

位点渗流驱动的随机取代晶体中的离子电导率

Rikuya Ishikawa,¹ Kyohei Takae,² and Rei Kurita¹

¹*Department of Physics, Tokyo Metropolitan University,
1-1 Minamioosawa, Hachioji-shi, Tokyo 192-0397, Japan*

²*Department of Mechanical and Physical Engineering,
Tottori University, 4-101 Koyama-cho Minami, Tottori 680-8550, Japan*

(10Dated: 2025 年 6 月 1 日)

摘要

超离子导体在全固态电池中的设计经常面临稳定性和离子电导率之间的基本权衡。随机替代晶体（RSCs）中，原子种类在整个晶格中随机分布，为克服这种竞争关系提供了一条有前景的途径。尽管对局部离子跳跃进行了大量研究，但介尺度结构组织在决定宏观电导率中的作用仍然知之甚少，这限制了优化组成的设计合理性。在此，我们通过分子动力学模拟系统地研究了 NaCl 型 RSCs 的电导率与组成的函数关系。我们发现，一旦载流子离子浓度超过临界阈值，离子电导率就会急剧增加，而不会破坏底层晶体结构。令人惊讶的是，这个阈值与渗流理论预测的站点渗流阈值一致。我们的研究结果建立了离子渗流作为解决导电性和稳定性之间权衡的普遍设计原则，为开发稳健、高性能的固体电解质提供了一个简单且广泛适用的策略。

I. 介绍

全固态电池的发展因其比传统液基系统具有更高的安全性而吸引了相当大的关注。推进这些技术的关键要求是发现超离子导体并对它们的离子传导机制有更深入的理解 [1–3]。各种含锂氧化物和硫化物已被报道显示出高离子电导率 [4, 5]，使它们成为下一代电池应用的潜在候选材料。

对于全固态电池在实际应用中可行，必须将高离子电导率与优异的化学稳定性相结合。稳定性的挑战包括保持电极-电解质界面的强粘附性而不发生不希望的化学反应 [3, 6]，以及防止暴露于空气时释放有毒气体 [7]。一个广泛探索的方法是掺杂，其中引入不同价态的离子以增加空位和移动离子的浓度 [8–12]。然而，过度掺杂通常会损害结构稳定性，在某些情况下甚至会由于晶格内的离子过于拥挤而降低离子电导率 [13–15]。尽管提出了许多策略，但同时实现高电导率和稳定性的目标仍然难以捉摸，这使得高性能材料的理性设计变得复杂。

为了克服这一权衡，我们专注于一类称为随机取代离子晶体 (RSICs) 的材料，在这类材料中，离子在整个晶格中被随机取代。RSICs 类似于高熵合金 [16–18] 和熵稳定化合物 [19]，这些材料以其由于大构型熵而表现出的异常热力学稳定性而闻名。这些材料还受益于特定元素之间的协同效应，这可以增强其机械强度 [20]、催化活性 [21, 22]、热电性能 [23, 24] 和超导性 [25–28] 等属性。虽然具有强离子键的材料，如传统离子晶体，提供了出色的结构稳定性和高离子密度，但它们本质上表现出低离子电导率 [29]。然而，RSICs 的独特结构特性可能同时实现高稳定性和高离子电导率，有可能克服传统的权衡。

为了探索 RSICs 在离子传输中的潜力，我们之前对 NaCl 型化合物 AgInSnPbBiTe_5 [30, 31] 进行了分子动力学 (MD) 模拟，发现 In^+ 自发形成弗伦克尔缺陷，促进了原子扩散 [31]。这一观察结果表明，通过精心选择离子种类及其空间分布，可以调节缺陷的形成和载流子迁移率。尽管大多数关于离子导电性的先前研究都强调了涉及单个离子的局部跳跃机制 [32]，但介观结构组织的作用却较少受到关注。然而，微观载体分布（如其空间排列和连接性）与宏观离子传输之间的联系仍然主要未被探索。弥合这一差距对于开发平衡导电性和稳定性的设计策略至关重要。

这里，我们研究了含有各种电荷载体离子的 NaCl 型 RSICs 的离子导电性，重点关注载流子浓度与体导电性的关系。我们的分子动力学模拟显示，一旦载流子浓度超过临界阈值，导电性就会急剧增加，而不破坏底层晶体结构。值得注意的是，这一阈值与渗流理论 [33] 预测的点渗流阈值一致，直接将微观载体组织与宏观输运行为联系起来。这种基于渗流的框架可能广泛适用于各种多组分离子系统，为设计稳健且高性能的固态电解质提供了新的见解。

II. 结果与讨论

我们对一个简单的阳离子三组分系统， $\text{Li}_x\text{Pb}_{1-2x}\text{Bi}_x\text{Te}$ ，进行了分子动力学 (MD) 模拟，将其作为 RSIC 的模型。在这些模拟中，我们仅考虑了体积排除效应和库仑相互作用，忽略了其他相互作用以专注于控制离子传输的主要因素。我们研究了在施加外部电场 E 下，离子电导率 σ 对 Li^+ 离子浓度 x 的依赖性。如补充信息所示， $E = 0$ 和 $E = 2.1$ 的径向分布函数相同，表明在施加电场下晶体结构是稳定的。图 1 显示了在施加场强为 $E = 2.1$ 时， σ 随 x 的变化。即使当 E 变化时， σ 的 x 依赖性趋势保持不变；只有 σ 的大小发生变化。关于 σ 大小的 E 依赖性的详细信息在补充信息中提供。正方形、三角形和菱形分别代表沿 (001)、(101) 和 (111) 晶体学轴的电场方向下的测量结果。我们发现，当 x 较小时， σ 保持较低的水平，但是一旦 x 超过大约 0.2 时就开始急剧增加。这种行为与在传统掺杂系统

中通常观察到的 σ 对载流子浓度的线性依赖关系形成对比。此外，发现离子电导率与施加的电场方向无关。这一点值得注意是因为，从 Li^+ 离子的角度来看，相邻的离子根据晶体学方向不同：在 (001) 和 (111) 方向上，相邻的离子是阴离子，在 (101) 方向上，则为阳离子。由于这些方向上的差异应该改变局部势能分布，因此观察到的 σ 的各向同性表明宏观结构因素而不是局部晶体环境主导了导电行为。

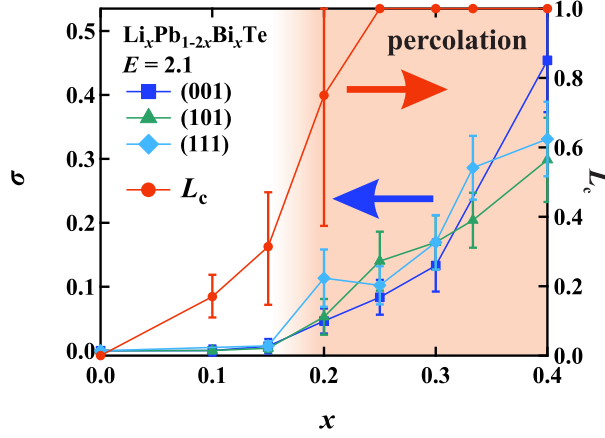


图 1. x 对离子电导率 σ (左侧轴) 的影响。方形、三角形和菱形符号分别表示沿 (001)、(101) 和 (111) 方向施加电场时的 σ 。符号和误差棒表示时间平均值及其标准偏差。无论电场的方向如何， σ 都会从 $x = 0.2$ 开始急剧增加。这种增长可以归因于在 $x = 0.2$ 发生的内部 Li^+ 构型的变化。 x 对最大 Li^+ 聚集体长度 L_c 的依赖性也显示出来 (右侧轴)。 L_c 通过最大模拟盒长度进行归一化，其中 $L_c = 1$ 表示渗流。圆圈符号对应时间平均值。误差线对应 L_c 的最大和最小值。 L_c 开始从 $x = 0.2$ 增加，表明渗流的开始，并且在 $x = 0.25$ 之后 $L_c = 1$ 。

为了研究晶体内的离子传输路径，我们可视化了表现出大位移的离子轨迹。图 2 仅显示在时间间隔 $\Delta t = 300$ 内移动距离超过 $\Delta r = 3$ 的离子轨迹，在沿着 (101) 方向施加电场 $E = 2.1$ 的情况下，于 $x = 1/3$ 处。为了清晰起见，只显示了位于模拟盒中心附近的离子。每种颜色代表一个不同的离子，并且所有可视化的离子都是 Li^+ 。 Li^+ 离子的轨迹通常沿着电场方向排列并且显著重叠，这表明形成了特定的传导路径。值得注意的是，晶体结构保持完整，表明锂离子 $^+$ 通过“打砖块”机制协同迁移——其中一个锂离子 $^+$ 的位移诱导相邻离子相继移动而不破坏晶格框架。我们还观察到不同路径之间的偶尔转换，如最近的研究 [34–36] 中所述。未来的工作中，对这种跨路径跳跃如何依赖于载流子浓度 x 进行定量分析可能会提供更多关于控制 RSICs 离子导电性的因素的见解。

为了检查具体的传导路径，我们分析了 Li^+ 离子的空间构型。定义聚类时，占据最近邻阳离子位点的 Li^+ 离子被认为是属于同一聚类。图 3 显示了 Li^+ 聚类的可视化效果，其中三个最大的聚类按大小顺序分别用蓝色、红色和绿色编码。在 $x = 0.15$ 处，形成了微小的聚类 (图 3(a))。在 $x = 0.2$ 处，聚类偶尔会贯穿整个系统，如图 3(b) 所示，尽管它们有时会断裂，导致非穿透配置。第二和第三大聚类在此组成下也相对较大，表明系统接近渗透的起始点。这一点与 σ 开始增加的时间吻合，暗示了 σ 与 Li^+ 聚类渗透之间的强相关性。在 $x = 0.25$ ，大多数的锂 $^+$ 离子属于一个贯穿整个系统的大型聚集体，表明处于完全渗流状态 (图 3(c))。

此外，图 1 中的菱形符号 (右侧轴) 显示了时间平均最大簇长度对 x 的依赖性， L_c 。误差棒表示 L_c 随时间的最大和最小值。 L_c 通过模拟盒的最大长度进行了归一化， $L_c = 1$ 表明簇在整个系统中渗透。在 $x = 0.25$ 之后， L_c 几乎在所有时间都达到 1，表明存在一个稳定的渗流网络。在 $x = 0.2$ 处观察到的大误差棒反映了聚类的间歇性断裂。

这里，我们将 FCC 晶格的渗流理论进行比较，在 NaCl 型晶体结构中阳离子位置形成一个 FCC 晶

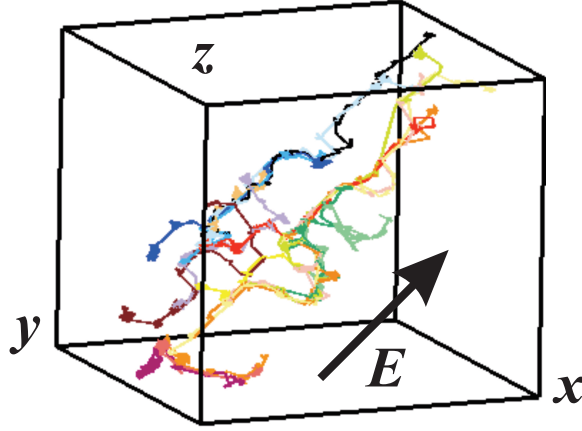


图 2. 移动距离超过 $\Delta r = 3$ 的离子在时间间隔 $\Delta t = 300$ 内, 在沿 (101) 方向施加电场 $E = 2.1$ 下的轨迹, 温度为 $x = 1/3$ 。不同的颜色代表不同的锂⁺。为了清晰起见, 仅显示位于模拟盒中心附近的离子。那些可移动的锂⁺ 沿着施加电场的方向遵循相同的轨迹。

格。已知 FCC 晶格的阈值点渗流概率约为 0.2 [33]。这个值与观察到渗流开始以及 σ 开始增加时的组成相吻合。

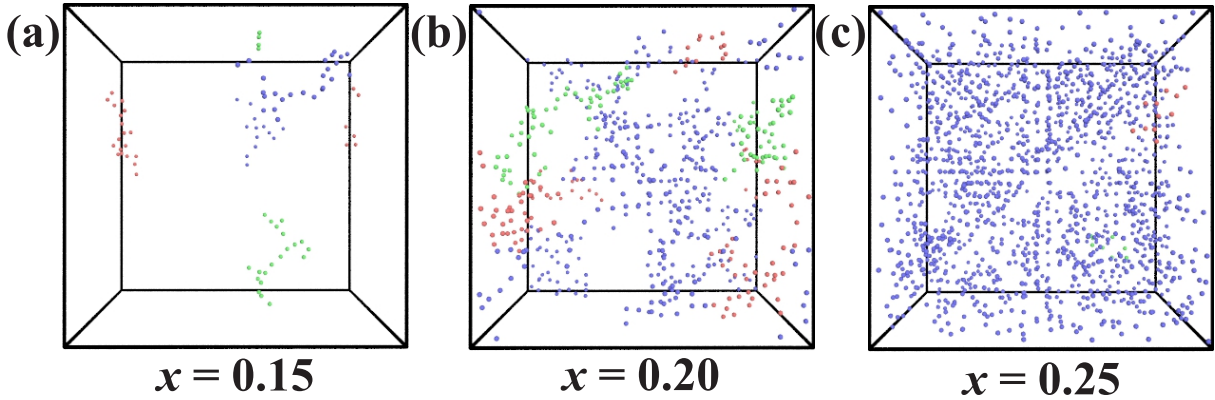


图 3. 三个最大的锂⁺ 簇的快照在 $x =$ (a) 0.15, (b) 0.2 和 (c) 0.25 时的情况。簇根据大小以颜色编码 (蓝色、红色、绿色)。簇由占据最近邻阳离子位点的锂⁺ 离子定义。在 $x = 0.15$, 仅观察到小的孤立簇。在 $x = 0.2$, 簇间歇性渗透, 与 σ 开始增加相吻合。在 $x = 0.25$, 一个完全渗透的单个簇贯穿整个系统。

为了确认聚类是否对离子传导有贡献, 我们比较了属于最大聚类的锂⁺ 离子与较小聚类中的锂离子的迁移率。图 4(a) 显示了在 $x = 0.2$ 时, 沿 E 方向, 锂⁺ 离子位移 $\Delta\xi$ 随时间演变的平均值, 该时间间隔为 $\Delta t = 10$ 。圆和正方形分别表示最大簇和其他簇中⁺ 离子的 $\Delta\xi$ 值。 $\Delta\xi$ 在最大簇中的离子显著较大, 而较小簇中的离子表现出可以忽略的位移。图 4(b) 展示了时间平均位移 $\langle\Delta\xi\rangle$ 随 x 的变化情况, 误差棒表示标准偏差。同样, 圆和正方形分别对应最大簇和较小簇中的 Li^+ 离子。对于 $x < 0.2$, $\langle\Delta\xi\rangle$ 在两个组中都保持接近零。在 $x \geq 0.2$ 中, 当团簇渗透时, 最大团簇中的离子的 $\langle\Delta\xi\rangle$ 值急剧增加, 而在其他团簇中的则仍然可以忽略不计。这些结果表明, 离子传导主要由超过渗流阈值形成的渗透 Li^+ 团簇促进。

在这里, 我们讨论为什么 Li^+ 配置的渗流对离子导电是关键。在我们的系统中, 载体离子的存在不需要引入肖特基缺陷。为了使离子传输同时保持晶体结构, 需要阳离子之间的碰撞迁移机制。均

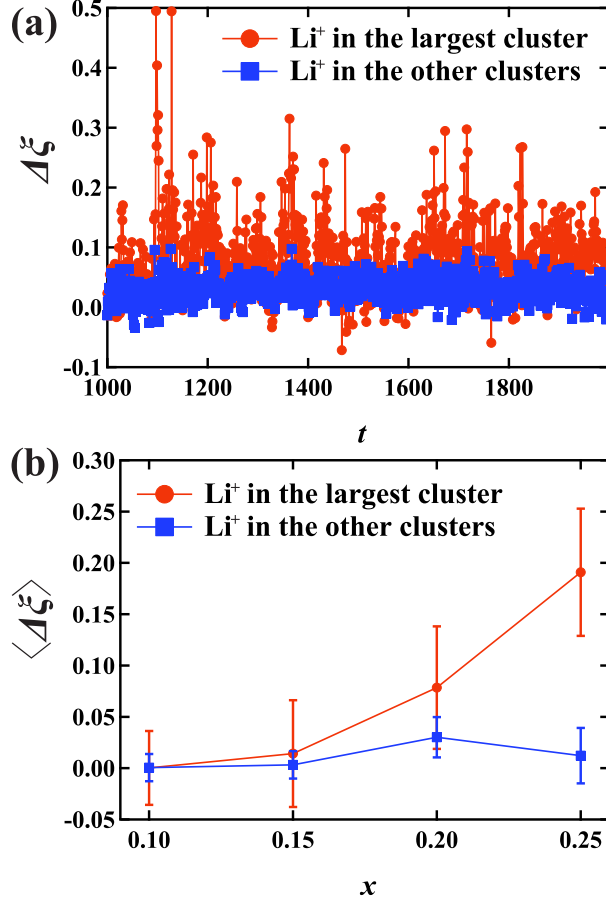


图 4. (a) 沿着 E 方向, Li^+ 离子的平均位移 $\Delta\xi$ 在时间区间 $\Delta t = 10$ 内的时间演化过程在 $x = 0.2$ 下的情况。圆圈和正方形分别代表属于最大簇和其他簇的 Li^+ 离子。在 $x = 0.2$ 处, 最大聚集体中的 Li^+ 离子表现出更高的迁移率, 表明渗流聚集体有助于离子传导。(b) 时间平均位移 $\langle\Delta\xi\rangle$ 的 x 依赖性, 误差棒表示标准偏差。圆圈和正方形分别对应于最大聚集体和其他聚集体中的 Li^+ 离子。在 $x = 0.2$ 之上, $\langle\Delta\xi\rangle$ 对于最大的簇中的离子急剧增加, 表明锂⁺导电性增强。

方位移分析表明, 除了 Li^+ 以外的阳离子表现出可忽略的运动 (请参阅补充材料)。因此, 为了让仅在 Li^+ 离子之间发生碰撞迁移, 相邻的阳离子位置也必须被 Li^+ 占据。 Li^+ 聚集体在整个晶体中的渗流能够实现持续、长程的离子导电而不破坏晶格框架。

接下来, 我们检查为什么 σ 在 E 方向上没有依赖性。渗流的 Li^+ 网络在整个晶体 [33] 中均匀形成, 导致宏观配置没有方向偏倚。因此, 当施加外部电场时, 离子沿各向同性的 Li^+ 渗流路径高效传导, 与电场方向无关。这一发现表明, 在设备应用中, 控制晶体学取向对于实现高离子导电性是不必要的。

最后, 我们讨论了我们的发现对材料设计的含义。 $\text{Li}_{1/3}\text{Pb}_{1/3}\text{Bi}_{1/3}\text{Te}$ 在 $T = 1.0(295\text{K})$ 的离子电导率计算为 $6.8 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$, 单位离子电导率 $\sigma_0 = 0.34 \text{ S/cm}$, 与液态电解质 [1] 相当。当 σ 随着 x 增加时, 熔点下降 (见补充信息), 这表明导电性和热稳定性之间存在权衡。我们的结果证明了离子传导由 Li^+ 网络的渗流决定, 提供了一个明确的指导原则: 当与稳定性的要求相平衡时, 超过渗流阈值 ($x \geq 0.2$) 的成分是有希望的候选材料。鉴于库仑相互作用主导了传输机制, 这一概念应广泛适用于其他离子晶体系统。这项工作确立了渗流工程作为开发稳定的、高导电性固体电解质的一种灵活策略。

III. 总结

总结而言，本研究通过分子动力学模拟 $\text{Li}_x\text{Pb}_{1-2x}\text{Bi}_x\text{Te}$ 来探讨随机取代晶体中的离子导电机制。我们发现，当锂⁺浓度超过 $x \approx 0.2$ 时，离子电导率 (σ) 急剧增加，这对应于晶体结构内锂⁺网络渗透的开始。重要的是，渗流的锂⁺集群使离子能够在不依赖肖特基缺陷的情况下进行级联迁移，同时保持晶体结构。由于渗流网络具有随机但系统范围内的特性，离子传导相对于施加电场的方向是各向同性的。所达到的电导率 ($6.8 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 在 295K) 与液体电解质相当，我们的结果提供了一种新的设计原则：通过调整载流子离子浓度高于渗透阈值同时保持热稳定性，可以实现高传导性和化学稳定的固态材料。这种由渗流驱动的导电机制预计可广泛应用于其他离子晶体系统。

IV. 方法

分子动力学模拟被用来研究外部电场下离子传导的机制。模拟过程大致遵循了参考文献 [31] 中描述的方法。粒子 i 和 j 受到包括 WCA 势 U_{WCA} 和库仑势 U_q 在内的相互作用势的影响。

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \vec{E} q_i + \sum_{i \neq j} -\vec{\nabla} (U_{\text{WCA}}(r_{ij}) + U_q(r_{ij})) \quad (1)$$

$$U_q(r_{ij}) = -\frac{k q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2)$$

$$U_{\text{WCA}}(r_{ij}) = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{d_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{d_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \epsilon & (r_{ij} < 2^{1/6} d_{ij}) \\ 0 & (r_{ij} \geq 2^{1/6} d_{ij}) \end{cases} \quad (3)$$

其中， $\vec{r}_i, r_{ij}, m_i, \epsilon, k, q_i, \vec{E}$ 分别是粒子 i 的坐标，从粒子 i 到粒子 j 的中心距离，粒子 i 的质量，能量系数，库仑常数，以及粒子 i 的电荷和外部电场。 $d_{ij} = (d_i + d_j)/2$ ，其中 d_i 是粒子 i 的直径。粒子的长度和质量分别通过⁻² ($d_{\text{Te}} = 4.42$ [37], $m_{\text{Te}} = 127.6 \text{ g/mol}$ [38]) 的离子直径和质量进行了归一化。因此， Li^+ 、 Pb^{2+} 、 Bi^{3+} 和 Te^{2-} 离子的离子直径分别为 0.344、0.538、0.466 和 1.00 [37]。锂⁺、铅²⁺、铋³⁺ 和碲²⁻ 的质量分别为 0.0543、1.61、1.63 和 1.00 [38]。这里假设原子间的相互作用 $\epsilon = 295 k_B \text{ J}$ 是常数。随后，时间、温度、压力和电场分别用 $t_0 = \sqrt{m_{\text{Te}} d_{\text{Te}}^2 / \epsilon} = 3.18 \text{ ps}$ 、 $T_0 = \epsilon / k_B = 295 \text{ K}$ 、 $P_0 = \epsilon / d_{\text{Te}}^3 = 4.71 \times 10^7 \text{ Pa}$ 和 $E_0 = \sqrt{\epsilon / d_{\text{Te}}^3} = 6.61 \times 10^8 \text{ V/m}$ 单位进行测量。单位电荷 q_0 和离子电导率 σ_0 被标准化为 $q_0 = \sqrt{\epsilon d_{\text{Te}}} = 1.40 \times 10^{-20} \text{ C}$ 和 $\sigma_0 = \frac{q_0^2 t_0}{m_{\text{Te}} d_{\text{Te}}^3} = 0.34 \text{ S/cm}$ 。对于本研究，我们设定 $k = 1$ 和 $e = 5q_0$ ，其中 e 是基本电荷。粒子总数设置为 $N = 24^3 = 13824$ ，排列成 NaCl 型晶体结构，阳离子随机排列。初始条件设定为在 NPT 系综中长时间运行， P 和 T 分别由 Andersen 压强计和 Nose-Hoover 恒温器控制 [39]。然后使用 Parrinello-Rahman 方法 [40] 和 Nose-Hoover 恒温器保持应力和 T 不变，并施加外部电场。库仑力通过 Ewald 求和法计算 [39, 41]。通过选择 Ewald 参数 $\alpha = 0.6$ ，实空间的截止长度为 $6d_{\text{Te}}$ ，以及截止波数为 $11(2\pi/L)$ 其中 L 是系统长度，力的均方根误差变得小于 10^{-4} 。我们采用周期性边界条件。请注意，整个晶体是电中性的，因为晶体内 Li^+ 和 Bi^{3+} 的数量相等。

离子电导率使用以下方程计算

$$\sigma = \frac{J}{E} \quad (4)$$

$$J = \sum_i \frac{q_i v_i}{A} \quad (5)$$

其中, J 、 v_i 和 A 分别是电流密度、粒子 i 的速度和横截面积。为了减少波动的影响, v_i 被定义为 $v_i = \frac{r_i(t+\Delta t) - r_i(t)}{\Delta t}$ 和 $\Delta t = 10$ 作为粒子开始移动的时间尺度。 E 的方向相对于晶体平面是 (001), (101) 和 (111), 而 J 和 v_i 是与电场方向相同的分量。因此, σ 对应于 E 方向的离子电导率。请注意, 垂直于电场方向的离子电导率几乎为零。

致谢

R. I. 获得了日本学术振兴会研究 fellowship 资助, 资助号为 24KJ1854。K. T. 获得了日本学术振兴会 KAKENHI 资助, 资助号为 24K00594 和 25H01978。R. K. 获得了日本学术振兴会 KAKENHI 资助, 资助号为 20H01874。

作者贡献

R. K. 提出了该项目的概念。R. I. 和 K. T. 进行了数值模拟并分析了数据。R. I. 和 R. K. 撰写了稿件。

竞争利益声明

作者声明他们没有利益冲突。

对应关系

通信和材料请求应联系 R. I. (ishikawa-rikuya@ed.tmu.ac.jp) 和 R. K. (kurita@tmu.ac.jp)。

数据和材料的可用性

本研究期间生成或分析的所有数据均包含在已发表的文章及其补充信息文件中。

-
- [1] Nitta, N., Wu, F., Lee, J. T. & Yushin, G. Li-ion battery materials: present and future. *Mater. Today* **18**, 252–264 (2015).
 - [2] Takada, K. Progress and prospective of solid-state lithium batteries. *Acta Mater.* **61**, 759–770 (2013).
 - [3] Xiao, Y. *et al.* Understanding interface stability in solid-state batteries. *Nat. Rev. Mater.* **5**, 105–126 (2020).
 - [4] Kamaya, N. *et al.* A lithium superionic conductor. *Nat. Mater.* **10**, 682–686 (2011).
 - [5] Li, Y. *et al.* A lithium superionic conductor for millimeter-thick battery electrode. *Science* **381**, 50–53 (2023).
 - [6] Richards, W. D., Miara, L. J., Wang, Y., Kim, J. C. & Ceder, G. Interface stability in solid-state batteries. *Chem. Mat.* **28**, 266–273 (2016).
 - [7] Muramatsu, H., Hayashi, A., Ohtomo, T., Hama, S. & Tatsumisago, M. Structural change of Li₂S-P₂S₅ sulfide solid electrolytes in the atmosphere. *Solid State Ion.* **182**, 116–119 (2011).
 - [8] Murugan, R., Thangadurai, V. & Weppner, W. Fast Lithium Ion Conduction in Garnet-Type Li₇La₃Zr₂O₁₂. *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 7778–7781 (2007).

- [9] O’Callaghan, M. P., Powell, A. S., Titman, J. J., Chen, G. Z. & Cussen, E. J. Switching on Fast Lithium Ion Conductivity in Garnets: The Structure and Transport Properties of $\text{Li}_{3+x}\text{Nd}_3\text{Te}_2\text{-xSb}_x\text{O}_{12}$. *Chem. Mater.* **20**, 2360–2369 (2008).
- [10] Miyazaki, R., Noda, Y., Miyazaki, H., Soda, K. & Hihara, T. Li^+ ion doping into KI-KBH_4 solid solvent systems: The role of the BH_4 -anion. *J. Alloy. Compd.* **735**, 1291–1296 (2018).
- [11] Bérardan, D., Franger, S., Meena, A. K. & Dragoe, N. Room temperature lithium superionic conductivity in high entropy oxides. *J. Mater. Chem. A* **4**, 9536–9541 (2016).
- [12] Yu, C. *et al.* Superionic conductivity in lithium argyrodite solid-state electrolyte by controlled Cl -doping. *Nano Energy* **69**, 104396 (2020).
- [13] Ramakumar, S., Janani, N. & Murugan, R. Influence of lithium concentration on the structure and Li^+ transport properties of cubic phase lithium garnets. *Dalton Trans.* **44**, 539–552 (2015).
- [14] Inaguma, Y. & Itoh, M. Influences of carrier concentration and site percolation on lithium ion conductivity in perovskite-type oxides. *Solid State Ion.* **86–88**, 257–260 (1996).
- [15] Pu, B. *et al.* Direct calculation of effective mobile ion concentration in lithium superionic conductors. *Npj Comput. Mater.* **11**, 37 (2025).
- [16] Miracle, D. B. & Senkov, O. N. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Mater.* **122**, 448–511 (2017).
- [17] Yeh, J. W. *et al.* Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes. *Adv. Eng. Mater.* **6**, 299–303 (2004).
- [18] Cantor, B., Chang, I. T. H., Knight, P. & Vincent, A. J. B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Mater. Sci. Eng. A* **375–377**, 213–218 (2004).
- [19] Rost, C. M. *et al.* Entropy-stabilized oxides. *Nat. Commun.* **6**, 8485 (2015).
- [20] Okamoto, N. L., Yuge, K., Tanaka, K., Inui, H. & George, E. P. Atomic displacement in the CrMnFeCoNi high-entropy alloy—A scaling factor to predict solid solution strengthening. *AIP Adv.* **6**, 125008 (2016).
- [21] Wu, D. *et al.* Platinum-Group-Metal High-Entropy-Alloy Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 13833–13838 (2020).
- [22] Wu, D. *et al.* Noble-Metal High-Entropy-Alloy Nanoparticles: Atomic-Level Insight into the Electronic Structure. *J. Am. Chem. Soc.* **144**, 3365–3369 (2022).
- [23] Jiang, B. *et al.* High figure-of-merit and power generation in high-entropy GeTe -based thermoelectrics. *Science* **377**, 208–213 (2022).
- [24] Yamashita, A. *et al.* n -Type thermoelectric metal chalcogenide $(\text{Ag,Pb,Bi})(\text{S,Se,Te})$ designed by multi-site-type high-entropy alloying. *Mater. Res. Lett.* **9**, 366–372 (2021).
- [25] Mizuguchi, Y. Superconductivity in High-Entropy-Alloy Telluride AgInSnPbBiTe_5 . *J. Phys. Soc. Jpn.* **88**, 124708 (2019).
- [26] Kasem, M. R. *et al.* Superconducting properties of high-entropy-alloy tellurides M-Te (M : Ag , In , Cd , Sn , Sb , Pb , Bi) with a NaCl -type structure. *Appl. Phys. Express* **13**, 033001 (2020).
- [27] Kasem, M. R. *et al.* Robustness of superconductivity to external pressure in high-entropy-alloy-type metal telluride AgInSnPbBiTe_5 . *Sci. Rep.* **12**, 7789 (2022).
- [28] Matsumoto, R. *et al.* Pressure-induced superconductivity and robust T_c against external pressure in $(\text{Ge,Sn,Pb})\text{Te}$. *J. Alloy. Compd.* **983**, 173906 (2024).
- [29] Aniya, M. A chemical approach for the microscopic mechanism of fast ion transport in solids. *Solid State Ion.* **50**, 125–129 (1992).
- [30] Mizuguchi, Y. *et al.* Glassy atomic vibrations and blurry electronic structures created by local structural disorders in high-entropy metal telluride superconductors. *Mater. Today Phys.* **32**, 101019 (2023).
- [31] Ishikawa, R., Takae, K., Mizuguchi, Y. & Kurita, R. Diffusion enhancement by spontaneous formation of Frenkel defects in NaCl -type high-entropy materials. *J. Alloy. Compd.* **1005**, 176100 (2024).
- [32] Mehrer, H. *Diffusion in Solids* (Springer Berlin, Heidelberg, 2007), 1 edn.

- [33] Stauffer, D. & Aharony, A. *Introduction To Percolation Theory* (Taylor & Francis, 1992), second edition (2nd ed.). edn.
- [34] Kihara, K., Nishinari, K., Ando, Y. & Ezaki, T. Solid-electrolyte-inspired totally asymmetric simple exclusion process with parallel channels and random defects. *Phys. Rev. Res.* **6**, 043210 (2024).
- [35] Weber, D. A. *et al.* Structural Insights and 3D Diffusion Pathways within the Lithium Superionic Conductor Li₁₀GeP₂S₁₂. *Chem. Mater.* **28**, 5905–5915 (2016).
- [36] Yin, Y.-C. *et al.* A LaCl₃-based lithium superionic conductor compatible with lithium metal. *Nature (London)* **616**, 77–83 (2023).
- [37] Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. A* **32**, 751–767 (1976).
- [38] Prohaska, T. *et al.* Standard atomic weights of the elements 2021 (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **94**, 573–600 (2022).
- [39] Frenkel, D. & Smit, B. *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications* (Academic Press, San Diego, 2002), 2nd ed. edn.
- [40] Parrinello, M. & Rahman, A. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. *J. Appl. Phys.* **52**, 7182–7190 (1981).
- [41] Ewald, P. P. Die berechnung optischer und elektrostatischer gitterpotentiale. *Ann. Phys.* **369**, 253–287 (1921).