

شبیه‌سازی دینامیک مولکولی تاثیر اندازه، شکل بلورک‌ها و نقص بر پخش اکسیژن در SrTiO_3

مهران قلی پور شهرکی^{۱*}، مهدیه میرزاخانی^۲

۱ استادیار، گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه اراک، اراک، ایران

۲ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه اراک، اراک، ایران



تاریخ دریافت:

۹۷/۰۸/۲۸

تاریخ پذیرش:

۹۷/۱۰/۰۸

چکیده

در این تحقیق تاثیر نقص تهی‌جای اکسیژن، شکل و اندازه بلورک‌ها بر فرایند پخش اکسیژن در استرانسیوم تیتانات با استفاده از روش دینامیک مولکولی مورد مطالعه قرار گرفته است. نانومکعب‌های استرانسیوم تیتانات با اندازه‌های مختلف و نانوسیم‌ها با طول‌های مختلف و راستای محوری [۰۰۱] برای این منظور در نظر گرفته شدند. سپس نقص تهی‌جای اکسیژن در بازه ۰ تا ۵٪ با حذف تصادفی اتم‌های اکسیژن از شبکه ایجاد شد. تمام شبیه‌سازی‌ها در فشار اتمسفر و دمای K ۱۰۰۰ با استفاده از پتانسیل باکینگهام + کولنی انجام پذیرفت. فرایند پخش اکسیژن با تحلیل نمودارهای میانگین مربع جابه‌جایی بررسی گردید. مقادیر به دست آمده برای ثابت شبکه و ضریب پخش اکسیژن توافقی خوبی با گزارش‌های تجربی داشت. نتایج نشان می‌دهد که در نانومکعب‌های منفرد، ضریب پخش اکسیژن با کاهش اندازه بلورک‌ها افزایش می‌یابد. همچنین نتایج نشان می‌دهد که در نانوسیم‌ها با افزایش طول، فرایند پخش اکسیژن افزایش می‌یابد.

استرانسیوم تیتانات، پخش اکسیژن، هدایت یونی، اندازه بلورک، دینامیک مولکولی.

واژگان کلیدی

۱) مقدمه

بلورهای پروسکایت با کشف بلور کلسیم تیتانات (CaTiO₃) به جامعه علمی معرفی و به احترام Van Perovski معدن شناس روس تبار پروسکایت نامیده شدند [۱]. در این ترکیبات با فرمول ABO₃، کاتیون A عموماً از فلزات قلیایی خاکی یا فلزات واسطه و کاتیون های B از فلزات واسطه یا فلزات خاکی کمیاب از خانواده (Al, Ga, Pb, Bi, Ti) هستند [۱]. ساختار ایده آل پروسکایتها مکعبی است به طوری که کاتیون های A در هشت گوشه مکعب، کاتیون های B در مرکز و آنیون های O در مراکز وجوه قرار دارند. در واقع کاتیون های A در (۱/۲, ۱/۲, ۱/۲)، کاتیون های B در (۰, ۰, ۰) و آنیون های اکسیژن در (۱/۲, ۱/۲, ۰)، (۱/۲, ۰, ۱/۲) و (۰, ۱/۲, ۱/۲) قرار دارند. در شکل ۱ ساختار بلوری استرانسیوم تیتانات (SrTiO₃) نشان داده شده است. تعداد اندکی از آنها ساختار کاملاً مکعبی را حفظ می کنند و غالباً ترکیبات پروسکایت دارای اندکی انحراف نسبت به حالت ایده آل می باشند. تنوع ترکیبات و ساختار در این مواد [۱, ۲]، باعث پدید آمدن خواص منحصر به فردی از جمله پیزوالکتریک [۳]، فروالکتریک [۴] و ابررسانایی شده است. همچنین برخی از این ترکیبات از جمله SrTiO₃ کاربردهای گسترده ای در فناوریهای نوین از جمله پیل های سوختی اکسید جامد SOFCs [۵-۸]، حسگرهای گازی [۹, ۱۰]، فوتوکاتالیستها [۱۱-۱۳] و غشاهای سرمایی برای تولید اکسیژن از طریق تجزیه (جداسازی) دارند [۱۴, ۱۵]. ثابت شده است که در این مواد، پخش و انتقال نقص های نقطه ای، مخصوصاً پخش تهی جای اکسیژن، نقش اصلی را در هدایت یونی ایفا می کند [۱۶, ۱۷]. بنابراین برای درک فرایند انتقال یونی و همچنین توسعه فناوری های مرتبط، بررسی پخش اکسیژن در این ساختارها حائز اهمیت است.

علاوه بر روش های تجربی، شبیه سازی کامپیوتری از دیگر روش های بررسی ویژگی های فیزیکی مواد است [۱۸]. شبیه سازی فرآیندهای هدایت یونی در مقیاس اتمی در SrTiO₃ مستلزم سیستمی با اندازه مناسب و تراکم کافی نقص های نقطه ای

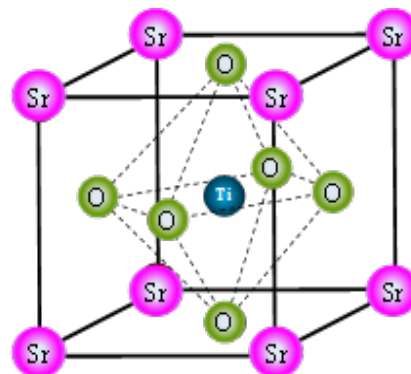
است. همچنین شبیه سازی ها باید در بازه هایی صورت پذیرد که با زمان های کلیدزنی تجربی، قابل قیاس باشد [۱۹]. با توجه به این بازه های زمانی، روش های شبیه سازی محاسبات آغازین (مثل نظریه چگالی تابعی) دارای هزینه محاسباتی بسیار بالایی می باشند. بنابراین، روش هایی مثل دینامیک مولکولی برای مدل سازی چنین سیستم هایی مناسب تر است [۲۰]. در روش دینامیک مولکولی ویژگی های انتقال یا پخش اتمی با استفاده از میانگین مربعات جابجایی وابسته به زمان (MSD) هر گروه از اتم ها به دست می آید [۲۰].

$$MSD = \langle r_i^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [r_i(t) - r_i(0)]^2 \quad (1)$$

که در رابطه ۱، N تعداد کل اتم ها در گروه مورد نظر و r_i مکان اتم i ام است. اگر دستگاه مورد مطالعه جامد باشد، با گذشت زمان MSD به مقدار متناهی میل می کند ولی اگر دستگاه مایع باشد، مقدار MSD به طور خطی با زمان افزایش می یابد.

در طی چندسال گذشته De Souza و همکارانش از جمله گروه هایی بودند که انتقال تهی جای اکسیژن در SrTiO₃ را به طور گسترده از لحاظ تجربی و نظری [۲۱-۲۴] و همچنین شبیه سازی [۲۵, ۲۶] مورد بررسی قرار داده اند. آنها از شبیه سازی های دینامیک مولکولی، به منظور تعیین ضریب پخش تهی جای اکسیژن در SrTiO₃ توده ای و نحوه وابستگی آن به دما و تراکم تهی جای اکسیژن استفاده کردند. آنها برای توصیف شبکه SrTiO₃ از پتانسیل Born-Mayer [۲۷] استفاده کردند. شبیه سازی های شبکه استاتیک SrTiO₃ کامل و معیوب را با برنامه سودمند (GULP) و شبیه سازی های دینامیک مولکولی را با (DLPOLY) انجام دادند [۲۵]. شبیه سازی آنها تحت شرایط فشار و دمای ثابت انجام شده و شعاع قطع ۱۲ Å لحاظ شده است. در تحقیق آنها یک ابر شبکه SrTiO₃ با ابعاد ۱۰×۱۰×۱۰ (سلول واحد) با طول ضلع ۳۹/۰۵ Å ایجاد شد و به منظور ایجاد نقص، یون های اکسیژن به طور تصادفی حذف شدند. شبیه سازی آنها در دمای ۲۰۰۰ K انجام شده است. نتایج آنها نشان می دهد که اتم های Sr و Ti هیچ جابه جایی از خود نشان نمی دهند در حالی که MSD اتم های اکسیژن بطور خطی با زمان افزایش می یابد و سپس اشباع می شود. این موضوع نشان داد که رسانندگی یونی در SrTiO₃ ناشی از حرکت اتم های اکسیژن است. مقادیر ضریب پخش اکسیژن که از شبیه سازی های De Souza و همکارانش به دست آمد، از لحاظ مقدار حدوداً ده مرتبه کوچک تر از مقادیر تجربی مشاهده شده است.

ویژگی های انتقال یونی و کاتالیستی نانوساختارهای SrTiO₃



شکل ۱: ساختار بلوری SrTiO₃

برده ایم. این پتانسیل به این صورت تعریف می شود:

$$U = A \exp\left(\frac{-r_{ij}}{\bar{n}}\right) - \frac{C}{r_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{4\delta\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2)$$

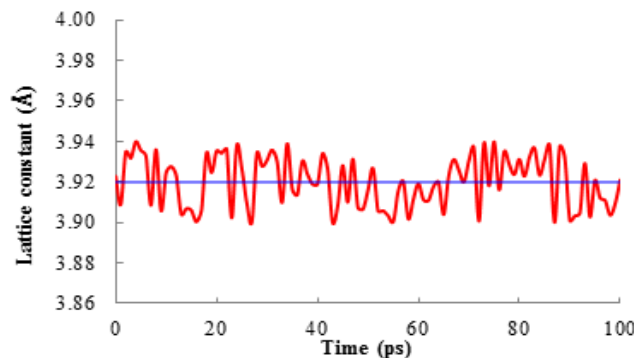
که در رابطه ۲، ϵ_0 گذردهی خلاء، q_i بار اتم i ام و r_{ij} فاصله اتم i و j می باشد. همچنین A ، C و ρ ضرایب پتانسیل باکینگهام هستند که مقادیر آنها در جدول (۱) ارائه گردیده است. واحد انرژی در این جدول الکترون ولت می باشد.

در بخش برهنکنش کولنی از بار اسمی یون ها یعنی $+4e$ برای تیتانیوم، $+2e$ برای استرانسیوم و $-2e$ برای اکسیژن استفاده شده است که e بار الکترون می باشد. تمامی شبیه سازی ها با شعاع قطع 12 \AA و گام زمانی 0.01 ps در دمای 1000 K و فشار اتمسفر انجام شده است. در ابتدا به منظور بررسی ثبات ساختار، پروسکایت مکعبی مورد نظر را با ابعاد $6 \times 6 \times 6$ (سلول واحد) تولید کرده و تحول زمانی آن را با استفاده از نرم افزار لمپس در طی 100000 گام زمانی (یا 100 ps) مورد بررسی قرار دادیم. شکل ۲ یک تصویر لحظه ای از این ساختار را نشان می دهد که با استفاده از نرم افزار VMD ترسیم شده است.

همچنین بر اساس مکان لحظه ای اتم ها که از نرم افزار لمپس به دست آمد، ثابت شبکه در هر 1000 گام زمانی محاسبه شده و در شکل ۳ بر حسب زمان نمایش داده شده است. اگرچه ثابت شبکه دارای افت و خیز می باشد ولی مقدار میانگین 3.92 \AA به دست آمده برای ثابت شبکه، با مقدار تجربی 3.90 \AA دارای سازگاری مناسبی است [۳۰]. افت و خیزهای مشاهده شده برای ثابت شبکه در دمای 1000 K طبیعی می باشند.

۳ نتایج و بحث

پس از اطمینان از پایداری ساختار $6 \times 6 \times 6$ و صحت پتانسیل به کار رفته، تهی جاهای یک درصد، دو درصد تا پنج درصد از اکسیژن را ایجاد کرده و میزان MSD ها را محاسبه و مقایسه نمودیم. نمودارهای مربوط به MSD اکسیژن و تیتانیوم به ترتیب در



شکل ۳: تغییرات زمانی ثابت شبکه برای ساختار SrTiO_3 با ابعاد $6 \times 6 \times 6$ سلول واحد.

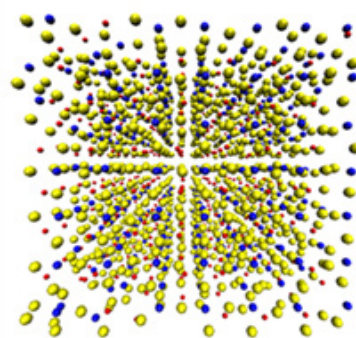
نسبت به حالت توده ای خیلی بهتر است. بدیهی است که یکی از دلایل می تواند افزایش نسبت سطح به حجم در مقیاس نانو باشد. ولی سوالی که مطرح می شود این است که آیا این عامل می تواند ناشی از افزایش فرایند پخش اکسیژن (افزایش ضریب پخش) در نانوذرات منفرد استرانسیوم تیتانات نیز باشد؟ اگر چه در زمینه SrTiO_3 توده ای پژوهش های زیادی انجام شده است [۲۶، ۲۷] ولی در خصوص تاثیرات اندازه، بر ویژگی رسانندگی یونی این ترکیب در مقیاس نانو تحقیقاتی صورت نگرفته است. علت این موضوع این است که از لحاظ تجربی، اندازه گیری ضریب هدایت یونی نانوساختارهای منفرد، بسیار مشکل و یا شاید غیر ممکن است. در این پژوهش سعی شده است با استفاده از روش شبیه سازی دینامیک مولکولی به این سوال پاسخ داده شود.

۲ بخش محاسباتی

در این تحقیق با استفاده از روش دینامیک مولکولی و نرم افزار لمپس [۲۸] فرایند پخش اتم های اکسیژن در نانوساختارهای استرانسیوم تیتانات را بررسی کرده ایم. ساختار بلوری استرانسیوم تیتانات با استفاده از نرم افزار متلب ایجاد شده و با حذف تصادفی اتم های اکسیژن، نقص های تهی جای اکسیژن با درصد های مورد نظر ایجاد شد. ساختارهای نقص دار ایجاد شده توسط نرم افزار متلب، به صورت فایل ذخیره و به عنوان فایل های ورودی نرم افزار لمپس استفاده شده است. شرایط مرزی استفاده شده دوره ای می باشد و در تمام شبیه سازی ها از پتانسیل باکینگهام + کولنی که توسط Akhtar و همکارانش [۲۹] گردآوری شده است بهره

جدول ۱: پارامترهای پتانسیل بین اتمی باکینگهام برای استرانسیوم تیتانات [۲۹].

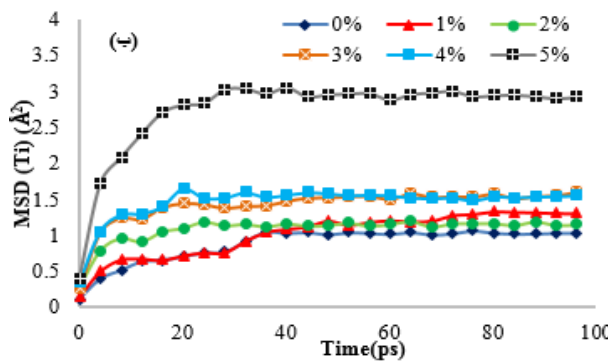
بین اتم های	A (eV)	$\rho(\text{\AA})$	C (eV \AA^{-6})
$\text{Sr}^{2+}-\text{O}^{2-}$	۷۷۶/۸۴	۰/۳۵۸۶۷	۰/۰
$\text{Ti}^{4+}-\text{O}^{2-}$	۸۷۷/۲۰	۰/۳۸۰۹۶	۹/۰
$\text{O}^{2-}-\text{O}^{2-}$	۲۲۷۶۴/۳	۰/۱۴۹۰	۴۲/۰



شکل ۲: یک تصویر لحظه ای از پروسکایت مکعبی SrTiO_3 با ابعاد $6 \times 6 \times 6$ در دمای 1000 K (قرمز: Sr، آبی: Ti، و زرد: O)

درصد نقص، شیب نمودارها افزایش یافته و این افزایش برای نقص ۵% شدیدتر است. از لحاظ فیزیکی می‌توان گفت که با افزایش نقص تهی‌جای اکسیژن، فضای بیشتری برای مهاجرت یا جابجایی اتم‌های اکسیژن فراهم می‌شود و این موضوع باعث افزایش فرایند پخش می‌شود. در خصوص این که چرا در نقص ۵%، افزایش شیب شدیدتر است، نیاز به تحقیقات بیشتری با استفاده از روش‌های دقیق‌تر (از جمله نظریه چگالی تابعی) می‌باشد. در شکل ۵ مقیاس جابجایی و زمان به ترتیب سانتی‌متر و ثانیه انتخاب شده است تا بتوانیم نتایج به دست آمده را با نتایج پژوهش‌های قبلی مقایسه کنیم. لگاریتم در مبنای ده ضرایب پخش به دست آمده از برازش خطی برحسب درصد نقص در شکل ۶ ترسیم شده است. مطابق با شکل ۶ لگاریتم در مبنای ده مقدار به دست آمده برای ضریب پخش اکسیژن در استرانسیوم تیتانات بدون نقص برابر با $5/55 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ می‌باشد.

در شکل ۷ نتایج به دست آمده از تحقیقات قبلی در مورد ضریب پخش اکسیژن در استرانسیوم تیتانات نشان داده شده است [۲۲]. شکل ۷ از چندین مرجع گردآوری شده است و همان‌گونه که ملاحظه می‌شود مقدار به دست آمده در این تحقیق در دمای K ۱۰۰۰ با نتایج تجربی گزارش شده در نمودار h و c سازگاری خوبی دارد. نتایج فوق میزان اعتبار شبیه‌سازی را نشان می‌دهد.

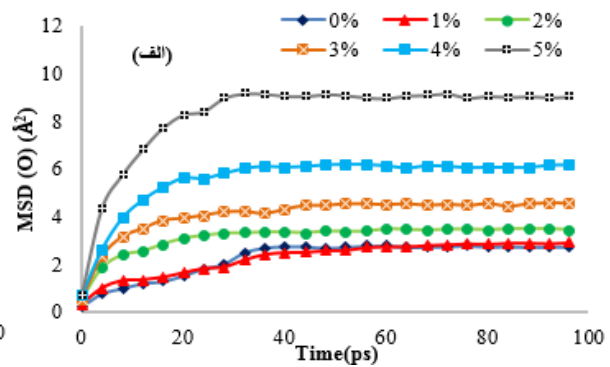


شکل‌های ۴ (الف و ب) نشان داده شده است. در این شکل می‌توان ملاحظه کرد که MSD ها در ابتدا به صورت خطی با زمان افزایش یافته و سپس اشباع می‌شوند که این موضوع نشان دهنده فرایند پخش می‌باشد. نتایج این شکل به خوبی نشان می‌دهند که با افزایش میزان نقص‌ها، اندازه MSD و شیب نمودارهای آن، هر دو افزایش می‌یابند. همچنین نتایج موجود در شکل ۴ نشان می‌دهد که میزان پخش یا جابجایی اتم‌های اکسیژن به طور قابل ملاحظه‌ای از جابجایی اتم‌های تیتانیوم بیشتر است. به همین دلیل فقط پخش اکسیژن در استرانسیوم تیتانات مورد مطالعه قرار گرفته است.

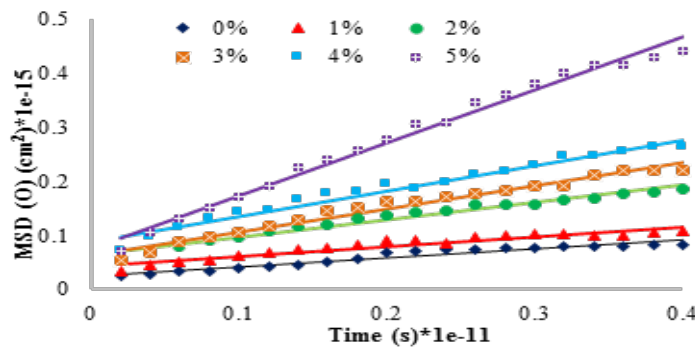
موضوع دیگری که در این تحقیق به آن پرداخته شده است، محاسبه ضریب پخش اکسیژن در استرانسیوم تیتانات است. برای نیل به این مقصود از رابطه حاکم بین ضریب پخش (D) و میانگین مربع جابه‌جایی ذرات (MSD) استفاده کردیم که به صورت زیر است [۳۱]:

$$MSD = 6Dt + constant \quad (3)$$

به بیان دیگر می‌توان با استفاده از ناحیه خطی نمودارهای MSD بر حسب زمان، ضریب پخش را محاسبه کرد. شکل ۵ خطوط برازش شده بر ناحیه خطی نمودارهای MSD مربوط به شکل ۴ (الف) را نشان می‌دهد. در این شکل ملاحظه می‌شود که با افزایش



شکل ۴: نمودارهای MSD اکسیژن (الف) و تیتانیوم (ب) در ساختار استرانسیوم تیتانات بدون نقص و استرانسیوم تیتانات با نقص‌های یک تا پنج درصد اکسیژن.



شکل ۵: برازش خطی روی نمودارهای MSD (شکل ۴ الف) به منظور محاسبه ضریب پخش

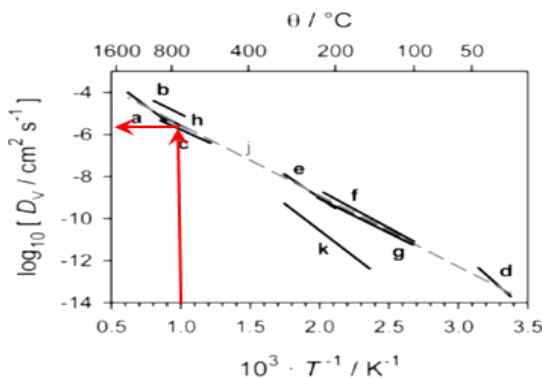
مکعبی باشد. لازم به توضیح است که طبق معادله Nernst-Ein-stein [۳۳] در یک دمای مشخص، هدایت یونی با ضریب پخش متناسب است. با توجه به این موضوع می‌توان گفت با کاهش اندازه بلورک‌ها، هدایت یونی آنها افزایش یافته است.

یکی دیگر از شکل‌های هندسی بررسی شده در این تحقیق، نانوسیم می‌باشد. پیرو این هدف، نانوسیم‌ها را در ابعاد مختلف ایجاد کرده و سپس تهی‌جای‌های یک تا پنج درصد اکسیژن را در آنها پدید آوردیم. در شکل ۹ تصویر یکی از این نانوسیم‌ها با پنج درصد نقص تهی‌جای اکسیژن نمایش داده شده است.

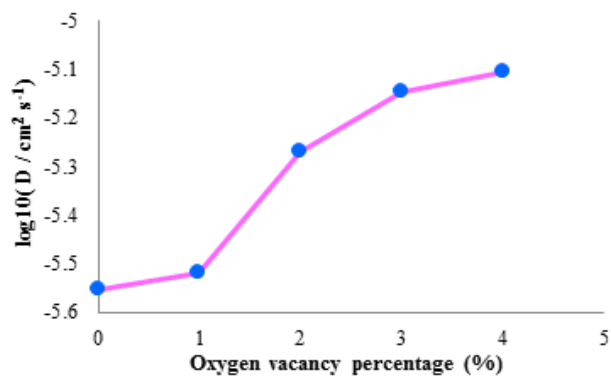
به منظور بررسی تاثیر طول نانوسیم‌ها در فرایند پخش، نانوسیم‌هایی با ابعاد $6 \times 6 \times 10$ ، $6 \times 6 \times 15$ ، $6 \times 6 \times 20$ و $6 \times 6 \times 25$ (سلول واحد) ایجاد و در آنها پخش یون اکسیژن مورد مطالعه قرار گرفت. شکل ۱۰ نتایج مربوط به این بررسی را برای حالتی با سه درصد تهی‌جای اکسیژن نشان می‌دهد. برای بقیه درصد‌های نقص نیز روند مشابهی مشاهده شد.

نتایج این بخش نشان می‌دهد که در نانوسیم‌های منفرد استرانسیوم تیتانات، ضریب پخش با افزایش طول افزایش می‌یابد. با توجه به نتایج موجود در شکل ۱۰ و این که در نانوسیم‌ها با افزایش طول، نسبت سطح به حجم عوض نمی‌شود (تغییر چندانی در آثار سطح ایجاد نمی‌شود)، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که در زمینه‌های مربوط

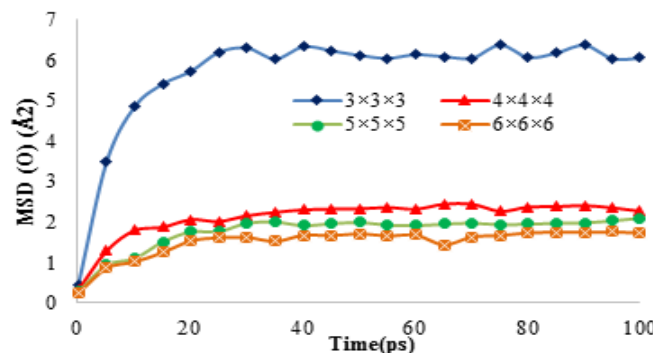
در مرحله بعدی تاثیر شکل و اندازه بلورک‌ها بر هدایت یونی بررسی شده است. رایج‌ترین نانوساختارهای سنتز شده برای استرانسیوم تیتانات، نانومکعب‌ها و نانوسیم‌ها می‌باشند. به این منظور بلوک‌های مکعبی شکل استرانسیوم تیتانات را در حالت بدون نقص و در اندازه‌های مختلف $3 \times 3 \times 3$ ، $4 \times 4 \times 4$ ، $5 \times 5 \times 5$ و $6 \times 6 \times 6$ (سلول واحد) ایجاد نموده و MSD های مربوط به آن‌ها را ارزیابی کردیم. لازم به ذکر است که به منظور افزایش دقت، شبیه‌سازی نمونه $6 \times 6 \times 6$ با گام زمانی 0.0005 Ps در 200000 گام زمانی انجام شده است. همان‌طور که در شکل ۸ می‌بینیم با بزرگ‌تر شدن اندازه بلورک، MSD دیرتر اشباع می‌شود. نتایج موجود در شکل ۸ نشان می‌دهد که با کاهش اندازه ذرات، شیب نمودار MSD افزایش می‌یابد و طبق رابطه ۲ این به معنی افزایش ضریب پخش می‌باشد. شواهد تجربی نشان می‌دهند که کارایی نانوساختارهای مکعبی شکل استرانسیوم تیتانات نسبت به بقیه شکل‌های هندسی بهتر است [۳۲] و در حال حاضر تلاش‌های زیادی برای تولید نانوذرات مکعبی شکل استرانسیوم تیتانات با ابعاد کوچکتر از 10 نانومتر در حال جریان است. نتایج به دست آمده در شکل ۸ نشان می‌دهد که در نانوذرات مکعبی استرانسیوم تیتانات، علاوه بر آثار سطح، پدیده مشاهده شده در این تحقیق یعنی افزایش ضریب پخش اکسیژن با کاهش اندازه، نیز می‌تواند از عوامل موثر در کارایی بالای نانوذرات



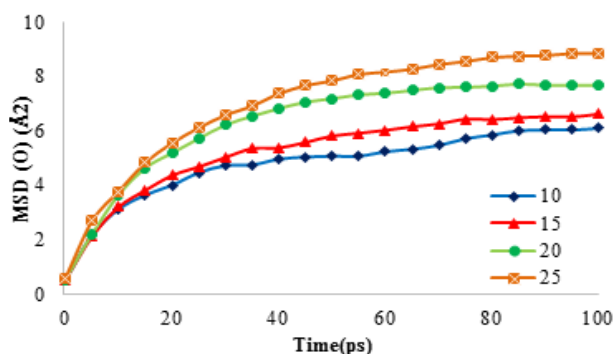
شکل ۷: ضریب پخش اکسیژن در استرانسیوم تیتانات [۲۲]. (مراجعه تمام نمودارها در [۲۲] آمده است)



شکل ۶: لگاریتم ضرایب پخش مربوط به اکسیژن در استرانسیوم تیتانات برحسب درصد نقص اکسیژن در دمای 1000 K

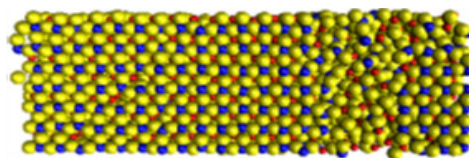


شکل ۸: تأثیرات ناشی از اندازه بلورک‌ها بر MSD اکسیژن در استرانسیوم تیتانات بدون نقص.



شکل ۱۰: MSD پخش اکسیژن برای نانوسیمهایی با طول های ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ سلول واحد.

می گذارد. به عبارت بهتر، بررسی ها نشان داد که با افزایش طول نانوسیمها، MSD اکسیژن افزایش می یابد. یعنی نانوسیمهای بلندتر استرانسیوم تیتانات کارایی بهتری دارند.



شکل ۹: تصویر نانوسیم SrTiO_3 ناخالص در ابعاد $20 \times 6 \times 6$ با پنج درصد تهی جای اکسیژن در دمای 1000 K

به ترابرد اکسیژن و یا هدایت یونی، نانوسیمهای بلندتر کارایی بهتری دارند.

در کل می توان نتیجه گرفت که در نانوذرات مکعبی شکل، با کاهش اندازه بلورکها، به طور همزمان سطح موثر و همچنین هدایت یونی (پخش اکسیژن) افزایش می یابد و این موضوع دلیل کارایی بهتر نانوذرات مکعبی شکل نسبت به نانوسیمها می باشد. در خصوص نانوذرات استرانسیوم تیتانات، متأسفانه هیچ نتیجه تجربی که به طور همزمان هدایت یونی نانوسیمها و نانومکعبها را مقایسه کرده باشد یافت نشد. ولی خوشبختانه اخیراً در یک پژوهش تاثیر شکل نانوذرات پرکننده باریوم تیتانات BaTiO_3 (که مشابه با استرانسیوم تیتانات هدایت گر یونی می باشد) بر رسانندگی یونی الکتروولیت جامد پلیمری بر پایه پلی اتیلن اکساید بررسی شده است [۳۴]. نتایج این تحقیق (شکل ۴c مرجع ۳۴) نشان می دهد که تاثیر نانوذرات مکعبی شکل بر افزایش هدایت یونی این الکتروولیت، بیشتر از تاثیر نانوسیمها است. با توجه به شباهت ساختاری باریوم تیتانات و استرانسیوم تیتانات، این نتیجه تجربی می تواند تا حدی موید نتایج مشاهده شده در این تحقیق باشد.

۴ نتیجه گیری

فرایند پخش اکسیژن در نانوساختارهای مکعبی و نانوسیمهای استرانسیوم تیتانات با اندازهها و طولهای مختلف بررسی شد. نتایج به دست آمده برای ضریب پخش اکسیژن دارای توافق خوبی با نتایج تجربی می باشد. از مقایسه میزان MSD اکسیژن و شیب نمودارهای آن با استرانسیوم و تیتانیوم نتیجه گرفتیم که میزان MSD اکسیژن و شیب نمودار آن نسبت به استرانسیوم و تیتانیوم بیشتر است. یکی از مهمترین مواردی که در این تحقیق به آن پرداخته شده است بررسی تأثیر اندازه بلورکهای استرانسیوم تیتانات بر شیب نمودار MSD می باشد. تحلیل نتایج شبیه سازیها نشان می دهد که با کوچکتر شدن اندازه نانومکعبها، شیب نمودار MSD و به طبع آن پخش و رسانندگی یونی افزایش می یابد. لذا با رفتن به سمت ابعاد نانو می توان رسانندگی یونی را افزایش داد که این موضوع به نوبه ی خود دستاورد بزرگی است. در ضمن نتایج شبیه سازیهای انجام شده برای نانوسیمها حاکی از این است که طول نانوسیم هم، بر میزان MSD اکسیژن و شیب نمودار آن تأثیر

- [15] C. Wang, H. Qiu, T. Inoue, Q. Yao, Band gap engineering of SrTiO₃ for water splitting under visible light irradiation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 12507-12514.
- [16] K.K. Adepalli, J. Yang, J. Maier, H.L. Tuller, B. Yildiz, Tunable Oxygen Diffusion and Electronic Conduction in SrTiO₃ by Dislocation-Induced Space Charge Fields, *Advanced Functional Materials*, 27 (2017) 1700243.
- [17] H. Tan, Z. Zhao, W.-b. Zhu, E.N. Coker, B. Li, M. Zheng, W. Yu, H. Fan, Z. Sun, Oxygen vacancy enhanced photocatalytic activity of perovskite SrTiO₃, *ACS applied materials & interfaces*, 6 (2014) 19184-19190.
- [18] S. Menzel, M. Waters, A. Marchewka, U. Böttger, R. Dittmann, R. Waser, Origin of the ultra-nonlinear switching kinetics in oxide-based resistive switches, *Advanced Functional Materials*, 21 (2011) 4487-4492.
- [۱۹] ر. سلیمی، ع.ا. صباغ الوانی، ن. ناصری، ساخت نانوساختارهای پلاسمونیک نقره و مطالعه دینامیک مولکولی اثر غلظت پلی‌وینیل‌پیرولیدین بر خواص فوتوفیزیکی و ریزساختار آنها، مواد پیشرفته و پوشش های نوین، ۶ (۲۰۱۸) ۱۶۴۵-۱۶۵۰.
- [20] D. Frenkel, B. Smit, *Understanding Molecular Simulation*, Academic Press, Inc, (2001).
- [21] R.A. De Souza, V. Metlenko, D. Park, T.E. Weirich, Behavior of oxygen vacancies in single-crystal SrTiO₃: Equilibrium distribution and diffusion kinetics, *Physical Review B*, 85 (2012) 174109.
- [22] R. De Souza, Oxygen diffusion in SrTiO₃ and related perovskite oxides, *Advanced Functional Materials*, 25 (2015) 6326-6342.
- [23] V. Metlenko, A.H. Ramadan, F. Gunkel, H. Du, H. Schraknepper, S. Hoffmann-Eifert, R. Dittmann, R. Waser, R.A. De Souza, Do dislocations act as atomic autobahns for oxygen in the perovskite oxide SrTiO₃, *Nanoscale*, 6 (2014) 12864-12876.
- [24] R.A. De Souza, C. Voisin, H. Schraknepper, M. Teusner, M. Kessel, P. Dufour, C. Tenailleau, S. Guillemet-Fritsch, Complex diffusion behavior of oxygen in nanocrystalline BaTiO₃ ceramics, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16 (2014) 2568-2575.
- [25] M. Schie, A. Marchewka, T. Müller, R.A. De Souza, R. Waser, Molecular dynamics simulations of oxygen vacancy diffusion in SrTiO₃, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24 (2012) 485002.
- [26] S.P. Waldow, R.A. De Souza, Computational study of oxygen diffusion along a [100] dislocations in the perovskite oxide SrTiO₃, *ACS applied materials & interfaces*, 8 (2016) 12246-12256.
- [27] B. Thomas, N. Marks, B. Begg, Developing pair potentials for simulating radiation damage in complex oxides, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 228 (2005) 288-292.
- [28] S. Plimpton, Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics, *Journal of computational physics*, 117 (1995) 1-19.
- [29] M.J. Akhtar, Z.U.N. Akhtar, R.A. Jackson, C.R.A. Catlow, Computer simulation studies of strontium titanate, *Journal of the American Ceramic Society*, 82 (1999) 797-818.
- [30] S. Presto, A. Barbucci, M.P. Carpanese, F. Han, R. Costa, M. Viviani, Application of La-Doped SrTiO₃ in Advanced Metal-Supported Solid Oxide Fuel Cells, *Crystals*, 8 (2018) 134.
- [6] S.-L. Zhang, C.-X. Li, C.-J. Li, Chemical compatibility and properties of suspension plasma-sprayed SrTiO₃-based anodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 264 (2014) 195-205.
- [7] Q. Ma, B. Iwanschitz, E. Dashjav, A. Mai, F. Tietz, H.-P. Buchkremer, Electrochemical performance and stability of electrolyte-supported solid oxide fuel cells based on Y-substituted SrTiO₃ ceramic anodes, *Solid state ionics*, 262 (2014) 465-468.
- [8] K.B. Yoo, B.H. Park, G.M. Choi, Stability and performance of SOFC with SrTiO₃-based anode in CH₄ fuel, *Solid State Ionics*, 225 (2012) 104-107.
- [9] Y. Hu, O. Tan, J. Pan, H. Huang, W. Cao, The effects of annealing temperature on the sensing properties of low temperature nano-sized SrTiO₃ oxygen gas sensor, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 108 (2005) 244-249.
- [10] N.Y. Chan, M. Zhao, J. Huang, K. Au, M.H. Wong, H.M. Yao, W. Lu, Y. Chen, C.W. Ong, H.L.W. Chan, Highly sensitive gas sensor by the LaAlO₃/SrTiO₃ heterostructure with Pd nanoparticle surface modulation, *Advanced materials*, 26 (2014) 5962-5968.
- [11] K. Yu, C. Zhang, Y. Chang, Y. Feng, Z. Yang, T. Yang, L.-L. Lou, S. Liu, Novel three-dimensionally ordered macroporous SrTiO₃ photocatalysts with remarkably enhanced hydrogen production performance, *Applied Catalysis B: Environmental*, 200 (2017) 514-520.
- [12] G. Zhang, W. Jiang, S. Hua, H. Zhao, L. Zhang, Z. Sun, Constructing bulk defective perovskite SrTiO₃ nanocubes for high performance photocatalysts, *Nanoscale*, 8 (2016) 16963-16968.
- [13] J. Cao, X. Huang, Y. Liu, J. Wu, Y. Ji, Enhanced photocatalytic activity of SrTiO₃ photocatalyst by topotactic preparation, *Materials Research Express*, 3 (2016) 115903.
- [14] P. Zhang, T. Ochi, M. Fujitsuka, Y. Kobori, T. Majima, T. Tachikawa, Topotactic epitaxy of SrTiO₃ mesocrystal superstructures with anisotropic construction for efficient overall water splitting, *Angewandte Chemie International Edition*, 56 (2017) 5299-5303.

American Ceramic Society, 78 (1995) 421-428.

[30] Y.A. Abramov, V.G. Tsirelson, Acta Cryst. B 51 (1995) 942-951.

[31] K.L. Ngai, Relaxation and Diffusion in Complex Systems, Springer, (2011)

[32] Geraldine Baca Triveno, Multifunctionality of SrTiO_3 nanocubes, PhD thesis, UNSW Faculty of Science, School of Materials Science and Engineering, Australia 2017.

[33] R. A. McKee, A generalization of the Nernst-Einstein equation for self-diffusion in high defect concentration solids, Solid State Ionics, 5 (1981) 133-136

[34] Y. Zhang, X. Wang, W. Feng, Y. Zhen, P. Zhao, Z. Cai, L. Li, Effects of the shapes of BaTiO_3 nanofillers on PEO-based electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries, Ionics, (2018) 1-10.