

## AB INITIO МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СУПЕРИОННОГО СОСТОЯНИЯ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Pb}_{0.78}\text{Sr}_{0.19}\text{K}_{0.03}\text{F}_{1.97}$ : ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ФТОР-ИОННОЙ ПОДРЕШЕТКИ

© 2024 г. А. В. Петров<sup>1,\*</sup>, Ц. Цзи<sup>1</sup>, И. В. Мурин<sup>1</sup>, А. К. Иванов-Шиц<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

\*E-mail: a.petrov@spbu.ru

Поступила в редакцию 09.11.2023 г.

После доработки 26.11.2023 г.

Принята к публикации 30.11.2023 г.

Методом неэмпирической молекулярной динамики исследованы структурные и транспортные особенности поведения фтор-ионной подрешетки в твердом растворе  $\text{Pb}_{0.78}\text{Sr}_{0.19}\text{K}_{0.03}\text{F}_{1.97}$ . Показано, что локальная диффузия анионов фтора изменяется в зависимости от характера примесного атома, что согласуется с экспериментально наблюдаемыми транспортными характеристиками.

DOI: 10.31857/S0023476124020123, EDN: YSSNLR

### ВВЕДЕНИЕ

Интерес к фторидным материалам типа  $\text{MF}_2$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) и гетеро- и гомовалентным твердым растворам на их основе обусловлен как их возможным использованием в электрохимических устройствах (источники тока, сенсоры, фтор-ионные насосы, оптоионные приборы) [1–3], так и применением их в качестве оптически активных материалов [4], перспективных функциональных покрытий [5]. Одним из модельных материалов для исследования особенностей фтор-ионного переноса является фторид свинца и твердые растворы на его основе [6–10].

Компьютерный эксперимент, в частности метод молекулярной динамики (МД) [11], является современным мощным инструментом, позволяющим изучать и прогнозировать характеристическое поведение кристаллов на атомном уровне. В классической МД для успешного воспроизведения экспериментальных зависимостей необходимо подобрать вид и параметры потенциала межатомного взаимодействия. Выбор параметров силового поля осуществляется на основе различных данных исследуемых объектов (структурные, упругие, термодинамические, диэлектрические и др.), что позволяет анализировать природу заранее выбранных характеристик, например подвижность ионных носителей в суперionных материалах. В то же время при использовании квантово-химических подходов (*ab initio* молекулярная динамика

или неэмпирическая молекулярная динамика – НЭМД) взаимодействие между атомами определяется расчетами электронной структуры системы на каждом шаге движения атомов, т.е. без привязки к экспериментальным данным.

Известен ряд работ по моделированию фторида свинца с использованием классических МД-расчетов, основанных на модели жестких ионов. В [12–14] для  $\text{PbF}_2$  был описан так называемый фарадеевский (“размытый”) фазовый переход в суперionное состояние (при температуре  $\sim 700$  К). Экспериментально наблюдаемую температурную зависимость коэффициента диффузии в объемном кристалле удалось воспроизвести [15] при использовании большой расчетной ячейки из 1500 атомов и показать, что резкое возрастание проводимости обусловлено увеличением концентрации подвижных анионов. Фазовый  $\alpha \rightarrow \beta$ -переход из орторомбической в кубическую фазу, наблюдаемый при наложении давления, был изучен в [16].

Для адекватного воспроизведения термодинамических и тепловых свойств кристалла фторида свинца, как было показано в [17–19], необходимо учитывать влияние температуры на параметры межатомных потенциалов от температуры. Для корректного описания суперionного перехода температурный диапазон от 300 до 1000 К пришлось разбить на три участка: рассматривались две температурные области до температуры фарадеевского фазового перехода при  $T_{\text{фп}} = 700$  К и одна – выше  $T_{\text{фп}}$ . Можно утверждать, что результаты расчетов

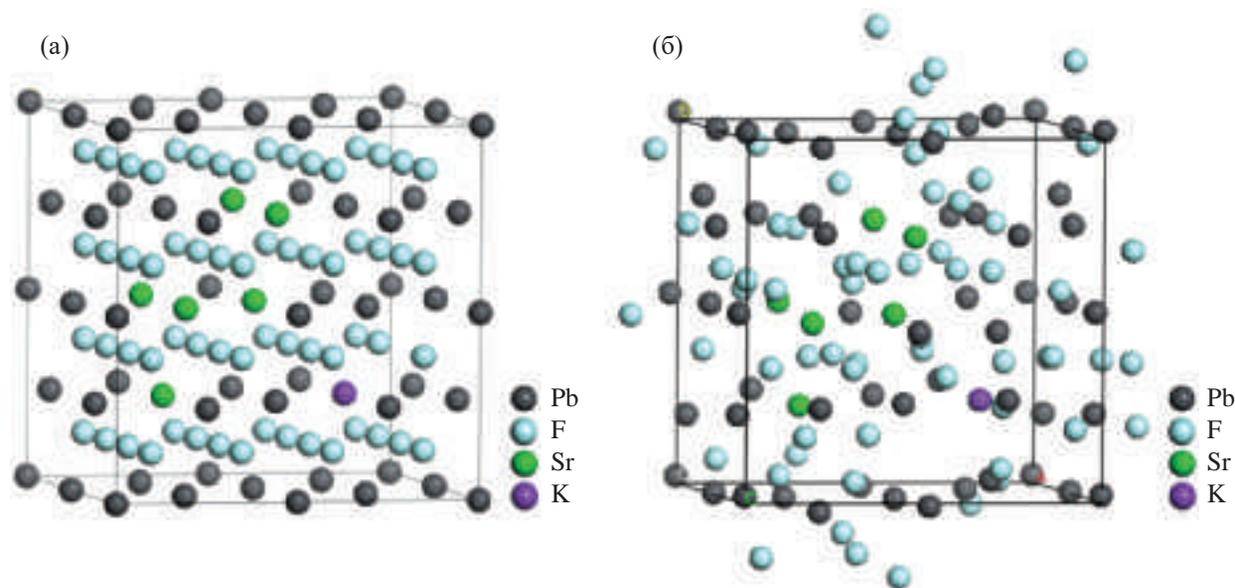


Рис. 1. Расположение атомов в моделируемой системе  $\text{Pb}_{25}\text{Sr}_6\text{KF}_{63}$  в начале (а) и после окончания (б) НЭМД-расчетов.

МД-методом позволили проанализировать разупорядоченное состояние фторида свинца (выше  $T_{\text{фп}}$ ) и показать важность наличия дефектов для движения атомов фтора в суперионном состоянии [13, 14, 19, 20].

Процессы плавления, кристаллизации и стеклообразования [20–22] в  $\text{PbF}_2$  также исследовались с использованием метода МД. Было показано, что в расплаве и стекле наиболее вероятным координационным числом для атомов свинца является 8, что соответствует движению атомов фтора по локальным искажениям флюоритовой кристаллической решетки.

Состояние с высокой ионной проводимостью для твердых растворов на основе  $\text{PbF}_2$  анализировалось в [23, 24], была подчеркнута определяющая роль допантов в повышении подвижности анионов фтора.

Таким образом, применяя метод классической МД, удалось успешно описать поведение кристалла фторида свинца в суперионном состоянии. Поэтому логично ожидать использование *ab initio* МД для анализа суперионного состояния фторидных материалов, тем более что для ряда простых фторидов  $\text{MF}_2$  и  $\text{LaF}_3$  ранее были осуществлены [25–28] расчеты электронной структуры. Отметим, что подход НЭМД эффективно применялся для изучения транспортных свойств в кислород-ионных проводниках на основе диоксида циркония [29–32] и ряда катионпроводящих твердых электролитов [33–36].

В настоящей работе для исследования динамических и структурных свойств и особенностей

подвижности анионов фтора в твердых растворах  $\text{PbF}_2\text{—SrF}_2\text{—KF}$  использовали метод *ab initio* МД.

Выбор твердого раствора с двойным гомо- и гетеровалентным замещением атомов свинца обусловлен наличием экспериментальных результатов, которые указывают на высокие значения ионной проводимости в такой системе при комнатной температуре [7]. Введение в низкосимметричную матрицу  $\alpha\text{-PbF}_2$  небольшого количества (20 мол. %)  $\text{SrF}_2$  с относительно высокой температурой плавления ( $1473^\circ\text{C}$ ) стабилизирует при комнатной температуре флюоритовую структуру образующегося твердого раствора. В свою очередь стабилизация фазы приводит к увеличению транспорта фтора, осуществляемому по междоузельному механизму, хорошо изученному для кристаллов со структурой флюорита. Дополнительное добавление гетеровалентного атома калия (5 мол. %) вместо атома свинца создает вакансию атомов фтора в анионной подрешетке, что еще больше повышает их подвижность. Полученный твердый раствор, отвечающий составу  $\text{Pb}_{0.75}\text{Sr}_{0.20}\text{K}_{0.05}\text{F}_{1.95}$ , обладает наивысшей ионной проводимостью в этой системе [7].

## КОМПЬЮТЕРНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

*Построение расчетной ячейки.* Базовый кристалл  $\text{PbF}_2$  имеет (в суперионном состоянии) достаточно простую кубическую структуру типа флюорита, пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ , с параметром элементарной ячейки  $a = 5.973 \text{ \AA}$ . Для МД-моделирования был создан расчетный бокс размером  $2 \times 2 \times 2$  элементарных

ячеек вдоль кристаллографических направлений  $a$ ,  $b$  и  $c$  соответственно, т.е. расчетный бокс состава  $\text{Pb}_{32}\text{F}_{64}$  имел длину ребра куба  $11.855 \text{ \AA}$  и объем  $1666 \text{ \AA}^3$ . В настоящей работе помимо базового состава  $\text{PbF}_2$  изучен твердый раствор состава  $\text{Pb}_{0.78}\text{Sr}_{0.18}\text{K}_{0.03}\text{F}_{1.96}$ , образованный случайным замещением атомов свинца атомами стронция и калия, что соответствует расчетной ячейке  $\text{Pb}_{25}\text{Sr}_6\text{KF}_{63}$ . Расчетный бокс для указанной системы показан на рис. 1.

**МД-расчеты.** Для проведения *ab initio* МД-расчетов использовали пакет программ Materials Studio и модуль DMol<sup>3</sup>, в котором реализован метод DFT на атомном базисе. Применяли базис DND, который соответствует базисному набору Gaussian 6-31G\*, и обобщенный градиентный функционал PBE как один из “классических” функционалов – такое сочетание представляет собой приемлемый компромисс между точностью и необходимыми значительными компьютерными ресурсами [37–39].

НЭМД-расчеты проводили при модельной температуре  $1000 \text{ K}$ , поскольку в этом случае катионы металлов остаются малоподвижными и “держат” кристаллический остов, тогда как анионы фтора обладают значительными длинами свободного пробега в кристалле, что соответствует суперионному состоянию. Шаг интегрирования уравнений движения по времени был выбран  $1 \times 10^{-15} \text{ с}$  (1 фс), что обеспечивало стабильность полной энергии системы с точностью до  $0.5 \text{ эВ}$ . Длительность расчетов составляла  $5 \text{ пс}$ .

Подвижность частиц в кристаллической решетке характеризовали с помощью функций среднеквадратичных смещений (СКС):

$$\langle r_k^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \left( \begin{array}{l} [x_k(t) - x_k(0)]^2 + \\ + [y_k(t) - y_k(0)]^2 + [z_k(t) - z_k(0)]^2 \end{array} \right), \quad (1)$$

где  $x_k(t)$ ,  $y_k(t)$  и  $z_k(t)$  – координаты частиц сорта  $k$  в момент времени  $t$ . Временные зависимости  $\langle r_k^2(t) \rangle$  (за исключением начального участка) аппроксимировали прямыми, из величины тангенса угла наклона которых рассчитывали коэффициенты диффузии ионов ( $D_k$ ), используя соотношение Эйнштейна:

$$\langle r_k^2(t) \rangle = 6D_k t + B_k, \quad (2)$$

где коэффициент  $B_k$  описывает тепловые колебания частиц около положения равновесия.

Для анализа структурных особенностей фтор-ионной подсистемы изучали радиальные парные корреляционные функции (РПКФ):

$$g_{ij}(r) = \frac{n_{ij}(r)}{\rho \cdot 4\pi r^2 dr}, \quad (3)$$

где  $n$  – среднее число частиц  $j$ -го типа в сферическом слое толщиной  $dr$  на расстоянии  $r$  от частицы типа  $i$ ;  $\rho$  – среднее значение атомной плотности моделируемой системы.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расчитанные РПКФ для системы  $\text{Pb}_{25}\text{Sr}_6\text{KF}_{63}$  представлены на рис. 2. Как видно из рис. 2а, максимумы на кривой для пары Pb–Pb отвечают максимумам для идеальной флюоритовой решетки, в то время как максимумы на кривых для пар F–F и Pb–F существенно смещены относительно максимумов для идеального кристалла.

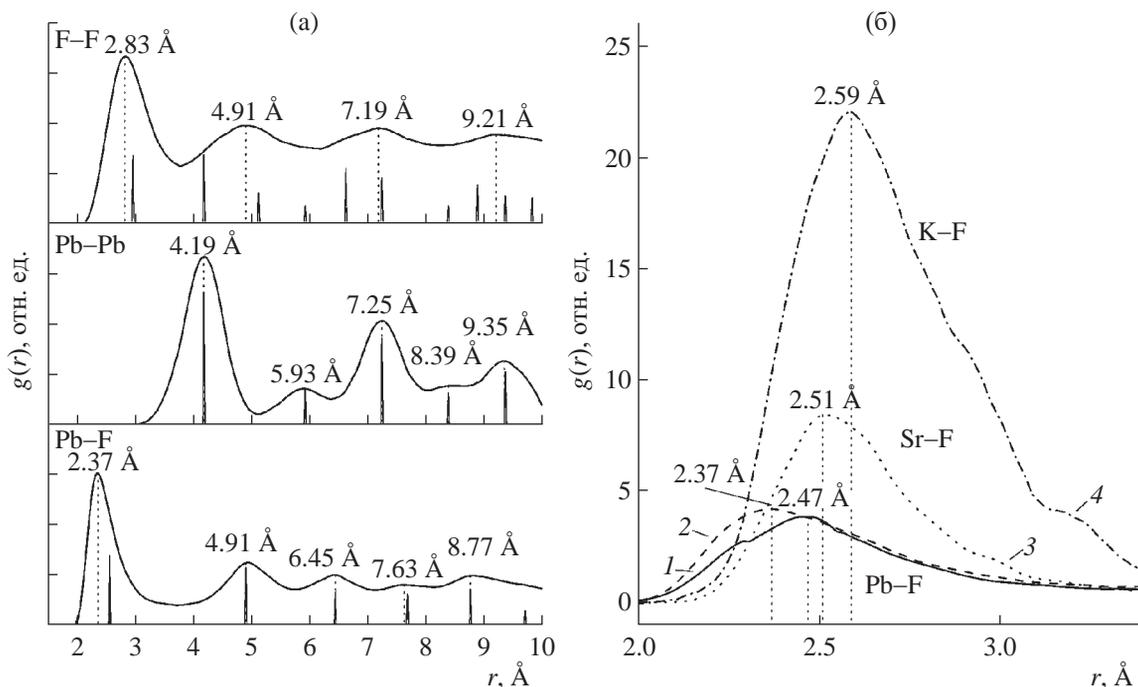
В пользу такого наблюдения служат результаты, представленные на рис. 1б: видно, что после достижения равновесного состояния системы ионы металлов в целом занимают позиции, немного смещенные от равновесных (начальных) положений, в то время как анионы фтора почти хаотично расположены относительно катионной подрешетки.

На рис. 2б детально показаны РПКФ для всех пар катион–анион для первой координационной сферы. Видно, что для разных катионов расположение максимумов существенно разное. Для объяснения этого эффекта были рассчитаны усредненные заряды катионов, результаты расчетов приведены в табл. 1.

Атом калия, имеющий минимальный абсолютный заряд (табл. 1) и наибольший ионный радиус по сравнению с атомами стронция и свинца, дает возможность атомам фтора максимально отойти от атома металла, что приводит к существенному смещению пика на РПКФ вправо относительно реперной точки – пика Pb–F в кристалле  $\text{PbF}_2$  и уширению пика. Положение максимума РПКФ для пары Sr–F отвечает положению первой координационной сферы для идеального кристалла  $\text{SrF}_2$ ; это означает, что атомы стронция пытаются организовать вокруг себя подобие самостоятельной фазы “нанокристаллов”  $\text{SrF}_2$ .

При использовании подхода НЭМД электронная структура всей системы рассчитывается на каждом шаге итерации, при этом заряды на атомах претерпевают существенные изменения, как видно из табл. 1.

Поскольку моделируемая ячейка имеет сравнительно небольшие размеры, был проведен анализ локальной диффузии атомов фтора вблизи атомов металлов, т.е. в окрестности первой координационной сферы. Оказалось, что в процессе моделирования равновесие в системе достигается в течение  $\sim 1 \text{ пс}$ , о чем свидетельствуют временные



**Рис. 2.** Радиальные парные функции распределения атомов: пары F–F, Pb–Pb, Pb–F в системе  $Pb_{25}Sr_6KF_{63}$  (а). Вертикальные прямые отвечают ситуации идеального кристалла с флюоритовой структурой; пары Pb–F (1) в кристалле  $\beta$ - $PbF_2$ , пары Pb–F (2), Sr–F (3), K–F (4) в системе  $Pb_{25}Sr_6KF_{63}$  (б).

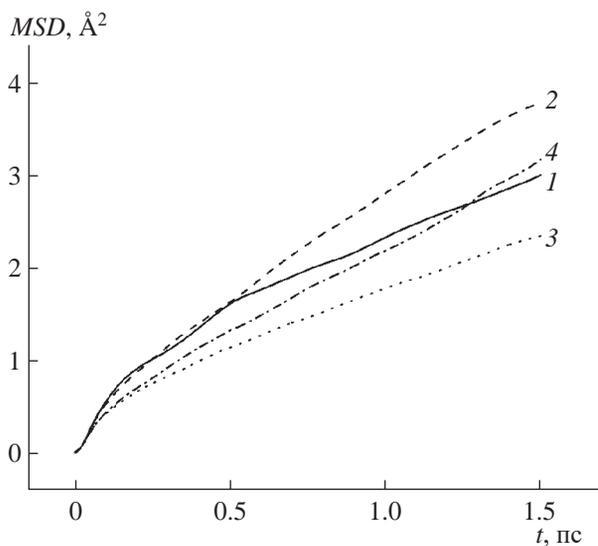
**Таблица 1.** Усредненные заряды на атомах (по Малликену) до и после выполнения расчетов и их ионные радиусы

Катион	Заряд до начала расчета, $e$	Заряд по окончании расчета, $e$	Ионный радиус, Å
Pb	1.202	1.150	0.119
Sr	1.800	1.782	0.118
K	0.911	0.968	0.138

**Таблица 2.** Коэффициенты самодиффузии атомов фтора в кристалле  $\beta$ - $PbF_2$  и твердом растворе  $PbF_2$ – $SrF_2$ – $KF$

Система	$D_F, \text{см}^2/\text{с}$
$\beta$ - $PbF_2$ (F около атомов Pb)	$2.91 \times 10^{-5}$
$PbF_2$ – $SrF_2$ – $KF$ (F около атомов Pb)	$4.00 \times 10^{-5}$
$PbF_2$ – $SrF_2$ – $KF$ (F около атомов Sr)	$2.32 \times 10^{-5}$
$PbF_2$ – $SrF_2$ – $KF$ (F около атомов K)	$3.19 \times 10^{-5}$

данные СКС, представленные на рис. 3. Действительно, на графике зависимости СКС от времени угол наклона аппроксимирующей прямой практически не изменяется с увеличением времени, что



**Рис. 3.** Среднеквадратичные смещения атомов фтора, локализованные в первой координационной сфере атомов металлов: Pb (1) в  $\beta$ - $PbF_2$ , Pb (2), Sr (3), K (4) в системе  $PbF_2$ – $SrF_2$ – $KF$ .

соответствует установившемуся равновесному состоянию исследуемой системы.

Коэффициенты самодиффузии атомов фтора были рассчитаны по данным среднеквадратичных

смешений по формуле Эйнштейна (2) и приведены в табл. 2.

Как видно из результатов расчетов, наименьшую подвижность имеют атомы фтора, локализованные около атомов Sr. Как отмечалось выше, катионы Sr пытаются организовать около себя нанокристаллы SrF<sub>2</sub>, а подвижность фтора в образцах SrF<sub>2</sub> существенно ниже, чем в PbF<sub>2</sub> [6]. Это связано с тем, что высокая степень ионности Sr (табл. 1) обуславливает значительное кулоновское притяжение атомов фтора и тем самым затрудняет их транспорт. Значительная подвижность атомов фтора вблизи катионов калия может быть связана как со слабым зарядом K<sup>+</sup> (табл. 1) и, соответственно, меньшей степенью взаимодействия с ионами фтора, так и наличием дополнительных вакансий как локального компенсатора недостающего заряда при замещении свинца на калий Pb → K. Однако наибольшая подвижность атомов фтора наблюдается в окрестности атомов свинца, что отвечает наблюдаемым экспериментальным данным и, видимо, связано с наиболее высокой электронной поляризуемостью атомов свинца по сравнению с атомами стронция и более сильной ионной связью между атомами стронция и фтора [7].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, метод НЭМД позволяет оценить подвижность атомов фтора в многокомпонентном твердом растворе с помощью расчетов электронной структуры, без привлечения эмпирических данных, что необходимо в случае метода классической МД. При этом данные расчетов методом НЭМД адекватно объясняют экспериментальные данные. Это дает возможность детального анализа как динамических процессов, происходящих при взаимодействии различных гомо- и гетеровалентных допантов и атомов фтора в базовой матрице исходного твердого электролита, так и структурных особенностей, характерных для сложных нестехиometric систем на атомном уровне.

Работа выполнена при использовании программно-аппаратных ресурсов ресурсного центра “Вычислительный центр” Санкт-Петербургского государственного университета, а также при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-23-00465). А.К. Иванов-Шиц выполнял работу по Госзаданию ФНИЦ “Курчатовский институт”.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gopinadh S.V., Phanendra P.V.R.L., John B., Mercy T.D. // *Sustain. Mater. Technol.* 2022. V. 32. P. e00436. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2022.e00436>
- Konishi H., Minato T., Abe T., Ogumi Z. // *J. Electroanal. Chem.* 2020. V. 871. P. 114103. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114103>
- Liu L., Yang L., Shao D. et al. // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. P. 20521. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.161>
- Liu G., Zhou Z., Fei F. et al. // *Phys. B. Condens. Matter.* 2015. V. 457. P. 132. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2014.10.004>
- Feng X.X., Liu B., Long M. et al. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2020. V. 11. P. 6266. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.0c01870>
- Иванов-Шиц А.К., Мурун И.В. Ионика твердого тела. СПб: Изд-во СПбГУ, 2010. Т. 2. 1000 с.
- Ji Q., Melnikova N.A., Glumov O.V. et al. // *Ceram. Int.* 2023. V. 49. P. 16901. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.02.051>
- Molaiyan P., Witter R. // *J. Electroanal. Chem.* 2019. V. 845. P. 154. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.04.063>
- Nowroozi M.A., Mohammad I., Molaiyan P. et al. // *J. Mater. Chem. A.* 2021. V. 9. P. 5980. <https://doi.org/10.1039/D0TA11656D>
- Düvel A. // *Dalt. Trans.* 2019. V. 48. P. 859. <https://doi.org/10.1039/C8DT03759K>
- Rapaport D.C. *The Art of Molecular Dynamics Simulation.* Cambridge University Press, 2004. 549 p. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511816581>
- Walker A.B., Dixon M., Gillan M.J. // *J. Phys. C.* 1982. V. 15. P. 4061. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/15/19/007>
- Готлиб И.Ю., Мурун И.В., Пиотровская Е.М., Бродская Е.Н. // *Вестн. СПбГУ.* 2000. Т. 4. С. 62.
- Zimmer F., Ballone P., Parrinello M., Maier J. // *Solid State Ionics.* 2000. V. 127. P. 277. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(99\)00267-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00267-2)
- Grasselli F. // *J. Chem. Phys.* 2022. V. 156. P. 277. <https://doi.org/10.1063/5.0087382>
- Monteil A., Chaussedent S., Guichaoua D. // *Mater. Chem. Phys.* 2014. V. 146. P. 170. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.03.016>
- López J.D., García G., Correa H et al. // *Data Br.* 2020. V. 28. P. 104865. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2019.104865>
- López J.D., Diosa J.E., García G. et al. // *Heliyon.* 2022. V. 8. P. E09026. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e09026>
- López J.D., Diosa J.E., Correa H. // *Ionics (Kiel).* 2019. V. 25. P. 5383. <https://doi.org/10.1007/s11581-019-03073-7>
- Silva M.A.P., Rino J.P., Monteil A. et al. // *J. Chem. Phys.* 2004. V. 121. P. 7413. <https://doi.org/10.1063/1.1796252>
- Chergui Y., Nehaoua N., Telghemti B. et al. // *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 2010. V. 51. P. 20502. <https://doi.org/10.1051/epjap/2010096>

22. *Silva M.A.P., Rino J.P., Monteil A. et al.* // J. Chem. Phys. 2004. V. 121. P. 7413.  
https://doi.org/10.1063/1.1796252
23. *Petrov A.V., Ji Q., Murin I.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2022. V. 92. P. 2877.  
https://doi.org/10.1134/S1070363222120404
24. *Netshisaulu T.T., Chadwick A.V., Ngoepe P.E., Catlow C.R.A.* // J. Phys. Condens. Matter. 2005. V. 17. P. 6575.  
https://doi.org/10.1088/0953-8984/17/41/026
25. *Evarestov R.A., Murin I.V., Petrov A.V.* // J. Phys. Condens. Matter. 1989. V. 1. P. 6603.  
https://doi.org/10.1088/0953-8984/1/37/008
26. *Evarestov R.A., Leko A.V., Murin I.V. et al.* // Phys. Status Solidi. 1992. V. 170. P. 145.  
https://doi.org/10.1002/pssb.2221700117
27. *Chen J., Zhang Z., Guo Y., Robertson J.* // J. Appl. Phys. 2022. V. 131. P. 145.  
https://doi.org/10.1063/5.0087914
28. *Hoat D.M., Rivas Silva J.F., Méndez Blas A.* // Optik. 2019. V. 181. P. 1023.  
https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.12.173
29. *Oka M., Kamisaka H., Fukumura T., Hasegawa T.* // Comput. Mater. Sci. 2018. V. 154. P. 91.  
https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.07.038
30. *Zhu Z., Deng Z., Chu I.-H. et al.* // Comput. Mater. Syst. Des. Springer Int. Publ., 2018. P. 147.  
https://doi.org/10.1007/978-3-319-68280-8\_7
31. *Mo Y.* // ECS Meet. Abstr. 2019. V. MA2019-02. P. 97.  
https://doi.org/10.1149/MA2019-02/2/97
32. *Petrov A.V., Ivanov-Schitz A.K., Murin I.V.* // Phys. Status Solidi. 2023. V. 220. P. 97.  
https://doi.org/10.1002/pssa.202200494
33. *He X., Zhu Y., Mo Y.* // Nat. Commun. 2017. V. 8. P. 15893.  
https://doi.org/10.1038/ncomms15893
34. *Sun S., Xia D.* // Solid State Ionics. 2008. V. 179. P. 2330.  
https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.09.028
35. *Zhu Z., Chu I.-H., Ong S.P.* // Chem. Mater. 2017. V. 29. P. 2474.  
https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b04049
36. *Wan T.H., Ciucci F.* // ACS Appl. Energy Mater. 2021. V. 4. P. 7930.  
https://doi.org/10.1021/acsaem.1c01262
37. *Hernández-Haro N., Ortega-Castro J., Martynov Y.B. et al.* // Chem. Phys. 2019. V. 516. P. 225.  
https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2018.09.023
38. *Družbicki K., Mikuli E., Kocot A. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2012. V. 116. P. 7809.  
https://doi.org/10.1021/jp301190z
39. *Bruska M.K., Czekaj I., Delley B. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. V. 13. P. 15947.  
https://doi.org/10.1039/c1cp20923j

## AB INITIO MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION OF THE SUPERIONIC STATE IN $\text{Pb}_{0.78}\text{Sr}_{0.19}\text{K}_{0.03}\text{F}_{1.97}$ SOLID SOLUTION: FLUORIDE SUBLATTICE BEHAVIOUR

© 2024 A. V. Petrov<sup>1,\*</sup>, Q. Ji<sup>1</sup>, I. V. Murin<sup>1</sup>, A. K. Ivanov-Schitz<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Chemistry, St. Petersburg University, St. Petersburg, Russia*

<sup>2</sup>*Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC "Kurchatov Institute," Moscow, Russia*

\*Correspondence to: a.petrov@spbu.ru

The structural and transport characteristics of the behavior of the fluorine-ion sublattice in the solid solution  $\text{Pb}_{0.78}\text{Sr}_{0.19}\text{K}_{0.03}\text{F}_{1.97}$  were studied using the method of non-empirical molecular dynamics. It is shown that the local diffusion of fluoride ions varies depending on the nature of the dopant atom, which is consistent with experimentally observed transport characteristics.