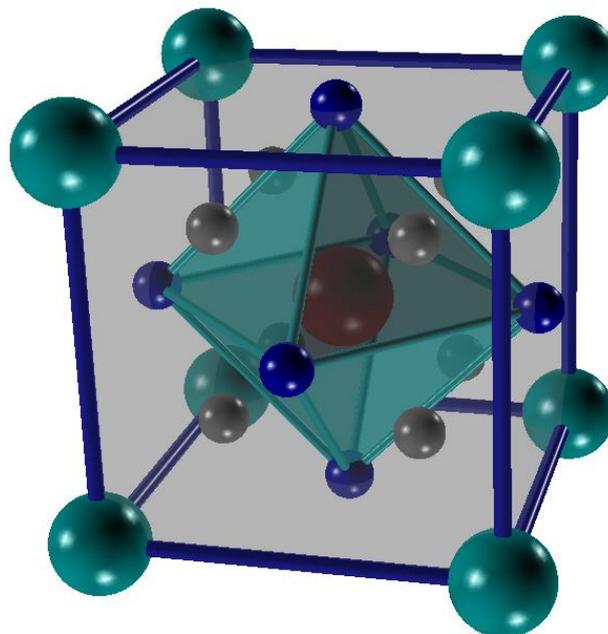


Figura 15. Célula unitária do  $Li_3OCl$ . As esferas em cinza mostram todas as posições equivalentes por simetria à posição  $\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$ , cujo sítio de Wyckoff é o 8g.

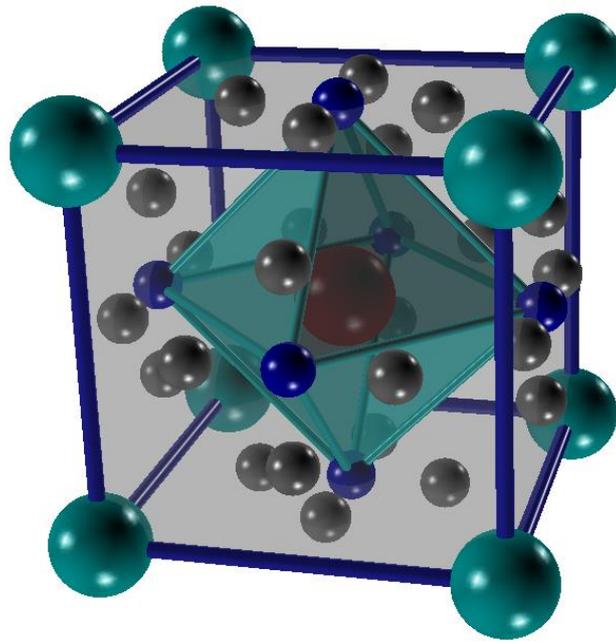


Figura 16. Célula unitária do  $Li_3OCl$ . As esferas em cinza mostram todas as posições equivalentes por simetria à posição  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, 0)$ , cujo sítio de Wyckoff é o 12h.

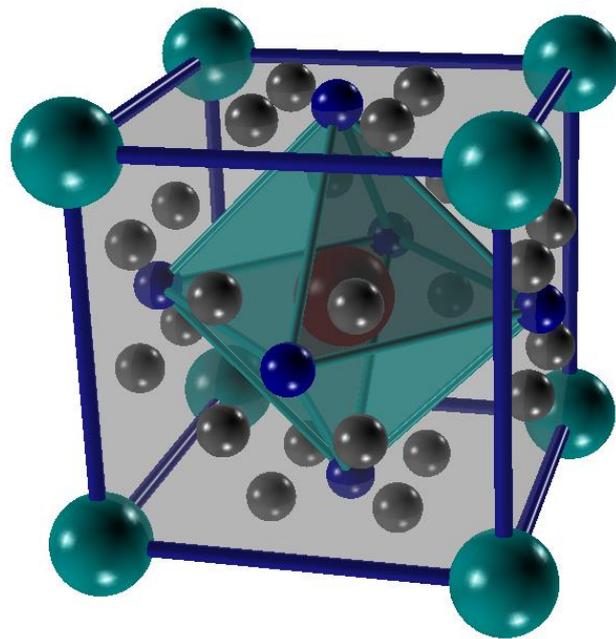


Figura 17. Célula unitária do  $Li_3OCl$ . As esferas em cinza mostram todas as posições equivalentes por simetria à posição  $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, 0)$ , cujo sítio de Wyckoff é o 12i.

A Figura 14, a Figura 15, a Figura 16 e a Figura 17 mostram, para cada posição, todas as outras posições equivalentes por simetria dentro da célula unitária. Outras posições foram testadas, mas se mostraram instáveis. Testamos, por exemplo, posições do tipo  $(x, x, x)$ , com  $x$  variando

entre  $\frac{1}{10}$  e  $\frac{1}{3}$ , mas a posição final do interstício sempre convergia para aproximadamente  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ . Testamos também posições do tipo  $(x, x, 0)$ , com  $x$  também variando entre  $\frac{1}{10}$  e  $\frac{1}{3}$ , mas a posição final do interstício sempre convergia para aproximadamente  $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, 0)$ . Já os interstícios em posições do tipo  $(x, x, \frac{1}{2})$ , com  $x$  variando no mesmo intervalo, não se mostraram estáveis. Qualquer que fosse o valor inicial escolhido para  $x$ , o valor final era significativamente diferente. Como o defeito deve estar no centro da região de Mott-Littleton (que era fixada na posição inicial do interstício) para que o método seja consistente, não poderíamos considerar a energia de Gibbs obtida como um resultado correto. Uma tentativa feita para contornar isso foi verificar a posição final do defeito e reiniciar a simulação com o interstício agora nesta posição. Mas o interstício “movia-se” novamente durante o processo de otimização, terminando em uma posição significativamente diferente. Isso comprova que a posição final da primeira simulação não era estável e que um mínimo de energia só fora obtido por causa do deslocamento do interstício em relação ao centro da região de Mott-Littleton. Assim, descartamos tais posições. A Figura 18 ilustra, para  $x = \frac{1}{4}$ , todas as posições equivalentes por simetria à posição  $(x, x, \frac{1}{2})$  dentro da célula unitária.

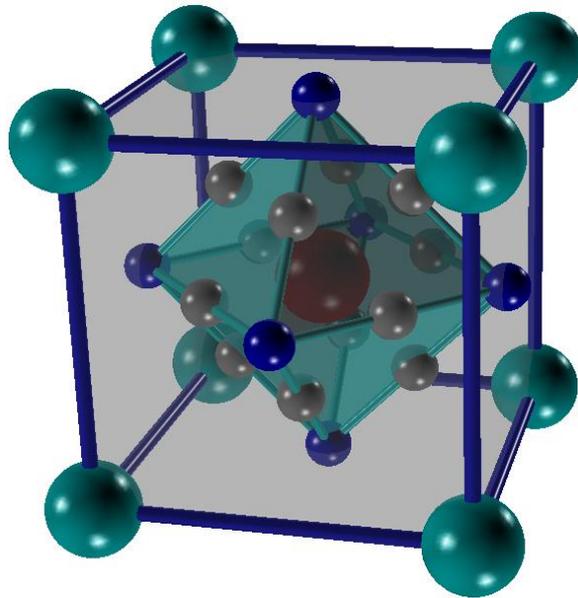


Figura 18. Célula unitária do  $Li_3OCl$ . As esferas em cinza mostram todas as posições equivalentes por simetria a  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2})$ , cujo sítio de Wyckoff é o 12j.

#### 4.3.1 *Influência da temperatura sobre a formação dos defeitos*

Como os materiais estudados apresentam uma transição superiônica, [3] na qual há uma mudança súbita no comportamento da condutividade, torna-se relevante investigar a dependência da

energia de Gibbs de formação dos defeitos com a temperatura. Assim, investigamos a energia de Gibbs de formação de cada defeito no intervalo de temperatura entre 0K e 600K. A partir da dependência desta com a temperatura, podemos obter a entalpia, a entropia e o calor específico de formação do defeito. Há duas formas de fazer isso. A primeira é por derivações numéricas, enquanto a segunda envolve ajustar a energia de Gibbs com uma função analítica, para em seguida obter as demais grandezas a partir de derivadas analíticas desta função. Por fornecer o valor das demais grandezas em forma de uma função contínua, em vez de retornar seus valores apenas em alguns pontos, optamos pelo segundo método.

Ao plotarmos a energia de Gibbs de formação de diversos defeitos em função da temperatura, pudemos observar que sempre era possível ajustá-la de forma excelente utilizando uma função da seguinte forma:

$$G(T) = H_0 - \frac{\pi^4}{5} n k_B T \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 + k_B \theta e^{-\frac{\theta}{T}} \left[ b_0 + b_1 \left(\frac{T}{\theta}\right) + b_2 \left(\frac{T}{\theta}\right)^2 + b_3 \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 + b_4 \left(\frac{T}{\theta}\right)^4 \right], \quad (4.9)$$

onde  $H_0, \theta, n, b_0, b_1, b_2, b_3$  e  $b_4$  são parâmetros ajustáveis, sendo que os seis últimos são adimensionais. Já  $H_0$  possui unidade de energia, sendo dado em eV, e  $\theta$  possui unidade de temperatura, sendo dado em K.

Assim, a entropia<sup>19</sup> obedece a seguinte função:

$$S(T) = \frac{4\pi^4}{5} n k_B \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 - k_B \left(\frac{\theta}{T}\right) e^{-\theta/T} \left[ b_0 \left(\frac{\theta}{T}\right) + b_1 + (b_1 + b_2) \left(\frac{T}{\theta}\right) + (2b_2 + b_3) \left(\frac{T}{\theta}\right)^2 + (3b_3 + b_4) \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 + 4b_4 \left(\frac{T}{\theta}\right)^4 \right], \quad (4.10)$$

visto que

$$S(T) = - \left( \frac{\partial G(T)}{\partial T} \right)_{N,P}. \quad (4.11)$$

De posse da energia de Gibbs e da entropia, podemos também obter expressões para a entalpia e calor específico a pressão constante:

---

<sup>19</sup> Note que esta entropia é puramente vibracional, pois estamos considerando a formação de um único defeito, não havendo, portanto, a contribuição de entropia configuracional (relacionada às diversas formas possíveis de distribuir os defeitos ao longo do cristal).

$$\begin{aligned}
H(T) = H_0 + \frac{3\pi^4}{5} nk_B T \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \\
- k_B \theta e^{-\theta/T} \left[ b_0 \left(\frac{\theta}{T}\right) + (b_1 - b_0) + b_2 \left(\frac{T}{\theta}\right) + (b_2 + b_3) \left(\frac{T}{\theta}\right)^2 + (2b_3 \right. \\
\left. + b_4) \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 + 3b_4 \left(\frac{T}{\theta}\right)^4 \right]; \quad (4.12)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
C_P(T) = \frac{12\pi^4}{5} nk_B \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \\
- k_B \left(\frac{\theta}{T}\right)^3 e^{-\theta/T} \left[ b_0 + (b_1 - 2b_0) \left(\frac{T}{\theta}\right) + b_2 \left(\frac{T}{\theta}\right)^2 + (2b_2 + b_3) \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \right. \\
\left. + (2b_2 + 4b_3 + b_4) \left(\frac{T}{\theta}\right)^4 + 6(b_3 + b_4) \left(\frac{T}{\theta}\right)^5 + 12b_4 \left(\frac{T}{\theta}\right)^6 \right], \quad (4.13)
\end{aligned}$$

visto que

$$H(T) = G(T) + TS(T); \quad (4.14)$$

$$C_P(T) = \left( \frac{\partial H(T)}{\partial T} \right)_{N,P}. \quad (4.15)$$

Vemos que, enquanto a entropia e o calor específico a pressão constante são nulos no zero absoluto, isto é,

$$S(0) = C_P(0) = 0, \quad (4.16)$$

a energia de Gibbs e a entalpia assumem o valor  $H_0$  no zero absoluto:

$$G(0) = H(0) = H_0. \quad (4.17)$$

Além disso, para baixas temperaturas, o termo da exponencial tende rapidamente a zero quando a temperatura tende a zero na equação (4.13), de forma que, nesse caso,

$$C_P(T) = \frac{12\pi^4}{5} nk_B \left(\frac{T}{\theta}\right)^3, \quad (4.18)$$

o que está em pleno acordo tanto com os dados experimentais para cristais iônicos quanto com o que é previsto pelo modelo de Debye para o calor específico vibracional no limites de baixas temperaturas. [30] O fato de a entropia vibracional ser nula no zero absoluto também está em acordo com o que é esperado para sistemas em que o estado fundamental não é degenerado.

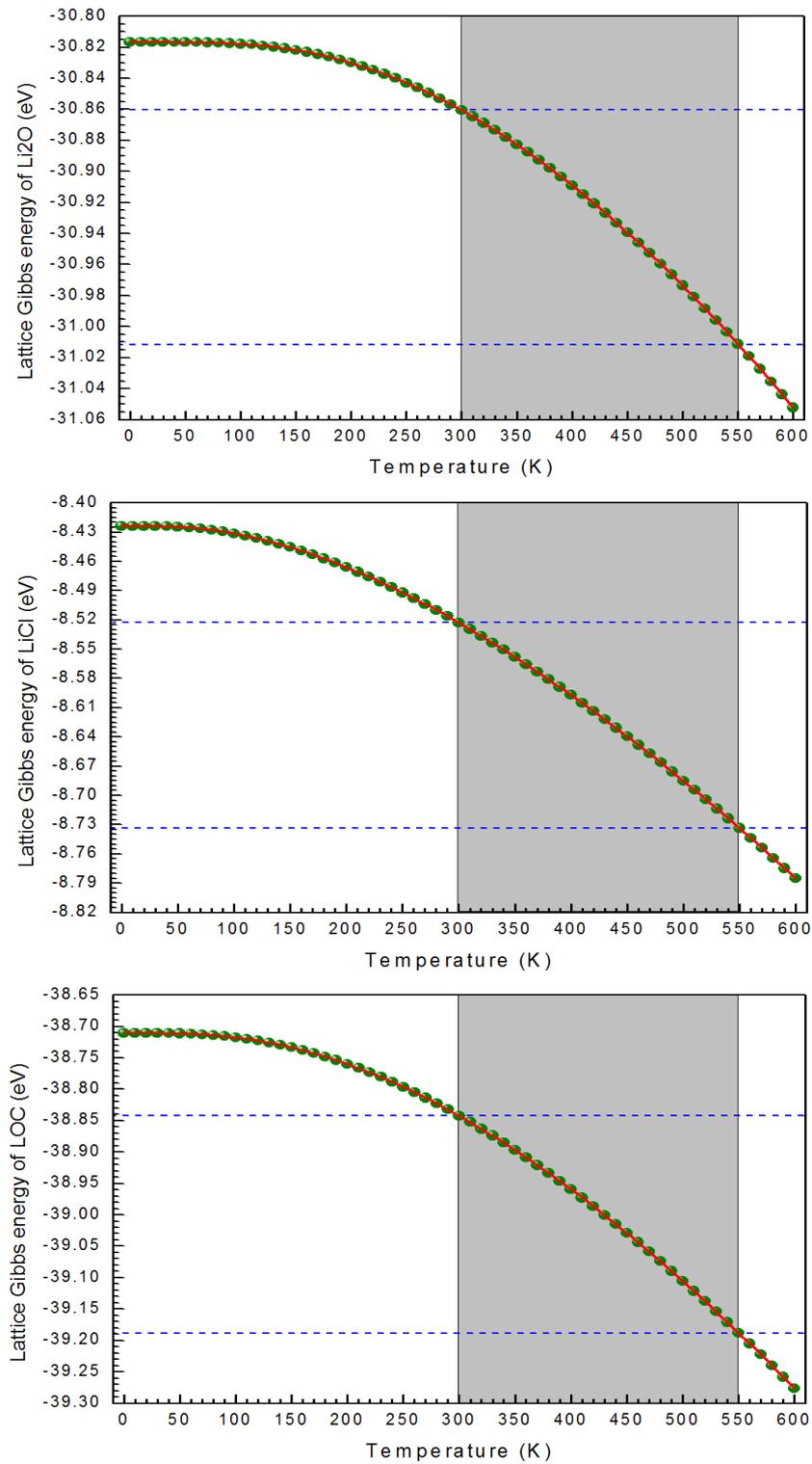


Figura 19. Dependência com a temperatura da energia de Gibbs dos cristais  $Li_2O$ ,  $LiCl$  e  $Li_3OCl$

#### 4.3.2 Energias de formação da rede e estabilidade termodinâmica

Para o cálculo de alguns defeitos intrínsecos, como defeitos de Schottky e pseudo-Schottky, são necessárias as energias de Gibbs dos cristais envolvidos. Portanto, as energias de

Gibbs da rede dos cristais  $Li_3OCl$ ,  $Li_2O$  e  $LiCl$  foram calculadas no intervalo 0 – 600 K. Estas também foram empregadas para estudar a estabilidade termodinâmica do  $Li_3OCl$  por meio da energia de Gibbs da reação de decomposição

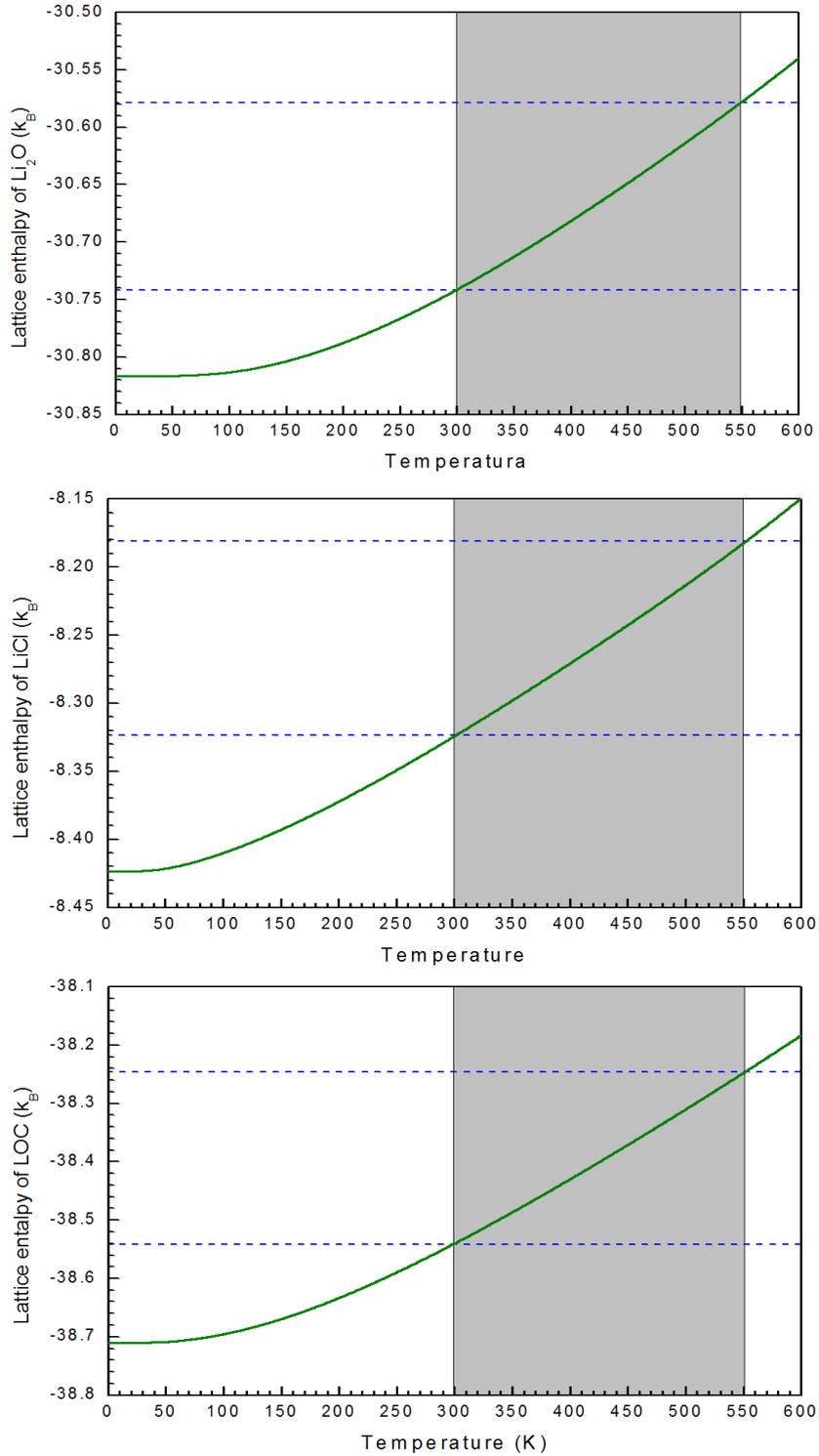


Figura 20. Dependência com a temperatura da entalpia dos cristais  $Li_2O$ ,  $LiCl$  e  $Li_3OCl$ .

sendo que podemos dizer que o  $Li_3OCl$  é termodinamicamente estável caso a energia de Gibbs da reação seja positiva.

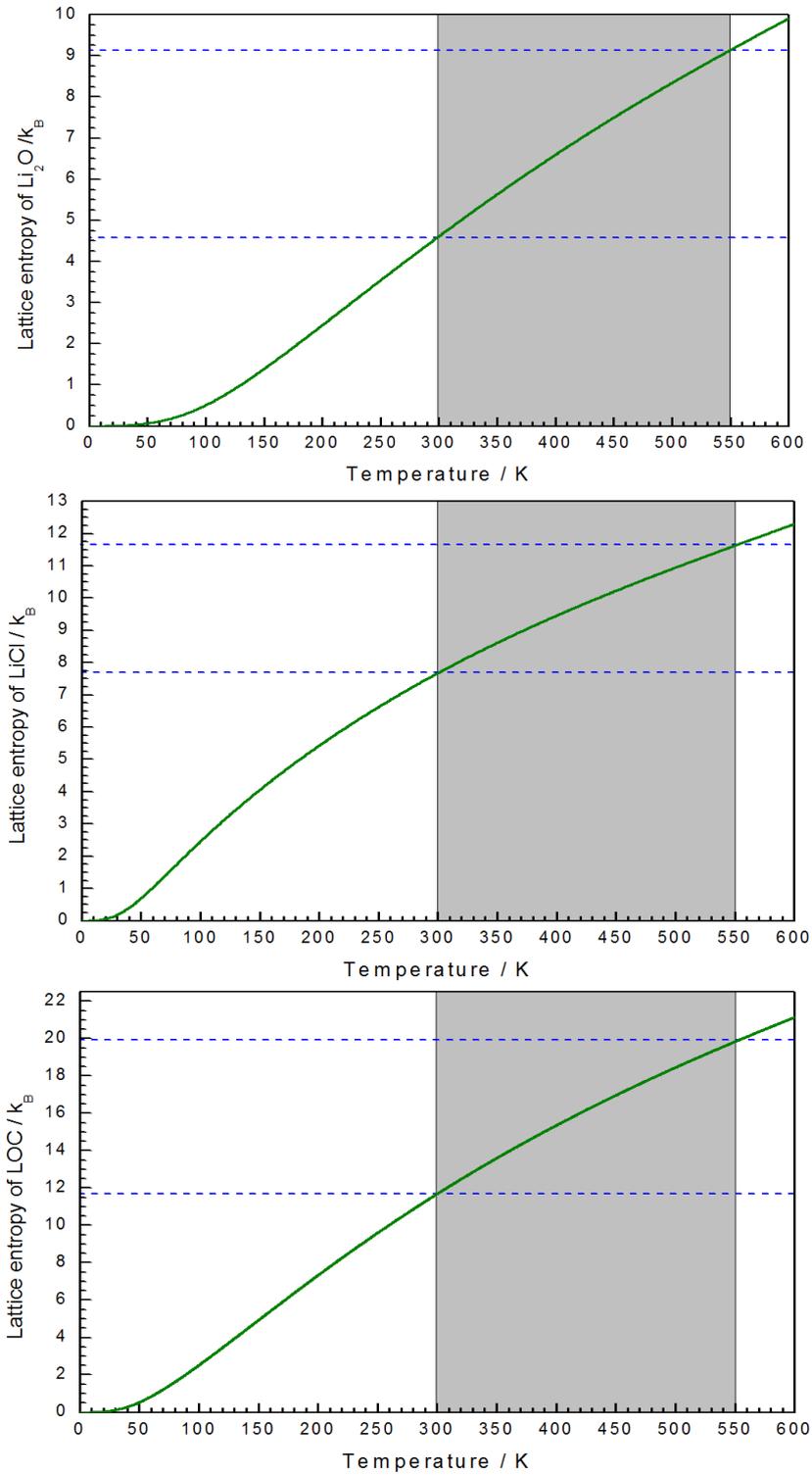


Figura 21. Dependência com a temperatura da entropia dos cristais  $Li_2O$ ,  $LiCl$  e  $Li_3OCl$ .

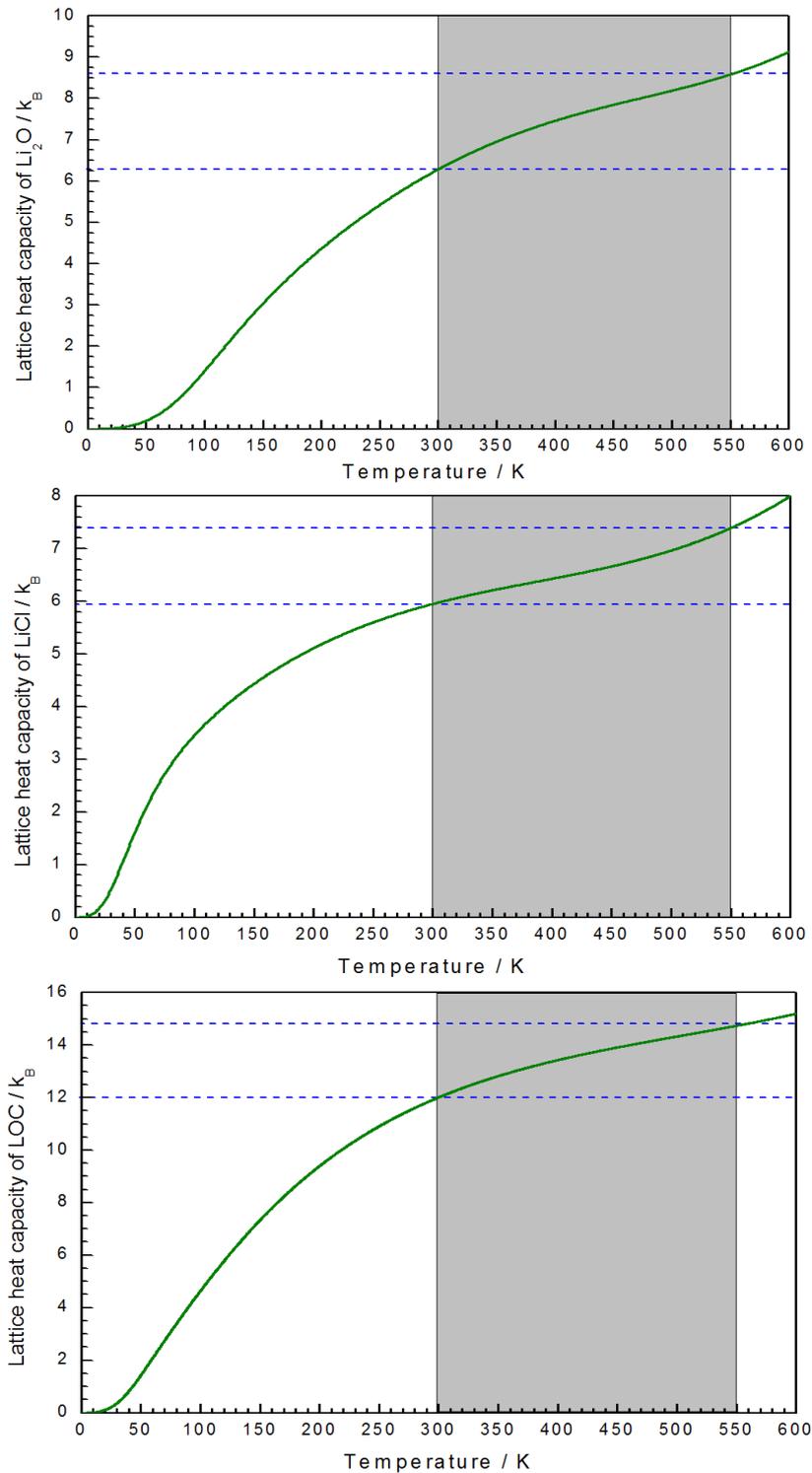


Figura 22. Dependência com a temperatura do calor específico a pressão constante dos cristais  $Li_2O$ ,  $LiCl$  e  $Li_3OCl$ .

A Figura 19 mostra a dependência com a temperatura da energia de Gibbs dos cristais  $Li_2O$ ,  $LiCl$  e  $Li_3OCl$ , enquanto a Figura 20, a Figura 21, e a Figura 22 mostram os valores de entalpia, entropia e calor específico a pressão constante correspondentes. Os pontos foram obtidos diretamente a partir dos valores calculados em cada simulação. Em todos os gráficos, a região

sombreada corresponde à região onde a condutividade já foi obtida experimentalmente, enquanto as retas tracejadas indicam o valor superior e o valor inferior que a grandeza plotada assume dentro da região experimental. Já as curvas em vermelho nos gráficos da energia de Gibbs indicam o ajuste (a partir da equação (4.9)) utilizado para obter a entalpia, a entropia e o calor específico a pressão constante. Os coeficientes obtidos a partir do ajuste da energia de Gibbs através da equação (4.9) são dados na Tabela IV.

Podemos observar que, para os três compostos simulados, a energia de Gibbs diminui com a temperatura, o que corresponde a entropias positivas, conforme esperado. Além disso, a entalpia e a entropia aumentam com a temperatura. Podemos observar também que o calor específico de cada material segue com boa aproximação a lei de Dulong-Petit [30] a altas temperaturas ( $9 k_B$ ,  $6 k_B$  e  $15 k_B$ , respectivamente, para  $Li_2O$ ,  $LiCl$  e  $Li_3OCl$ ). Os valores estão um pouco acima do que poderíamos esperar do modelo, mas é possível que a expansão térmica (não prevista no modelo de Dulong-Petit) tenha um papel fundamental nisso. Além disso, há estudos experimentais que mostram que alguns sólidos cristalinos realmente apresentam desvios, possuindo valores de calor específico maiores que os esperados a altas temperaturas. [31]

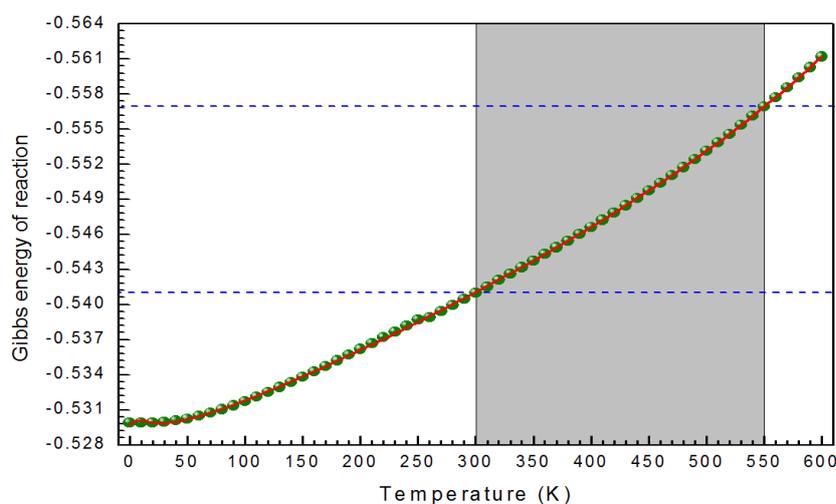


Figura 23. Dependência com a temperatura da energia de Gibbs da reação de decomposição do  $Li_3OCl$ .

A Figura 23 mostra a dependência com a temperatura da energia de Gibbs da reação de decomposição do  $Li_3OCl$ . Vemos que a reação de decomposição é exotérmica, uma vez que  $G$  é sempre negativa. Isto implica que o  $Li_3OCl$  deve ser termodinamicamente metaestável. Esta conclusão é similar àquela obtida através de cálculos *ab initio* recentemente, onde os autores calcularam a entalpia da reação a 0 K e obtiveram um valor negativo [12]. Contudo, a grandeza adequada para definir a estabilidade é a energia de Gibbs, de forma que considerações em termos da

entalpia não são definitivas. Assim, aqueles autores [12] conjecturaram que a contribuição entrópica da energia de Gibbs poderia estabilizar o  $Li_3OCl$  à temperatura ambiente. Para isso, a entropia da reação deveria ser positiva. Vemos que, na verdade, o que ocorre é o comportamento contrário: a energia da reação de decomposição diminui com o aumento da temperatura, como mostra a Figura 23(d), o que implica em uma entropia de reação negativa.

Tabela IV. Parâmetros de ajuste para a energia de Gibbs de rede dos compostos estudados e para a reação de decomposição.

<i>Parâmetro</i>	<i>Li<sub>2</sub>O</i>	<i>LiCl</i>	<i>Li<sub>3</sub>OCl</i>	<i>Decomposição</i>
$H_0/eV$	-30,81669	-8,42372	-38,71051	-0,52978
$n$	3	2	5	5
$\theta/K$	764,31146	283,60291	441,67071	18,73889
$b_0$	-1,01283	-0,05075	1,5566	5,22342
$b_1$	8,17565	2,29147	6,05644	15,81352
$b_2$	8,15811	14,99853	38,02295	48,69357
$b_3$	74,83932	40,01546	100,36214	97,40947
$b_4$	52,45626	38,81941	96,90599	97,40908

Contudo, mesmo a energia de Gibbs da reação sendo negativa, experimentalmente se observa que o material não se decompõe de forma espontânea, de forma que este não pode ser instável. Isso pode ser explicado pelo fato de que reações possuem barreiras de energia de ativação que devem ser vencidas a fim de levar o sistema para uma configuração de menor energia (neste caso, a decomposição do material). Neste caso, a barreira deve ser alta o suficiente para que a reação de decomposição não ocorra a menos que seja fornecida ao material uma quantidade de energia suficiente para vencê-la. Assim, a reação não ocorreria de forma espontânea, de forma que o cristal se encontra em um panorama de metaestabilidade termodinâmica.

### 4.3.3 Defeitos básicos

Uma vez que temos as energias de formação das diversas redes, passaremos a analisar o comportamento com a temperatura dos defeitos básicos, que consistem de vacâncias e interstícios de lítio. A Figura 24 mostra a dependência com a temperatura da energia de Gibbs de formação de uma vacância de cloro, lítio e oxigênio. Já a Figura 25 e a Figura 26 mostram as entalpias e entropias correspondentes.

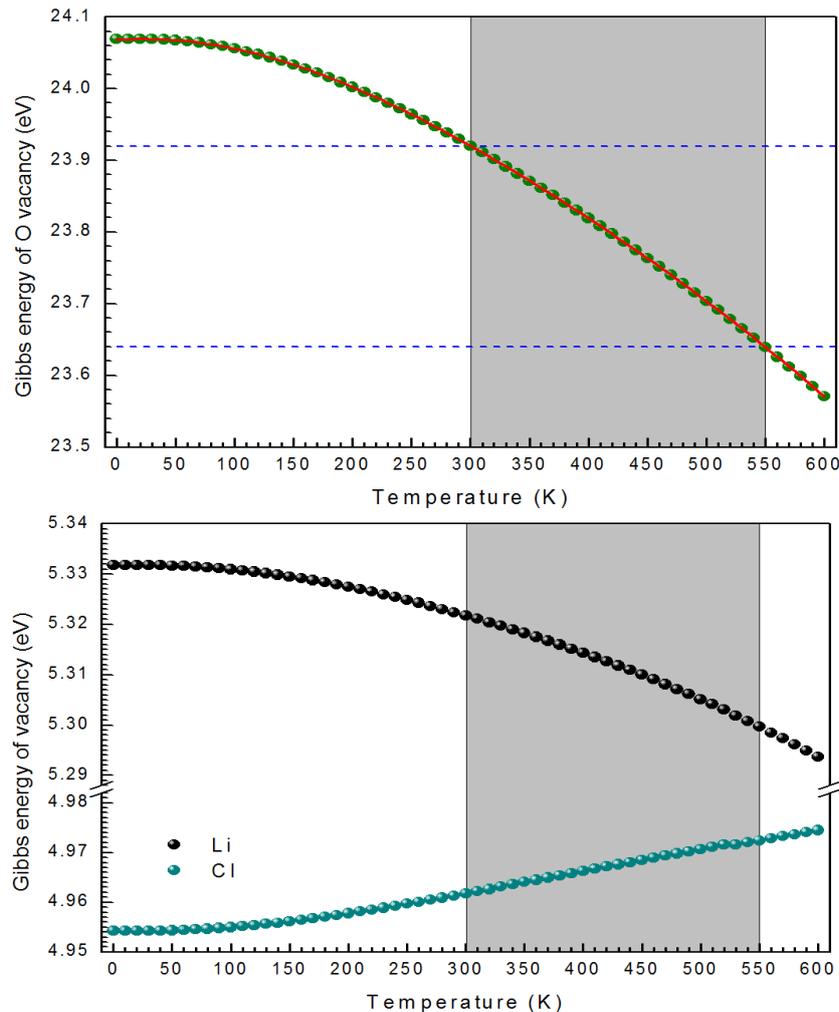


Figura 24. Dependência com a temperatura da energia de Gibbs de formação de uma vacância de oxigênio, de lítio e de cloro.

Observa-se que, enquanto as energias de Gibbs de formação de vacâncias de lítio e oxigênio diminuem com a temperatura, o que corresponde a entropias de formação positivas, a energia de Gibbs de formação de uma vacância de cloro aumenta com a temperatura, o que corresponde a uma entropia de formação negativa. Isto não é um problema, pois a entropia de formação é apenas uma diferença de entropias (positivas), e esta diferença pode ser positiva ou negativa. Além disso, notamos que o crescimento ou decaimento das entalpias segue o mesmo padrão da entropia. Isto é, se a entropia diminui com a temperatura, a entalpia apresenta o mesmo

comportamento e vice-versa. Esse comportamento é esperado, como mostrado a seguir. Diferenciando a equação (4.12) em relação à temperatura e usando a relação diferencial entre a entropia e a energia de Gibbs dada na equação (4.11), temos:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial H(T)}{\partial T}\right)_{N,P} &= \left(\frac{G(T)}{\partial T}\right)_{N,P} + S(T) + T \left(\frac{\partial S(T)}{\partial T}\right)_{N,P} \Rightarrow \\ \left(\frac{\partial H(T)}{\partial T}\right)_{N,P} &= -S(T) + S(T) + T \left(\frac{\partial S(T)}{\partial T}\right)_{N,P} \Rightarrow \\ \left(\frac{\partial H(T)}{\partial T}\right)_{N,P} &= T \left(\frac{\partial S(T)}{\partial T}\right)_{N,P}, \end{aligned} \quad (4.20)$$

o que nos mostra que a inclinação da entalpia deve ser idêntica à da entropia [32], exceto por um termo monotonamente crescente (a temperatura).

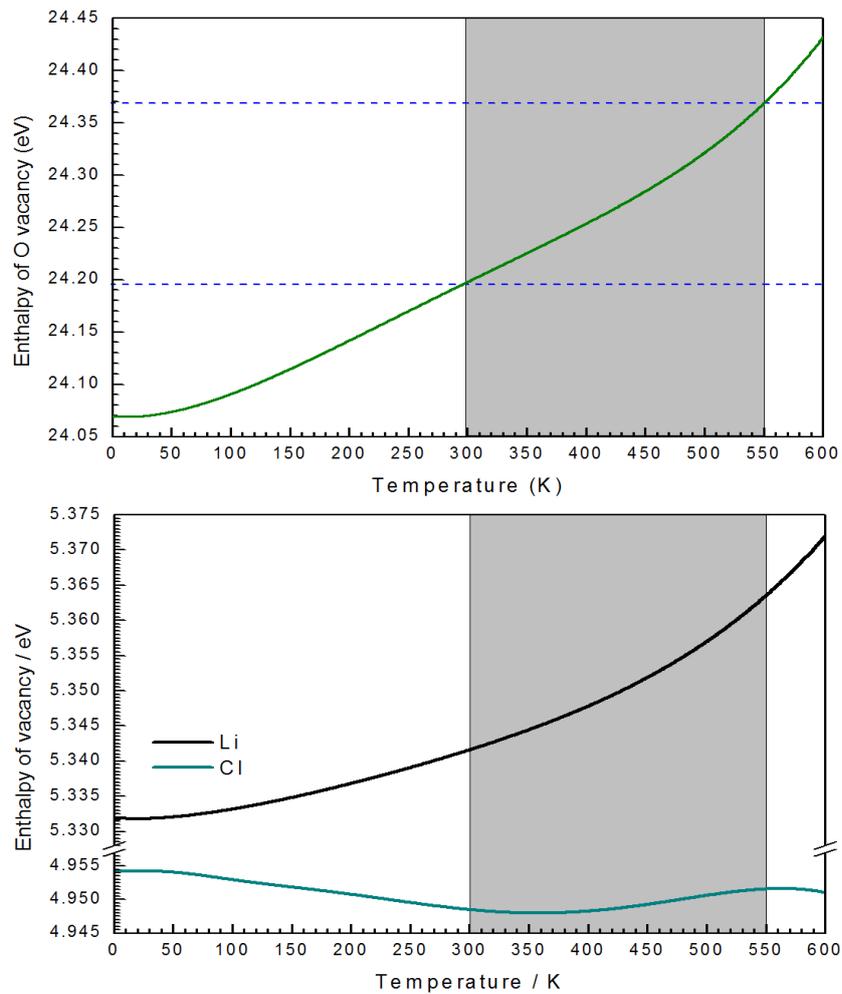


Figura 25. Dependência com a temperatura da entalpia de formação de uma vacância de oxigênio, de lítio e de cloro.

Neste ponto é interessante discutir a respeito do sinal da energia de Gibbs e sobre a estatística da distribuição de vacâncias e interstícios. A energia de Gibbs da rede para cristais estáveis deve ser sempre negativa, pois o sistema encontra-se em um estado ligado. Por outro lado, a energia de Gibbs de formação de um interstício em uma posição estável tende a ser negativa, visto que adicionar íons ao cristal reduz sua energia (pois o cristal é um sistema em estado ligado). Por outro lado, o inverso ocorre com a energia de Gibbs de formação de uma vacância, pelo mesmo motivo. Todas essas características físicas estão em completo acordo com os resultados obtidos.

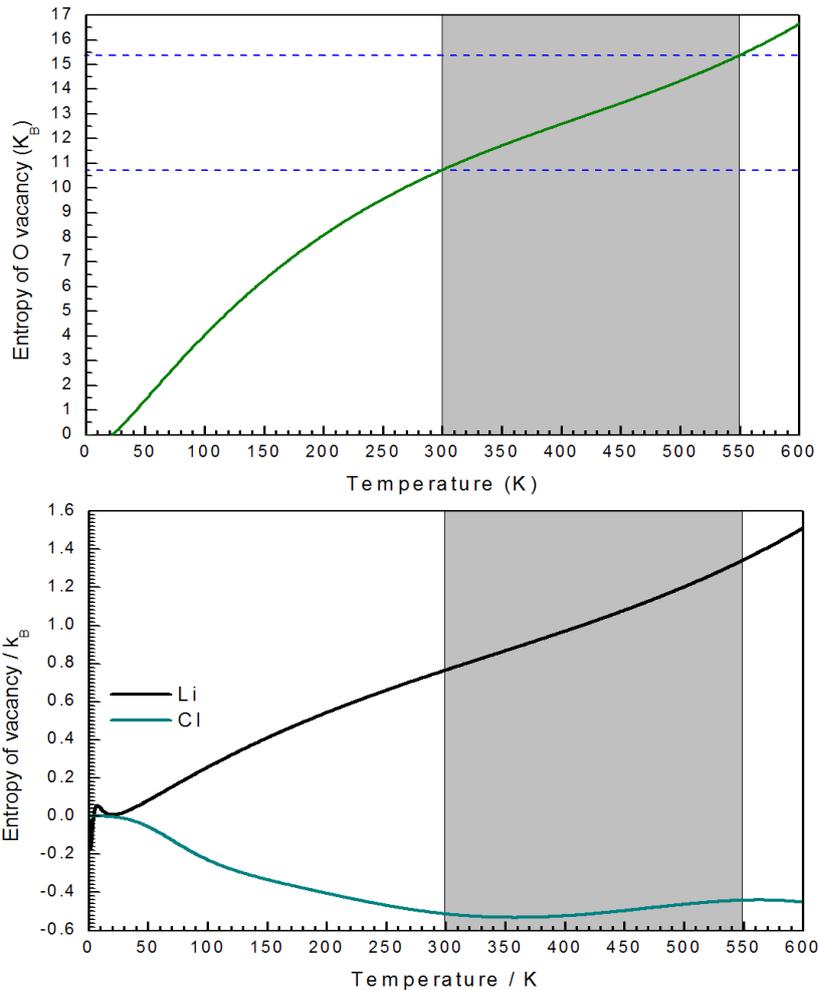


Figura 26. Dependência com a temperatura da entropia de formação de uma vacância de oxigênio, de lítio e de cloro.

Exibiremos agora os gráficos relativos à formação de interstícios de lítio no  $Li_3OCl$ . A Figura 27 mostra a dependência com a temperatura da energia de Gibbs de formação de um interstício de lítio nas quatro posições investigadas, enquanto a Figura 28 e a Figura 29 mostram as entalpias e entropias correspondentes.

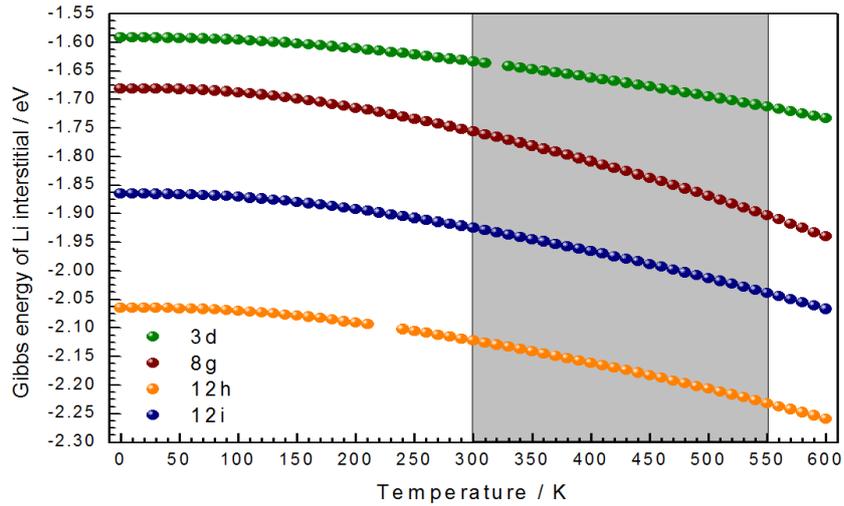


Figura 27. Dependência com a temperatura da energia de Gibbs de formação de um interstício de lítio nas quatro posições investigadas.

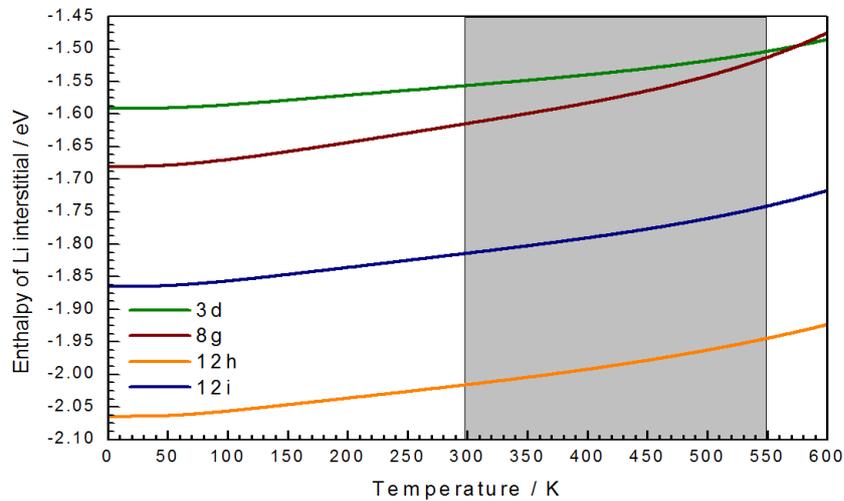


Figura 28. Dependência com a temperatura da entalpia de formação de um interstício de lítio nas quatro posições investigadas.

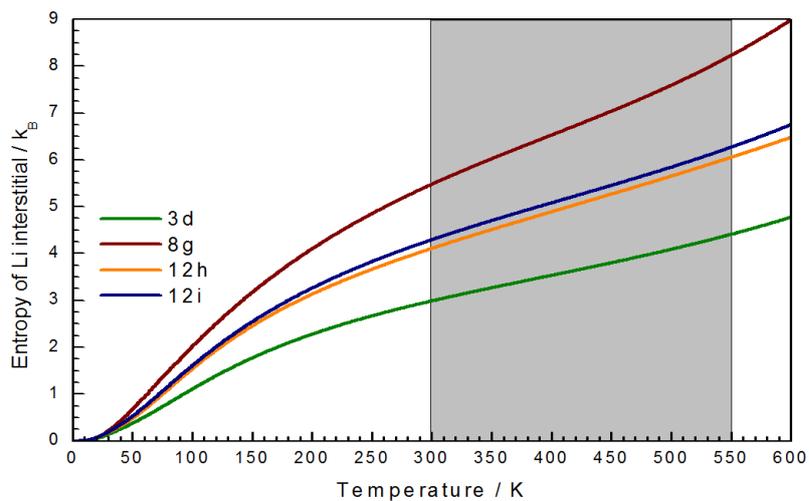


Figura 29. Dependência com a temperatura da entropia de formação de um interstício de lítio nas quatro posições investigadas.

Considerando a distribuição estatística dos interstícios no cristal, podemos observar que o interstício com menor energia de formação em todo intervalo de temperatura é aquele no sítio 12h, ou seja, na posição  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, 0)$ , como já discutido. Isso significa que a maioria dos interstícios será formada no sítio 12h, em posições equivalentes a esta por simetria. Além disso, observamos que, enquanto as energias de Gibbs decrescem com a temperatura, as entalpias crescem, seguindo o mesmo padrão das entropias. Notamos ainda uma característica interessante: apesar de as entalpias de formação de interstícios nos sítios 3d e 8g serem praticamente idênticas a 550 K, as energias de Gibbs correspondentes são consideravelmente diferentes, devido às contribuições entrópicas, que são bem diferentes entre si. Tal resultado mostra que é importante levarmos a entropia em conta, minimizando a energia de Gibbs em vez da entalpia.

A Tabela V reúne os parâmetros de ajuste da energia de Gibbs de formação das vacâncias, enquanto a Tabela VI mostra os parâmetros relativos à formação de interstícios.

Tabela V. Parâmetros de ajuste para a energia de Gibbs de formação das vacâncias investigadas.

<i>Parâmetro</i>	$v'_{Li}$	$v''_O$	$v'_{Cl}$
$H_0/eV$	5,3318	24,06905	4,95426
$n$	-1	-1	-1
$\theta/K$	9,80686	68,54706	557,2718
$b_0$	-1,07897	-0,79676	-0,64523
$b_1$	-3,11879	-3,34626	-3,40358
$b_2$	-9,76407	-12,13308	-6,23741
$b_3$	-19,48156	-19,26834	-23,64379
$b_4$	-19,48182	-19,49096	-17,97813

Tabela VI. Parâmetros de ajuste para a energia de Gibbs de formação de interstícios nas quatro posições investigadas.

<i>Parâmetro</i>	$i_{Li}(3d)$	$i_{Li}(8g)$	$i_{Li}(12i)$	$i_{Li}(12h)$
$H_0/eV$	-1,59177	-1,68078	-1,86514	-2,06478
$n$	1	1	1	1
$\theta/K$	229,45989	199,604	200,5984	201,15773
$b_0$	0,81851	0,26767	0,76766	1,04946
$b_1$	0,53283	0,64524	0,23889	-0,3433
$b_2$	9,08944	7,16193	8,46595	9,1507
$b_3$	19,65567	20,18807	19,77685	19,5278
$b_4$	19,44058	19,37799	19,43584	19,4682

#### 4.3.4 Defeitos Compostos

Uma vez que calculamos os defeitos básicos, podemos calcular os defeitos compostos (Schottky, pseudo-Schottky de  $Li_2O$ , pseudo-Schottky de  $LiCl$  e Frenkel<sup>20</sup>). As energias de Gibbs foram obtidas a partir dos defeitos pontuais, cujos comportamentos já foram discutidos, usando as relações (4.1), (4.2), (4.3) e (4.4).

É importante salientar que as energias de Gibbs plotadas foram divididas pelo número de defeitos constituintes, para fins de comparação. Assim, as energias de Gibbs associadas aos defeitos de Frenkel e pseudo-Schottky de  $LiCl$  tiveram seus valores divididos por 2, enquanto aquela associada ao pseudo-Schottky de  $Li_2O$  foi dividida por 3 e a referente ao defeito de Schottky foi dividida por 5.

A Figura 30 mostra a dependência com a temperatura da energia de Gibbs de formação de defeitos de Schottky, pseudo-Schottky de  $Li_2O$  e pseudo-Schottky de  $LiCl$ . Já a Figura 31 e a Figura 32 mostram as entalpias e entropias correspondentes. Vemos que as energias de Gibbs de formação de todos eles são positivas, conforme esperado. Energias negativas corresponderiam a concentrações de defeitos maiores que 1, o que não tem significado físico<sup>21</sup>. Vemos também que as energias de Gibbs diminuem com a temperatura, o que corresponde a entropias positivas. Além disso, as entalpias são crescentes, seguindo o mesmo padrão das entropias.

Outra característica interessante pode ser observada: apesar de as entalpias de formação dos defeitos de Schottky e de pseudo-Schottky de  $Li_2O$  possuírem valores distintos e tenderem a se afastar com o aumento da temperatura, as energias de Gibbs correspondentes tendem a se aproximar, assumindo valores idênticos a 550 K. Isso ocorre porque, embora a entalpia de formação do defeito de pseudo-Schottky de  $Li_2O$  seja maior que a do defeito de Schottky, os resultados mostram que o mesmo vale para as entropias, neste caso. Como as entropias estabelecem a taxa de decaimento da energia de Gibbs, uma maior entropia corresponde a um decaimento mais rápido da energia de Gibbs. Por isso, a energia de Gibbs de formação do defeito de pseudo-Schottky de  $Li_2O$  decai mais rápido. Tal resultado novamente mostra a importância de levarmos a entropia em conta, minimizando a energia de Gibbs em vez da entalpia.

---

<sup>20</sup> Para as 4 posições de interstício simuladas.

<sup>21</sup> Veja a Seção 4.4.

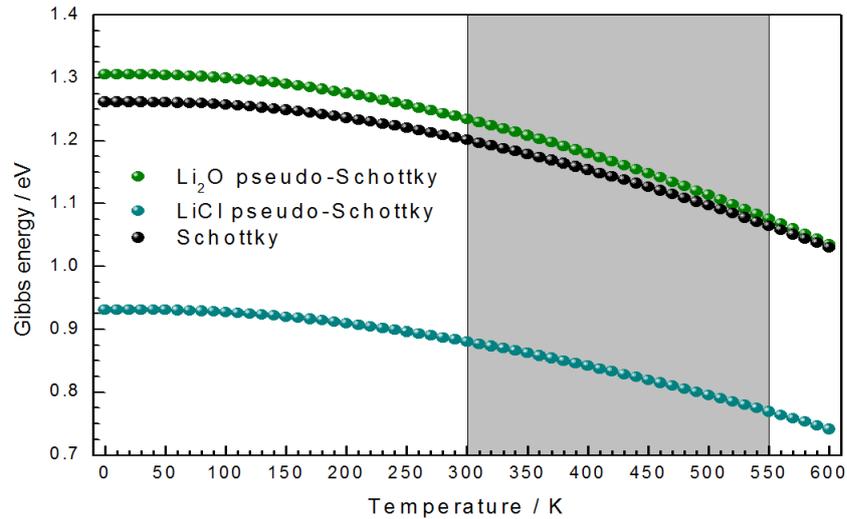


Figura 30. Dependência com a temperatura da energia de Gibbs de formação dos defeitos de pseudo-Schottky de  $\text{Li}_2\text{O}$ , pseudo-Schottky de  $\text{LiCl}$  e Schottky.

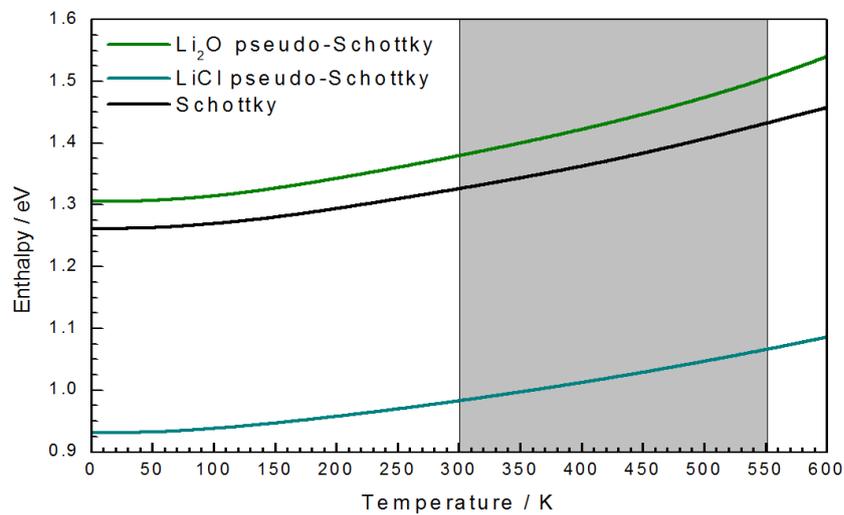


Figura 31. Dependência com a temperatura da entalpia de formação dos defeitos de pseudo-Schottky de  $\text{Li}_2\text{O}$ , pseudo-Schottky de  $\text{LiCl}$  e Schottky.

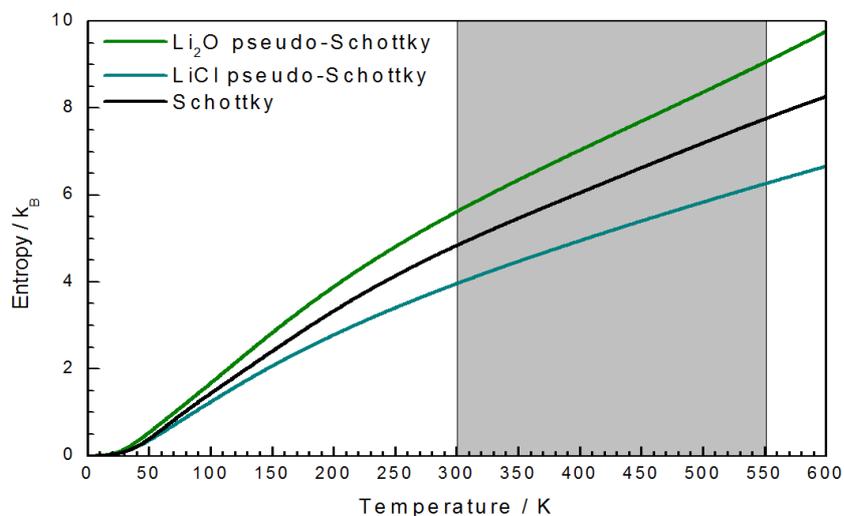


Figura 32. Dependência com a temperatura da entropia de formação dos defeitos de pseudo-Schottky de  $\text{Li}_2\text{O}$ , pseudo-Schottky de  $\text{LiCl}$  e Schottky.

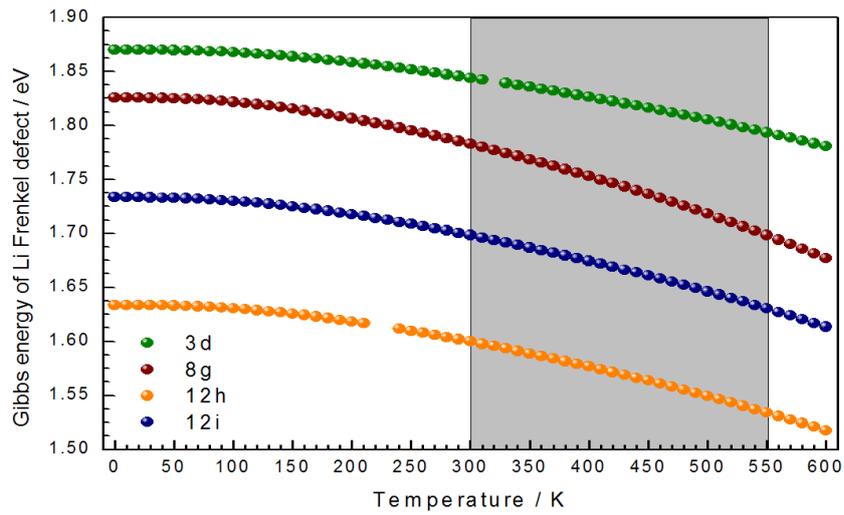


Figura 33. Dependência com a temperatura da energia de Gibbs de formação de um defeito de Frenkel para as quatro posições investigadas de interstícios.

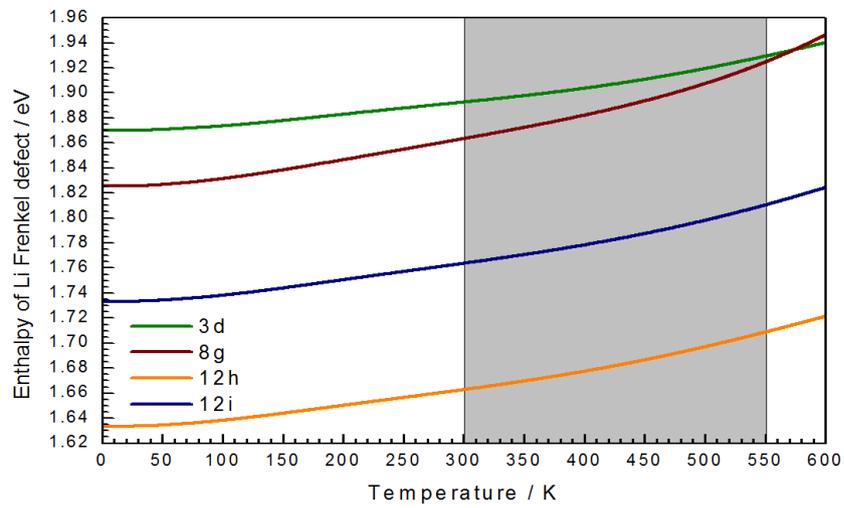


Figura 34. Dependência com a temperatura da entalpia de formação de um defeito de Frenkel para as quatro posições investigadas de interstícios.

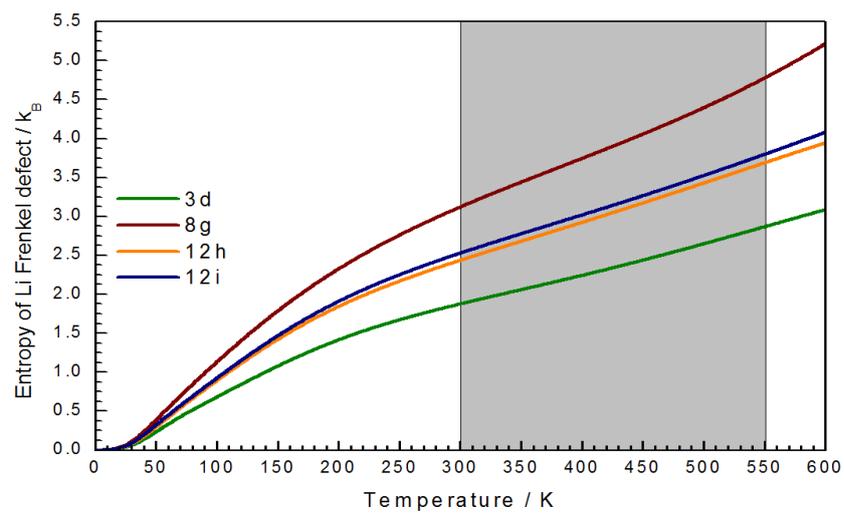


Figura 35. Dependência com a temperatura da entropia de formação de um defeito de Frenkel para as quatro posições investigadas de interstícios.

O comportamento com a temperatura da energia de Gibbs para os defeitos de Frenkel de lítio, para as quatro posições de interstícios, é dado na Figura 33. As Figura 34 e Figura 35 mostram as entalpias e entropias correspondentes. Os comportamentos gerais são os mesmos que aqueles para os interstícios, visto que apenas somamos o mesmo termo a todas as energias de Gibbs (relativo à vacância de lítio).

O defeito de Frenkel de lítio que apresenta menor energia de Gibbs por defeito é aquele em que o interstício ocupa a posição  $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, 0\right)$ , encontrando-se no intervalo  $1,53 - 1,60 \text{ eV}$  para o intervalo de temperaturas investigado experimentalmente. Assim, a maioria dos interstícios de lítio deverá ser gerada pela criação de defeitos de Frenkel cujo interstício encontra-se na posição  $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, 0\right)$ .

Entre todos os defeitos intrínsecos investigados, o que apresentou menor energia de Gibbs por defeito foi o pseudo-Schottky de  $\text{LiCl}$ , encontrando-se no intervalo  $0,77 - 0,88 \text{ eV}$  para o intervalo de temperaturas investigado experimentalmente. Portanto, a maioria das vacâncias de lítio termicamente geradas<sup>22</sup> deverá ser criada mediante defeitos de pseudo-Schottky de  $\text{LiCl}$ .

A Tabela VII reúne os parâmetros de ajuste da energia de Gibbs de formação de defeitos de Schottky e pseudo-Schottky, enquanto a Tabela VIII mostra os parâmetros relativos à formação de defeitos de Frenkel.

Tabela VII. Parâmetros de ajuste para a energia de Gibbs de formação dos defeitos de pseudo-Schottky e Schottky.

<i>Parâmetro</i>	<i>Schottky</i>	<i>pseudo – Schottky de LiCl</i>	<i>pseudo – Schottky de Li<sub>2</sub>O</i>
$H_0/\text{eV}$	1,26164	<b>0,93116</b>	1,30538
$n$	5	2	3
$\theta/\text{K}$	484,44364	353,8772	342,04394
$b_0$	5,25084	0,86773	2,15301
$b_1$	1,32731	2,62537	3,45593
$b_2$	59,60772	18,25704	27,81586
$b_3$	89,10759	38,90294	58,57215
$b_4$	99,37944	38,97861	58,34599

<sup>22</sup> Poderá haver vacâncias de lítio geradas por impurezas catiônicas aliovalentes, como mecanismo de compensação de carga. Estas, contudo, não são termicamente geradas, pois a concentração destas depende apenas do número de impurezas, não da temperatura.

Tabela VIII. Parâmetros de ajuste para a energia de Gibbs de formação de um defeito de Frenkel cujo interstício se encontra em uma das quatro posições investigadas.

Parâmetro	Frenkel de Li com interstício no sítio de Wyckoff			
	3d	8g	12i	12h
$H_0/eV$	1,87	1,8255	1,73333	1,6335
$n$	2	2	2	2
$\theta/K$	406,32953	330,24641	354,20052	369,33395
$b_0$	2,17815	1,27659	1,74111	1,74311
$b_1$	0,72973	2,7815	1,67313	1,32218
$b_2$	23,68873	18,91352	21,25387	22,09581
$b_3$	36,39048	39,23144	37,91569	37,28635
$b_4$	39,44593	38,82606	39,10779	39,25874

#### 4.4 Concentração de vacâncias

A partir das energias de formação para os defeitos de Frenkel, Schottky e pseudo-Schottky, podemos estimar a concentração de vacâncias e interstícios de lítio gerados por cada um desses defeitos em função da temperatura. Determinaremos aqui apenas a concentração de vacâncias de lítio devido ao defeito de pseudo-Schottky de  $LiCl$ , visto que a energia de Gibbs de formação deste defeito é muito inferior à dos demais.

Para determiná-la, partimos da seguinte equação: [33]

$$\left[ \beta \left( G_{Li}^{(v)} + G_{Li}^{(0)} \right) + \ln(\eta_{Li}) \right] dv_{Li} + \left[ \beta \left( G_{Cl}^{(v)} + G_{Cl}^{(0)} \right) + \ln(\eta_{Cl}) \right] dv_{Cl}, \quad (4.21)$$

onde  $v_{Li}$  e  $v_{Cl}$  são os números de vacâncias de lítio e cloro por unidade de volume, respectivamente;  $N_{Li}$  e  $N_{Cl}$  são o número de posições de lítio e cloro (por unidade de volume) no cristal e

$$\eta_{Li} = \frac{v_{Li}}{N_{Li}} \quad (4.22)$$

e

$$\eta_{Cl} = \frac{v_{Cl}}{N_{Cl}} \quad (4.23)$$

são, por definição, a concentração de defeitos de lítio e cloro no cristal. Sabemos que no LOC, é válida a seguinte relação:

$$N_{Cl} = \frac{N_{Li}}{3}. \quad (4.24)$$

Por outro lado, o defeito de pseudo-Schottky de  $LiCl$  impõe o seguinte vínculo para o número de vacâncias de lítio e cloro:

$$v_{Li} = v_{Cl}; \quad (4.25)$$

$$dv_{Li} = dv_{Cl}. \quad (4.26)$$

Assim, temos a seguinte relação para a concentração de vacâncias.

$$\eta_{Cl} = \frac{v_{Cl}}{N_{Cl}} = \frac{3v_{Li}}{N_{Li}} = 3\eta_{Li} \quad (4.27)$$

Substituindo as relações acima na equação (4.21), empregando a equação (4.3) e a relação

$$G_{Li}^{(0)} + G_{Cl}^{(0)} = G_{LiCl}^{(0)}, \quad (4.28)$$

obtemos:

$$\eta_{Li} = \frac{1}{\sqrt{3}} \exp\left(-\beta \frac{G_{LiCl}^{(PS)}}{2}\right). \quad (4.29)$$

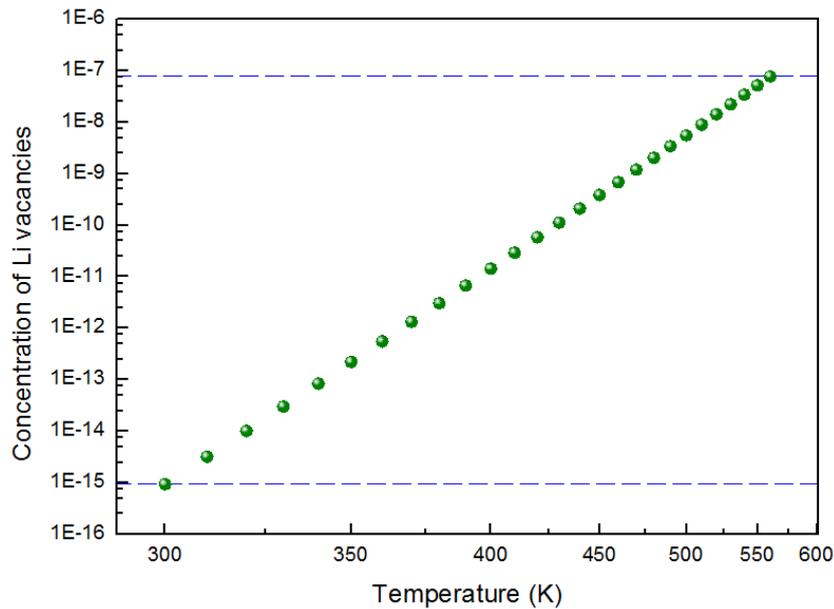


Figura 36. Concentração de vacâncias de lítio em função da temperatura.

A Figura 36 mostra a concentração de vacâncias de lítio em função da temperatura em um gráfico do tipo Arrhenius para o intervalo 300 – 550 K. Vemos que a concentração máxima é da

ordem de  $10^{-7}$ , o que é uma concentração relativamente pequena de defeitos para dar origem a uma condução superiônica. Portanto, é provável que a maioria das vacâncias de lítio no LOC não sejam aquelas termicamente geradas, e sim, aquelas devido à presença de impurezas aliovalentes, como íons de  $Al^{3+}$  nas posições em que deveria haver íons de lítio – o que geraria vacâncias de lítio em sítios vizinhos por compensação de carga. Em geral, a concentração de impurezas pode facilmente chegar a  $10^{-6}$  [34][35][36]. Assim, uma forma de aumentar a condução no LOC seria dopá-lo com impurezas aliovalentes.

#### 4.5 Cálculo de migração de vacâncias de lítio

Conforme já citado, a literatura sugere que a condução no LOC seja devido à migração de vacâncias de lítio. A estrutura cúbica do LOC permite duas rotas não equivalentes para a migração de vacâncias de lítio, ambas ilustradas na Figura 37. A primeira, mais curta, envolve a migração de uma vacância de lítio, originalmente em um vértice de um octaedro, para outro vértice do mesmo octaedro. A segunda, mais longa, envolve a migração de uma vacância de lítio de um octaedro para outro octaedro, atravessando a cavidade existente entre dois íons de cloro.

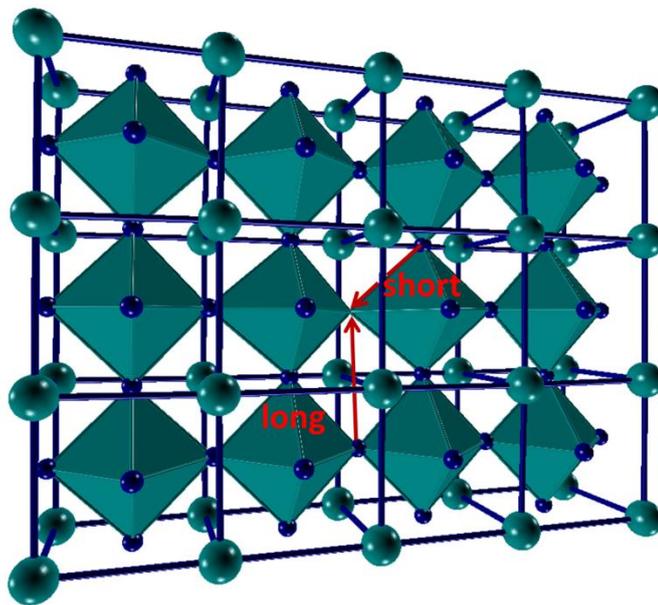


Figura 37. As duas rotas possíveis de migração de uma vacância de lítio, uma curta (*short*) e outra longa (*long*). A migração da vacância é equivalente à migração de íons de lítio adjacentes para a posição da vacância.

A fim de sondar qual a rota mais favorável do ponto de vista energético, ambas foram investigadas no intervalo de temperaturas entre 0 K e 600 K. Para isso, verifica-se a energia de Gibbs da barreira que se opõe à migração de uma vacância entre dois sítios equivalentes. Quanto menor a

energia de Gibbs da barreira,  $G^{(m)}$ , maior a probabilidade de atravessá-la a cada tentativa, visto que tal probabilidade  $P$  é dada por:

$$P = \exp\left(-\frac{G^{(m)}}{k_B T}\right). \quad (4.30)$$

A energia de Gibbs da barreira, por sua vez, será a diferença entre a energia do cristal em duas configurações. A primeira (inicial) é aquela em que há apenas uma vacância na região considerada. A segunda é aquela em que há duas vacâncias na região e um íon de lítio a meio caminho das duas, correspondente à situação na qual o íon de lítio está saindo de sua configuração inicial e indo em direção à vacância, deixando vaga a posição de onde partiu (isto é, deixando uma vacância para trás). Esta última configuração é denominada de ponto de sela. A diferença entre a energia de Gibbs da configuração de ponto de sela e a de uma vacância fornece a energia da barreira.

Estudamos inicialmente a rota mais curta. Como já foi mostrado na literatura que a rota de migração não necessariamente é uma linha reta, podendo ser curva, e que nem sempre o ponto de sela está a meio caminho entre a posição inicial e a final da vacância, foi necessário investigar tais características. Se a rota for curva e assumirmos uma rota em linha reta, podemos obter um valor para a barreira maior que o real. Além disso, se assumirmos que o ponto a meio caminho entre as duas configurações é um ponto de sela sem que ele seja, obteremos um valor incorreto para a altura da barreira.

Para investigar o formato da barreira e, conseqüentemente, determinar a posição do ponto de sela, mapeamos a energia de Gibbs da configuração enquanto um íon de lítio percorria o trajeto  $(1, 1/2, 1/2) \rightarrow (1/2, 1, 1/2)$ , isto é, enquanto migra de uma posição equatorial do octaedro a outra. Isso foi implementado variando a posição do íon de lítio conforme a seguinte equação:

$$\vec{r}_{Li} = \left(\frac{100-d}{100}, \frac{50+d}{100}, \frac{1}{2}\right), \quad d = 0, 1, 2, \dots, 50 \quad (4.31)$$

Apesar de as coordenadas iniciais do íon de lítio seguirem a equação (4.31), apenas a coordenada  $x$  foi fixada, enquanto se permitiu que as coordenadas  $y$  e  $z$  relaxassem. Isso permitiu que a trajetória do íon pudesse seguir uma rota curva. Se todas as coordenadas fossem fixadas, a rota seguiria necessariamente uma reta, em virtude da equação (4.31). Se nenhuma fosse fixada, o íon provavelmente tenderia a voltar para a configuração de menor energia – aquela onde só há uma vacância.

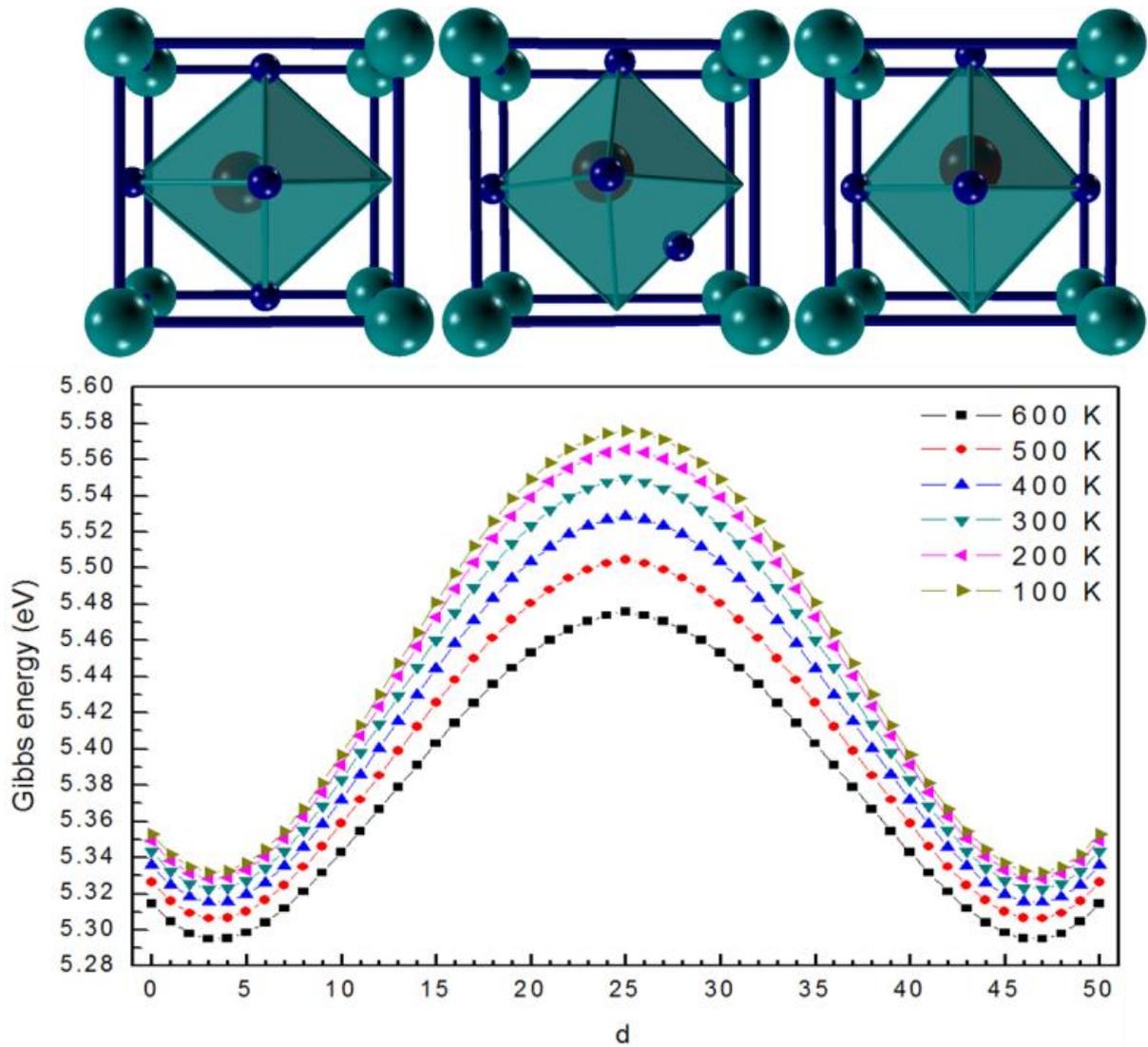


Figura 38. Barreira de migração através da rota mais curta para seis valores de temperatura. As figuras na parte superior foram obtidas a partir das simulações e retratam a configuração da rede a 300 K em três situações: inicial, ponto de sela e final.

A Figura 38 mostra a energia de Gibbs ao longo do trajeto  $d = 0 \rightarrow d = 50$  para seis valores de temperatura. Podemos observar que há apenas uma barreira simples, apresentando um máximo em  $d = 25$ , o que mostra que a configuração de ponto de sela está a meio caminho entre as duas posições em todo o intervalo de temperatura considerado.

A Figura 38 também mostra as distorções da rede decorrentes na presença de uma vacância e na configuração de ponto de sela. Para a configuração de vacância, vemos que o íon de oxigênio afasta-se da vacância, o que é esperado, visto que a vacância de lítio possui uma carga negativa, repelindo o oxigênio. Vemos também que os íons de lítio originalmente localizados nas

faces perpendiculares à face em que se encontra a vacância tendem a se afastar ligeiramente destas, aproximando-se do íon de oxigênio (por atração eletrostática). Assim, a posição de equilíbrio dos íons de lítio vizinhos a uma vacância muda, ficando um pouco deslocada. Isso explica porque os pontos de mínimo no gráfico não correspondem a  $d = 0$  e  $d = 50$ , e sim, às posições de equilíbrio do íon de lítio vizinho à vacância.

Na configuração de ponto de sela vemos que o oxigênio é repelido pelas duas vacâncias de lítio (nos vértices do octaedro). O oxigênio, por sua vez, atrai todos os íons de lítio vizinhos em sua direção, inclusive aquele que se encontra no ponto de sela. Assim, a rota é ligeiramente curva na direção do oxigênio. Esse resultado é o oposto do que é comumente encontrado na literatura para perovskitas, sendo, portanto, esperado, visto que temos uma anti-perovskita. A distância do ponto de sela em relação à rota em linha reta é variável com a temperatura e assume valores entre 0,01 e 0,06 Å. Apesar da ordem dessas distâncias, já foi mostrado na literatura que estas são significativas para o valor da energia da barreira. [37][38]

A Figura 38 também deixa nítido o fato de que a energia de Gibbs da barreira diminui com a temperatura, o que implica em um aumento da taxa de migração ( $\Gamma$ ) com a temperatura, visto que esta é dada pelo produto entre o número de tentativas feitas por segundo para atravessar a barreira e a probabilidade de esta ser atravessada a cada tentativa:

$$\Gamma = \Gamma_0 \cdot Prob = \Gamma_0 \exp\left(-\frac{G^{(m)}}{k_B T}\right), \quad (4.32)$$

onde  $\Gamma_0$  é a frequência de vibração do íon de lítio na direção da barreira, isto é, quantas tentativas por segundo ele faz para atravessar a barreira. Isso corresponde a uma diminuição do tempo de relaxação associado com a migração ao passo que a temperatura aumenta, pois este é dado por

$$\tau = 1/\Gamma = \frac{1}{\Gamma_0} \exp\left(\frac{G^{(m)}}{k_B T}\right). \quad (4.33)$$

Uma vez que determinamos que o ponto de sela fica a meio caminho entre os dois vértices do octaedro, o próximo passo foi verificar a curvatura da rota de migração. Para isso, mapeamos a energia de Gibbs da configuração de ponto de sela para uma região retangular em torno da posição do ponto de sela na rota em linha reta, conforme mostrado na Figura 39. Todos os pontos dessa região possuem um vínculo entre as coordenadas:  $x = y$ . Assim, os pontos investigados foram

$$\vec{r}_{Li} = (x, x, z), \quad (4.34)$$

onde  $x$  varia entre 0,70 e 0,80 e  $z$  varia entre 0,45 e 0,55, ambos em passos de 0,01 (coordenadas fracionárias). Como queríamos saber a energia da configuração onde o íon de lítio estava em uma posição específica, suas três coordenadas foram fixadas, enquanto apenas a rede em volta teve permissão para relaxar.

Podemos observar que, ao passo que a temperatura aumenta, a curvatura da rota de migração na direção do íon de oxigênio também aumenta. A 200 K, os resultados mostram que a distância do ponto de sela em relação ao ponto geralmente assumido é de 0,02 Å, enquanto para 400 e 600 K os valores foram aproximadamente 0,04 e 0,06 Å, respectivamente.

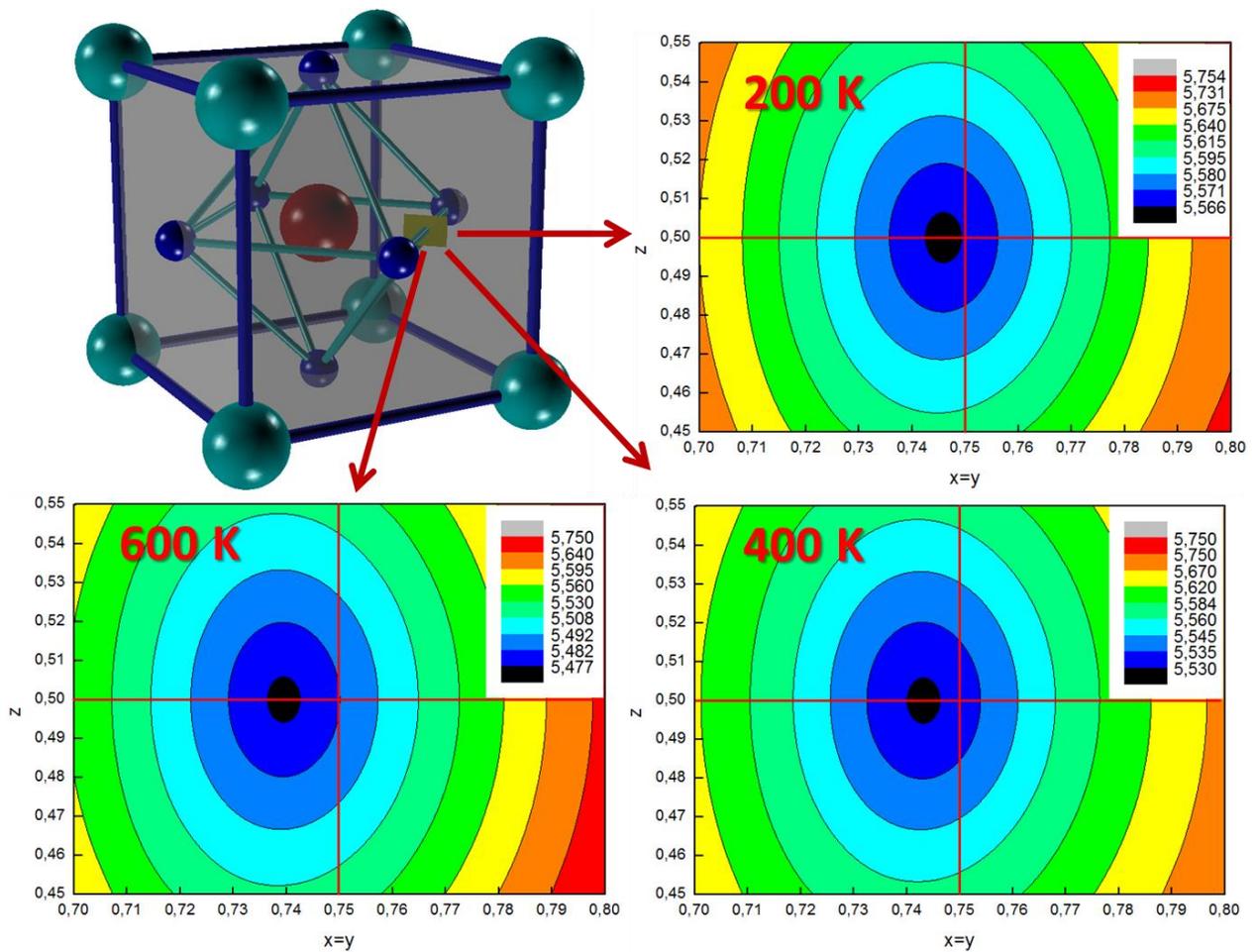


Figura 39. Varredura da energia de Gibbs ao longo do retângulo amarelo (perpendicular à aresta do octaedro) para três temperaturas.

Tais distâncias foram as mesmas obtidas por meio das simulações onde os íon eram inicialmente colocados na posição  $\vec{r}_{Li} = \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{2}\right)$  e deixados relaxar para uma posição mais favorável. Assim, ter confiança na consistência dos resultados e passamos a calcular a energia do

ponto de sela para cada temperatura apenas deixando o íon de lítio na posição  $\vec{r}_{Li} = (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{2})$  e deixando-o relaxar para a posição mais estável (mais próxima ao íon de oxigênio).

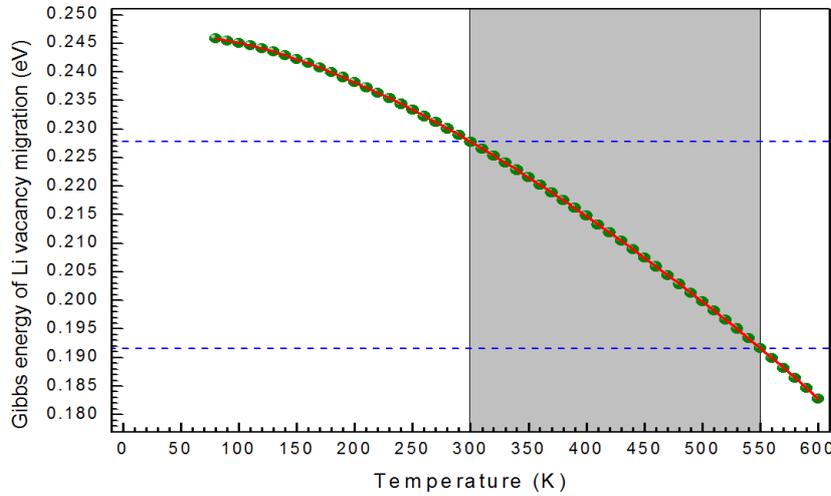


Figura 40. Energia de Gibbs da barreira de migração em função da temperatura.

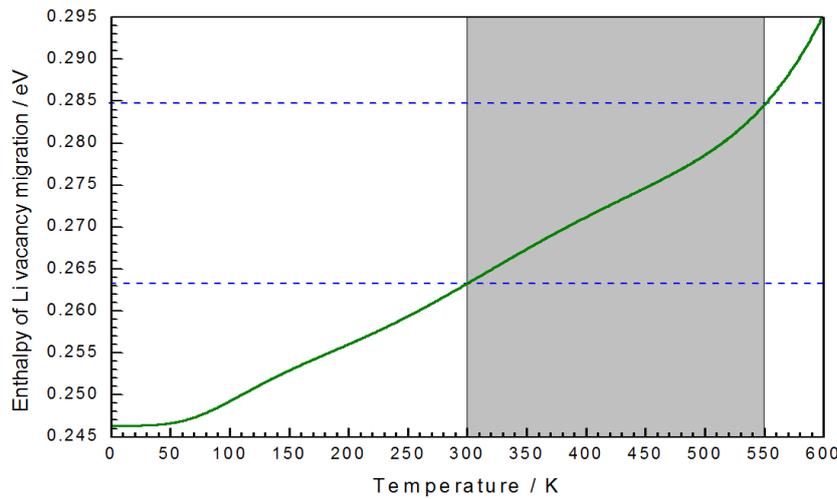


Figura 41. Entalpia da barreira de migração em função da temperatura.

Com isso, obtivemos a energia de Gibbs da barreira em função da temperatura, mostrada na Figura 40. Os pontos ausentes, correspondentes a temperaturas inferiores a 80 K correspondem a simulações que não convergiram. A partir do ajuste da energia de Gibbs, obtivemos a entalpia de migração em função da temperatura, mostrada na Figura 41. Vemos que a entropia apresenta variação significativa em função da temperatura, indicando que considerá-la constante pode não ser uma aproximação tão boa.

Entretanto, observamos que, à temperatura ambiente, a entalpia de migração é de aproximadamente 0,26 eV, em excelente acordo com o valor experimental obtido a partir de estudos de impedância, os quais assumem uma entalpia constante com a temperatura. A semelhança entre os

dois valores nos leva a concluir que a condução no LOC realmente deve-se à migração de vacâncias de lítio pela rota mais curta, apontada na Figura 37.

Contudo, a investigação da rota de migração mais longa também está em andamento. Os resultados preliminares apontam energias de Gibbs de cerca de 1,7 eV, mostrando que tais rotas são bastante desfavoráveis. A investigação de migração de interstícios também está em andamento, embora seja pouco provável que a migração seja devido a estes, devido às suas altas energias de formação.

## 5 Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho modelamos a anti-perovskita  $\text{ClOLi}_3$  por simulações atomísticas clássicas obtendo uma boa parametrização que descreve suas propriedades em função da temperatura. Baseados nessa parametrização, calculamos os principais defeitos intrínsecos nesta anti-perovskita.

Observamos que os interstícios com menor energia de formação são aqueles nas posições cristalográficas 12h. Portanto, a maioria dos interstícios será formada no sítio 12h, em posições equivalentes por simetria à posição  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, 0)$ .

Dentre os defeitos compostos estudados, o que apresenta menor energia de Gibbs por defeito no intervalo entre  $300\text{ K}$  e  $550\text{ K}$  é o defeito de pseudo-Schottky de  $\text{LiCl}$ , com valores no intervalo  $0,77 - 0,88\text{ eV}$ . Assim, a maioria das vacâncias de lítio deverá ser gerada pela criação de defeitos de pseudo-Schottky de  $\text{LiCl}$ .

Quanto aos defeitos de Frenkel de lítio, o que apresenta menor energia de Gibbs por defeito é aquele no qual o interstício ocupa o sítio 12h, encontrando-se no intervalo  $1,53 - 1,60\text{ eV}$ . Assim, a maioria dos interstícios de lítio deverá ser gerada pela criação de defeitos de Frenkel cujo interstício encontra-se no sítio 12h.

A concentração máxima de vacâncias de lítio estimada foi da ordem de  $10^{-7}$  ( $550\text{ K}$ ), o que é um valor relativamente baixo, sendo que a quantidade de vacâncias devido a impurezas deve ser maior que esse valor, mesmo à temperatura ambiente. Isso indica que a maioria das vacâncias no LOC devem ser geradas pela presença de impurezas aliovalentes, em vez de serem termicamente ativadas.

Os resultados mostram que o  $\text{Li}_3\text{OCl}$  deve ser termodinamicamente metaestável. Este resultado está de acordo com cálculos *ab initio* recentes realizados no zero absoluto. [12] Contudo, aqueles autores conjecturaram que a entropia poderia estabilizar o  $\text{Li}_3\text{OCl}$  à temperatura ambiente. Vemos que, na verdade, o que ocorre é o comportamento contrário: a energia da reação de decomposição diminui com o aumento da temperatura. Entretanto, como a decomposição espontânea não foi relatada experimentalmente, acreditamos que deve haver uma barreira de energia para a decomposição, que precisaria ser vencida para que o cristal se decompusesse e diminuísse a energia do sistema.

Obtivemos uma entalpia de migração de vacâncias de lítio de  $0,26 \text{ eV}$  a 300 K, em excelente acordo com o experimento, o que mostra que a migração de vacâncias de lítio ao longo dos vértices dos octaedros é o principal mecanismo de condução no LOC. Entretanto, como já foi comentado, os resultados sugerem que as vacâncias responsáveis pela condução devem ser criadas extrinsecamente.

Uma segunda rota de migração foi testada, sendo que os resultados preliminares fornecem energias de Gibbs de migração da ordem de  $1,7 \text{ eV}$ . Tais cálculos estão em andamento. Contudo, este valor de energia é alto demais para contribuir de forma significativa para a condução, já que a vasta maioria das rotas de migração utilizadas pelas vacâncias serão aquelas com energia mais baixa.

Notamos que a entropia é relevante para a estabilidade relativa entre defeitos, pois a análise da energia de Gibbs em alguns dos defeitos considerados nos levou a conclusões diferentes daquelas que obteríamos ao considerar apenas a entalpia. Isso ressalta a importância de minimizarmos a energia de Gibbs, em vez da entalpia.

Além disso, percebemos que uma boa parte das entalpias e entropias consideradas, inclusive aquelas relativas à migração de vacâncias, apresentaram uma variação considerável com a temperatura, mostrando que nem sempre é uma boa aproximação considerá-las constantes. Tal resultado destaca a importância de levarmos em conta a dependência com a temperatura ao calcularmos defeitos em cristais.

Uma estimativa da condutividade do LOC em função da concentração de impurezas aliovalentes a partir da taxa de migração obtida está em andamento. Entre as perspectivas para este trabalho, estão: simulações envolvendo os outros materiais da mesma família, substituindo o cloro por outros íons similares; o cálculo de defeitos extrínsecos, como a dopagem com  $\text{Al}^{3+}$ ; e estudos de dinâmica molecular.

## Referências

- [1] J. B. Goodenough and Y. Kim, “Challenges for Rechargeable Li Batteries †,” *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 3, pp. 587–603, Feb. 2010.
- [2] E. Quartarone and P. Mustarelli, “Electrolytes for solid-state lithium rechargeable batteries: recent advances and perspectives.,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no. 5, pp. 2525–40, May 2011.
- [3] Y. Zhao and L. L. Daemen, “Superionic conductivity in lithium-rich anti-perovskites.,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 36, pp. 15042–7, Sep. 2012.
- [4] B. Xu, D. Qian, Z. Wang, and Y. S. Meng, “Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 73, no. 5–6, pp. 51–65, May 2012.
- [5] K. Xu, “Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries,” *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 10, pp. 4303–4418, 2004.
- [6] G. B. Appetecchi, M. Montanino, and S. Passerini, “Ionic Liquid-Based Electrolytes for High Energy, Safer Lithium Batteries,” in *Ionic Liquids: Science and Applications*, vol. 1117, American Chemical Society, 2012, pp. 4–67.
- [7] M. Winter and R. J. Brodd, “What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?,” *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 10, pp. 4245–69, Oct. 2004.
- [8] “Solid-polymer electrolyte makes lithium-ion safe,” *Electronic design*, 1998. [Online]. Available: <http://electronicdesign.com/energy/solid-polymer-electrolyte-makes-lithium-ion-safe>. [Accessed: 05-Jul-2013].
- [9] M. Park, X. Zhang, M. Chung, G. B. Less, and A. M. Sastry, “A review of conduction phenomena in Li-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 195, no. 24, pp. 7904–7929, Dec. 2010.
- [10] J. W. Fergus, “Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 195, no. 15, pp. 4554–4569, Aug. 2010.
- [11] O. Reckweg, B. Blaschkowski, and T. Schleid, “Li<sub>5</sub>OCl<sub>3</sub> and Li<sub>3</sub>OCl: Two Remarkably Different Lithium Oxide Chlorides,” *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, vol. 638, no. 12–13, pp. 2081–2086, Oct. 2012.
- [12] Y. Zhang, Y. Zhao, and C. Chen, “Ab initio study of the stabilities of and mechanism of superionic transport in lithium-rich antiperovskites,” *Phys. Rev. B*, vol. 87, no. 13, p. 134303, Apr. 2013.
- [13] N. F. Mott and M. J. Littleton, “Conduction in polar crystals. I. Electrolytic conduction in solid salts,” *Trans. Faraday Soc.*, vol. 34, no. 0, pp. 485–499, 1938.
- [14] A. B. Lidiard, “The Mott-Littleton method: an introductory survey,” *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, vol. 85, no. 5, pp. 341–349, 1989.
- [15] J. D. Gale, “General Utility Lattice Program - Manual.” IVEC, Sydney, p. 148, 2012.

- [16] J. D. Gale, "Empirical potential derivation for ionic materials," *Philos. Mag. Part B*, vol. 73, no. 1, pp. 3–19, Jan. 1996.
- [17] J. D. Gale, "GULP: a computer program for the symmetry-adapted simulation of solids," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 93, no. 4, pp. 629–637, 1997.
- [18] J. D. Gale and A. L. Rohl, "The General Utility Lattice Program (GULP)," *Mol. Simul.*, vol. 29, no. 5, pp. 291–341, May 2003.
- [19] J. D. Gale, "GULP: Capabilities and prospects," *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.*, vol. 220, no. 5–6–2005, pp. 552–554, May 2005.
- [20] C. R. A. Catlow, A. B. Lidiard, and M. J. Norgett, "Vacancy migration in uranium dioxide," *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 8, no. 21, pp. L435–L438, Nov. 1975.
- [21] B. Dick and A. Overhauser, "Theory of the dielectric constants of alkali halide crystals," *Phys. Rev.*, vol. 112, no. 1, pp. 90–103, Oct. 1958.
- [22] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, 8th ed. Berkeley: John Wiley & Sons, Inc, 2004, p. 704.
- [23] C. R. A. Catlow, "Point defect and electronic properties of uranium dioxide," *Proc. R. Soc. London. A. Math. Phys. Sci.*, vol. 353, no. 1675, pp. 533–561, Apr. 1977.
- [24] A. R. Armstrong, C. Lyness, P. M. Panchmatia, M. S. Islam, and P. G. Bruce, "The lithium intercalation process in the low-voltage lithium battery anode  $\text{Li}(1+x)\text{V}(1-x)\text{O}_2$ ," *Nat. Mater.*, vol. 10, no. 3, pp. 223–9, Mar. 2011.
- [25] T. W. D. Farley, W. Hayes, S. Hull, M. T. Hutchings, and M. Vrtis, "Investigation of thermally induced  $\text{Li}^+$  ion disorder in  $\text{Li}_2\text{O}$  using neutron diffraction," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 3, no. 26, p. 4761, 1991.
- [26] R. D. Shannon, "Dielectric polarizabilities of ions in oxides and fluorides," *J. Appl. Phys.*, vol. 73, no. 1, pp. 348–366, 1993.
- [27] A. F. Levin'sh, M. E. Straumanis, and K. Karlsons, "Prazisionsbestimmung von Gitterkonstanten hygroskopischer Verbindungen ( $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaBr}$ )," *Zeitschrift fuer Phys. Chemie, Abteilung B Chemie der Elem. Aufbau der Mater.*, vol. 40, pp. 146–150, 1938.
- [28] K. F. Young and H. P. R. Frederikse, "Compilation of the static dielectric constant of inorganic solids," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 2, no. 2, pp. 313–410, 1973.
- [29] D. Lynch, "Diffusion and Ionic Conductivity in Cesium Bromide and Cesium Iodide," *Phys. Rev.*, vol. 118, no. 2, pp. 468–473, Apr. 1960.
- [30] L. D. Landau and L. M. Lifshitz, "Debye's interpolation formula," in *Statistical Physics*, 3rd Editio., Pergamon Press Ltd., 1980, p. 544.
- [31] G. Fiquet, P. Gillet, and P. Richet, "Anharmonicity and high-temperature heat capacity of crystals: the examples of  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ ,  $\text{Mg}_2\text{GeO}_4$  and  $\text{CaMgGeO}_4$  olivines," *Phys. Chem. Miner.*, vol. 18, no. 7, Mar. 1992.

- [32] P. Varotsos and K. Alexopoulos, "On the possibility of the enthalpy of a Schottky defect decreasing with increasing temperature," *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 12, no. 19, pp. L761–L764, Oct. 1979.
- [33] R. Mouta, "Condutividade iônica por saltos em cristais," Universidade Federal do Maranhão, 2011.
- [34] P. Jacobs and P. Pantelis, "Ionic Conductivity of Potassium Chloride Crystals," *Phys. Rev. B*, vol. 4, no. 10, pp. 3757–3772, Nov. 1971.
- [35] A. Lidiard, "Ionic Conductivity of Impure Polar Crystals," *Phys. Rev.*, vol. 94, no. 1, pp. 29–37, Apr. 1954.
- [36] J. Aboagye and R. Friauf, "Anomalous high-temperature ionic conductivity in the silver halides," *Phys. Rev. B*, vol. 11, no. 4, pp. 1654–1664, Feb. 1975.
- [37] M. Saiful Islam, "Ionic transport in ABO<sub>3</sub> perovskite oxides: a computer modelling tour," *J. Mater. Chem.*, vol. 10, no. 4, pp. 1027–1038, 2000.
- [38] E. Ruiz-Trejo, "Atomistic simulation of defects and ion migration in LaYO<sub>3</sub>," *Solid State Ionics*, vol. 123, no. 1–4, pp. 121–129, Aug. 1999.