

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.

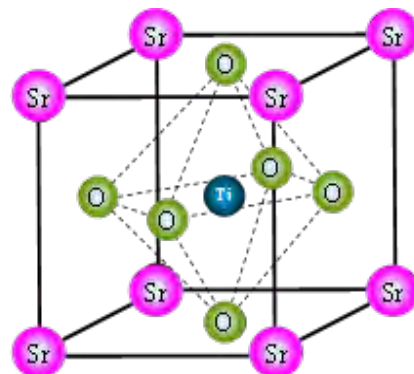
استرانسیوم تیتانات، پخش اکسیژن، هدایت یونی، اندازه بلورک، دینامیک مولکولی.

واژگان کلیدی

۱) مقدمه

بلورهای پروسکایت با کشف بلور کلسیم تیتانات (CaTiO_3) به جامعه علمی معرفی و به احترام Van Perovski معدن‌شناس روس تبار پروسکایت نامیده شدند [۱]. در این ترکیبات با فرمول ABO_3 ، کاتیون A عموماً از فلزات قلیایی خاکی یا فلزات واسطه و کاتیون‌های B از فلزات واسطه یا فلزات خاکی کمیاب از خانواده (Al, Ga, Pb, Bi, Ti) هستند [۱]. ساختار ایده‌آل پروسکایت‌ها مکعبی است به طوری که کاتیون‌های A در هشت گوشه مکعب، کاتیون‌های B در مرکز و آنیون‌های O در مراکز وجوه قرار دارند. در واقع کاتیون‌های A در $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ، کاتیون‌های B در $(0, 0, 0)$ و آنیون‌های اکسیژن در $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ ، $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ و $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ قرار دارند. در شکل ۱ ساختار بلوری استرانسیوم تیتانات (SrTiO_3) نشان داده شده است. تعداد اندکی از آن‌ها ساختار کاملاً مکعبی را حفظ می‌کنند و غالباً ترکیبات پروسکایت دارای اندکی انحراف نسبت به حالت ایده‌آل می‌باشند. 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 SrTiO_3 کاربردهای گسترده‌ای در فناوریهای نوین از جمله پیل‌های 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 نقص‌های نقطه‌ای، مخصوصاً پخش تهی‌جای اکسیژن، نقش اصلی را در هدایت یونی ایفا می‌کند [۱۶، ۱۷]. بنابراین برای درک فرایند انتقال یونی و همچنین توسعه فناوری‌های مرتبط، بررسی پخش اکسیژن در این ساختارها حائز اهمیت است.

علاوه بر روش‌های تجربی، شبیه‌سازی کامپیوتری از دیگر روش‌های بررسی ویژگی‌های فیزیکی مواد است [۱۸]. شبیه‌سازی فرآیندهای هدایت یونی در مقیاس اتمی در SrTiO_3 مستلزم سیستمی با اندازه مناسب و تراکم کافی نقص‌های نقطه‌ای



شکل ۱: ساختار بلوری SrTiO_3

است. همچنین شبیه‌سازی‌ها باید در بازه‌هایی صورت پذیرد که با زمان‌های کلیدزنی تجربی، قابل قیاس باشد [۱۹]. با توجه به این بازه‌های زمانی، روش‌های شبیه‌سازی محاسبات آغازین (مثل نظریه چگالی تابعی) دارای هزینه محاسباتی بسیار بالایی می‌باشند. بنابراین، روش‌هایی مثل دینامیک مولکولی برای مدل‌سازی چنین سیستم‌هایی مناسب‌تر است [۲۰]. در روش دینامیک مولکولی ویژگی‌های انتقال یا پخش اتمی با استفاده از میانگین مربعات جابجایی وابسته به زمان (MSD) هر گروه از اتم‌ها به دست می‌آید [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 اتم‌ها 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 می‌کند ولی اگر دستگاه مایع باشد، مقدار MSD به طور خطی با زمان افزایش می‌یابد.

در طی چندسال گذشته De Souza و همکارانش از جمله گروه‌هایی بودند که انتقال تهی‌جای اکسیژن در SrTiO_3 را به طور گسترده از لحاظ تجربی و نظری [۲۱-۲۴] و همچنین شبیه‌سازی [۲۵، ۲۶] مورد بررسی قرار داده‌اند. آن‌ها از شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی، به منظور تعیین ضریب پخش تهی‌جای اکسیژن در SrTiO_3 توده‌ای و نحوه وابستگی آن به دما و تراکم تهی‌جای اکسیژن استفاده کردند. آن‌ها برای توصیف شبکه SrTiO_3 از پتانسیل Born-Mayer [۲۷] استفاده کردند. شبیه‌سازی‌های شبکه استاتیک SrTiO_3 کامل و معیوب را با برنامه سودمند (GULP) و شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی را با (DLPOLY) انجام دادند [۲۵]. شبیه‌سازی آنها تحت شرایط فشار و دمای ثابت انجام شده و شعاع قطع 12 \AA لحاظ شده است. در تحقیق آن‌ها یک ابرشبکه SrTiO_3 با ابعاد $10 \times 10 \times 10$ (سلول واحد) با طول ضلع $39/05 \text{ \AA}$ ایجاد شد و به منظور ایجاد نقص، یون‌های اکسیژن به طور تصادفی حذف شدند. شبیه‌سازی آنها در دمای 2000 K انجام شده است. نتایج آنها نشان می‌دهد که اتم‌های Sr و Ti هیچ جابه‌جایی از خود نشان نمی‌دهند در حالی که MSD اتم‌های اکسیژن بطور خطی با زمان افزایش می‌یابد و سپس اشباع می‌شود. این موضوع نشان داد که رسانندگی یونی در SrTiO_3 ناشی از حرکت اتم‌های اکسیژن است. مقادیر ضریب پخش اکسیژن که از شبیه‌سازی‌های De Souza و همکارانش به دست آمد، از لحاظ مقدار حدوداً ده مرتبه کوچک‌تر از مقادیر تجربی مشاهده شده است.

ویژگی‌های انتقال یونی و کاتالیستی نانوساختارهای SrTiO_3

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

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

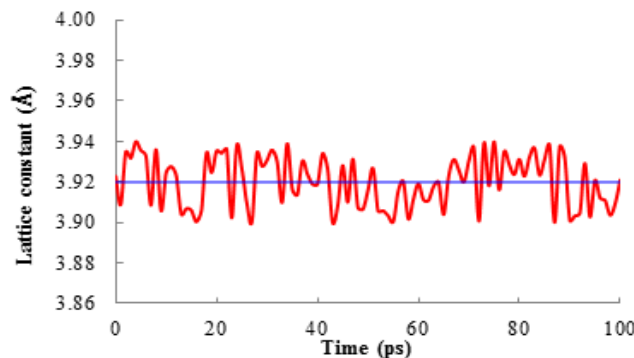
که در رابطه ۲، ϵ_0 گذردهی خلاء، q_i بار اتم i ام و r_{ij} فاصله اتم i و j می باشد. همچنین A ، C و ρ ضرایب پتانسیل باکینگهام هستند که مقادیر آنها در جدول (۱) ارائه گردیده است. واحد انرژی در این جدول الکترون ولت می باشد.

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



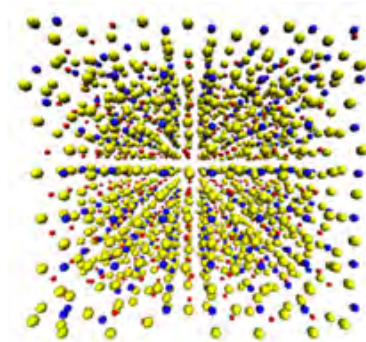
شکل ۳: تغییرات زمانی ثابت شبکه برای ساختار SrTiO_3 با ابعاد $6 \times 6 \times 6$ سلول واحد.

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].

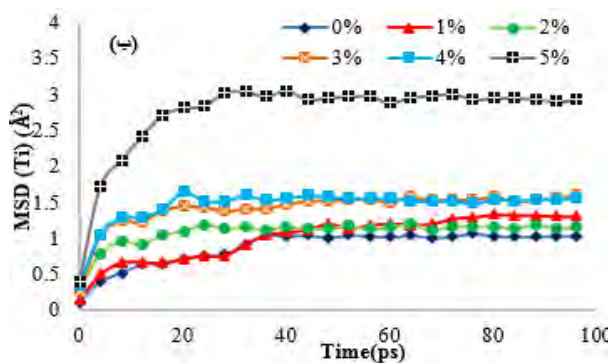
بین اتم های	A (eV)	$\rho(\text{\AA})$	C (eV \AA^{-6})
$\text{Sr}^{2+}-\text{O}^{2-}$	۷۷۶/۸۴	۰/۳۵۸۶۷	۰/۰
$\text{Ti}^{4+}-\text{O}^{2-}$	۸۷۷/۲۰	۰/۳۸۰۹۶	۹/۰
$\text{O}^{2-}-\text{O}^{2-}$	۲۲۷۶۴/۳	۰/۱۴۹۰	۴۲/۰



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، زرد: O)

درصد نقص، شیب نمودارها افزایش یافته و این افزایش برای نقص ۵% شدیدتر است. از لحاظ فیزیکی می توان گفت که با افزایش نقص تهی جای اکسیژن، فضای بیشتری برای مهاجرت یا جابجایی اتم های اکسیژن فراهم می شود و این موضوع باعث افزایش فرایند پخش می شود. در خصوص این که چرا در نقص ۵%، افزایش شیب شدیدتر است، نیاز به تحقیقات بیشتری با استفاده از روش های دقیق تر (از جمله نظریه چگالی تابعی) می باشد. در شکل ۵ مقیاس جابجایی و زمان به ترتیب سانتی متر و ثانیه انتخاب شده است تا بتوانیم نتایج به دست آمده را با نتایج پژوهش های 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 $5/55 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ می باشد.

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 همان گونه که ملاحظه می شود 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 شبیه سازی را نشان می دهد.

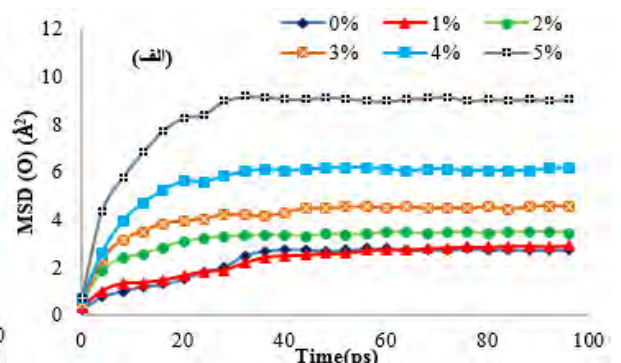


شکل های ۴ (الف و ب) نشان داده شده است. در این شکل می توان ملاحظه کرد که MSD ها در ابتدا به صورت خطی با زمان افزایش یافته و سپس اشباع می شوند که این موضوع نشان دهنده فرایند پخش می باشد. نتایج این شکل به خوبی نشان می دهند که با افزایش میزان نقص ها، اندازه MSD و شیب نمودارهای آن، هر دو افزایش می یابند. همچنین نتایج موجود در شکل ۴ نشان می دهد که میزان پخش یا جابجایی اتم های اکسیژن به طور قابل ملاحظه ای از جابجایی اتم های تیتانیوم بیشتر است. به همین دلیل فقط پخش اکسیژن در استرانسیوم تیتانات مورد مطالعه قرار گرفته است.

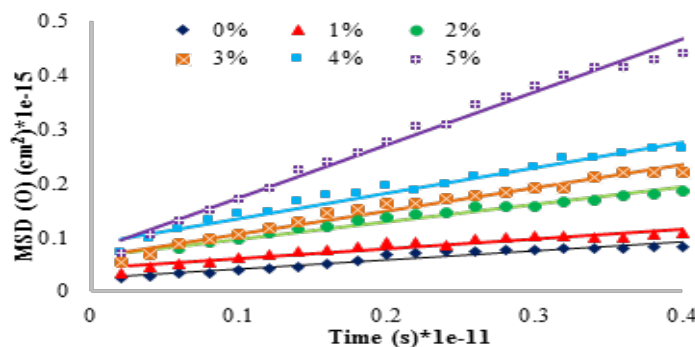
موضوع دیگری که در این تحقیق به آن پرداخته شده است، محاسبه ضریب پخش اکسیژن در استرانسیوم تیتانات است. برای نیل به این مقصود از رابطه حاکم بین ضریب پخش (D) و میانگین مربع جابه جایی ذرات (MSD) استفاده کردیم که به صورت زیر است [۳۱]:

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

به بیان دیگر می توان 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 می دهد. در این شکل ملاحظه می شود که با افزایش



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



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

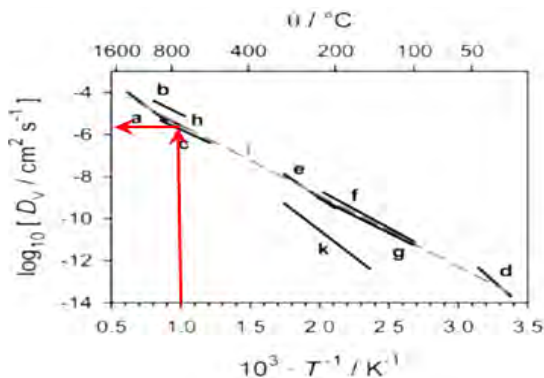
مکعبی باشد. لازم به توضیح است که طبق معادله Nernst-Ein-stein [۳۳] در یک دمای مشخص، هدایت یونی با ضریب پخش متناسب است. با توجه به این موضوع می توان گفت با کاهش اندازه بلورکها، هدایت یونی آنها افزایش یافته است.

یکی دیگر از شکل های هندسی بررسی شده در این تحقیق، نانوسیم می باشد. پیرو این هدف، نانوسیم ها را در ابعاد مختلف ایجاد کرده و سپس تهی جاهای یک تا پنج درصد اکسیژن را در آنها پدید آوردیم. در شکل ۹ تصویر یکی از این نانوسیم ها با پنج درصد نقص تهی جای اکسیژن نمایش داده شده است.

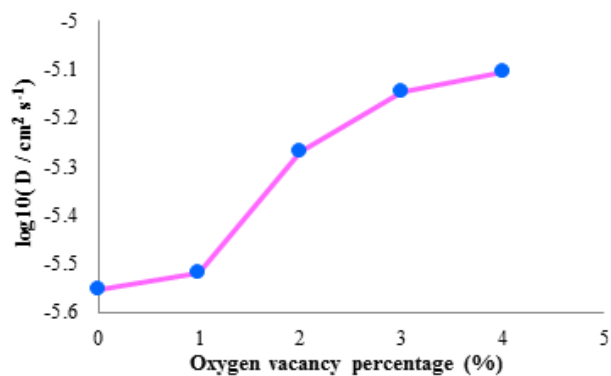
به منظور بررسی تاثیر طول نانوسیم ها در فرایند پخش، نانوسیم هایی با ابعاد $6 \times 6 \times 10$ ، $6 \times 6 \times 15$ ، $6 \times 6 \times 20$ و $6 \times 6 \times 25$ (سلول واحد) ایجاد و در آنها پخش یون اکسیژن مورد مطالعه قرار گرفت. شکل ۱۰ نتایج مربوط به این بررسی را برای حالتی با سه درصد تهی جای اکسیژن نشان می دهد. برای بقیه درصد های نقص نیز روند مشابهی مشاهده شد.

نتایج این بخش نشان می دهد که در نانوسیم های منفرد استرانسیوم تیتانات، ضریب پخش با افزایش طول افزایش می یابد. با توجه به نتایج موجود در شکل ۱۰ و این که در نانوسیم ها با افزایش طول، نسبت سطح به حجم عوض نمی شود (تغییر چندانی در آثار سطح ایجاد نمی شود)، می توان نتیجه گیری کرد که در زمینه های مربوط

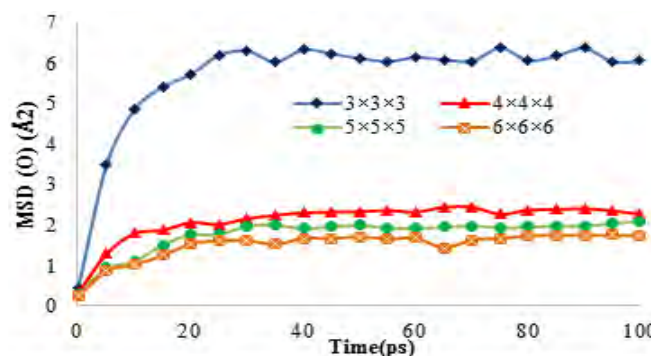
در مرحله بعدی تاثیر شکل و اندازه بلورکها بر هدایت یونی بررسی شده است. رایج ترین نانوساختارهای سنتز شده برای استرانسیوم تیتانات، نانومکعب ها و نانوسیم ها می باشند. به این منظور بلوک های مکعبی شکل استرنسیم تیتانات را در حالت بدون نقص و در اندازه های مختلف $3 \times 3 \times 3$ ، $4 \times 4 \times 4$ ، $5 \times 5 \times 5$ و $6 \times 6 \times 6$ (سلول واحد) ایجاد نموده و MSD های مربوط به آن ها را ارزیابی کردیم. لازم به ذکر است که به منظور افزایش دقت، شبیه سازی نمونه $6 \times 6 \times 6$ با گام زمانی 0.0005 Ps در 200000 گام زمانی انجام شده است. همان طور که در شکل ۸ می بینیم با بزرگ تر شدن اندازه بلورک، MSD دیرتر اشباع می شود. نتایج موجود در شکل ۸ نشان می دهد که با کاهش اندازه ذرات، شیب نمودار MSD افزایش می یابد و طبق رابطه ۲ این به معنی افزایش ضریب پخش می باشد. شواهد تجربی نشان می دهند که کارایی نانوساختارهای مکعبی شکل استرانسیوم تیتانات نسبت به بقیه شکل های هندسی بهتر است [۳۲] و در حال حاضر تلاش های زیادی برای تولید نانوذرات مکعبی شکل استرنسیوم تیتانات با ابعاد کوچکتر از 10 نانومتر در حال جریان است. نتایج به دست آمده در شکل ۸ نشان می دهد که در نانوذرات مکعبی استرنسیوم تیتانات، علاوه بر آثار سطح، پدیده مشاهده شده در این تحقیق یعنی افزایش ضریب پخش اکسیژن با کاهش اندازه، نیز می تواند از عوامل موثر در کارایی بالای نانوذرات



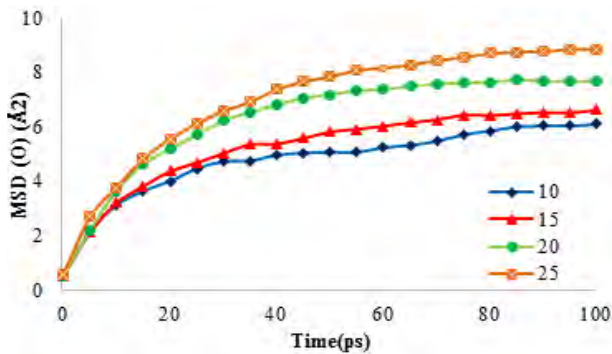
شکل ۷: ضریب پخش اکسیژن در استرانسیوم تیتانات [۲۲]. (مراجعه تمام نمودارها در [۲۲] آمده است)



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

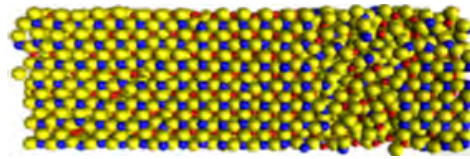


شکل ۸: تأثیرات ناشی از اندازه بلورکها بر MSD اکسیژن در استرانسیوم تیتانات بدون نقص.



شکل ۱۰: MSD پخش اکسیژن برای نانوسیمهایی با طولهای 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 ۱۰۰۰ 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 الکترولیت 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 الکترولیت، 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.