

MÔ PHỎNG CHUYỂN PHA CẤU TRÚC TRONG Al_2O_3 VÔ ĐỊNH HÌNH

Nguyễn Hoàng Hưng, Võ Văn Hoàng

Bộ môn Vật Lý Chất Rắn, Khoa Vật Lý, ĐHKHTN Tp.HCM

(Bài nhận ngày 31 tháng 3 năm 2005, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 17 tháng 6 năm 2005)

TÓM TẮT: Chúng tôi đã tiến hành khảo sát sự chuyển pha cấu trúc trong Al_2O_3 vô định hình (VDH) bằng phương pháp động lực học phân tử (MD). Mô hình Al_2O_3 vô định hình được dựng trong khối lập phương với điều kiện biên tuần hoàn chứa 3000 hạt có các cạnh tương ứng với khối lượng riêng thực tế. Thế tương tác giữa các hạt trong mô hình là thế tương tác cặp Born-Mayer. Cấu trúc của mô hình phù hợp tốt với thực nghiệm của Lamparter. Chúng tôi đã tiến hành khảo sát sự chuyển pha cấu trúc từ vô định hình sang vô định hình trong Al_2O_3 với sáu mô hình có khối lượng riêng thay đổi từ $2,84 \text{ g/cm}^3$ đến $5,00 \text{ g/cm}^3$ ở nhiệt độ 0K. Cấu trúc của hệ được khảo sát qua việc phân tích hàm phân bố xuyên tâm (PRDF), phân bố số phối vị và phân bố góc liên kết giữa các hạt. Kết quả nhận được cho thấy có sự chuyển pha từ cấu trúc tứ diện (có bốn nguyên tử O bao quanh nguyên tử Al) sang cấu trúc lục giác (Al được bao xung quanh bởi sáu nguyên tử O) trong mô hình Al_2O_3 vô định hình.

I. GIỚI THIỆU

Cấu trúc vi mô của hệ Al_2O_3 ở trạng thái lỏng và vô định hình đã được tiến hành nghiên cứu bởi nhiều công trình trong những năm gần đây. Ôxít nhôm là loại vật liệu khá phổ biến, chúng được hình thành trên bề mặt của nhôm kim loại khi tiếp xúc với không khí để chống lại quá trình ôxy hóa nhôm. Ôxít nhôm cũng là một trong những thành phần có trong magma nóng chảy bên trong lòng trái đất. Ở điều kiện áp suất và nhiệt độ cao bên trong lòng trái đất, cấu trúc của chúng có sự thay đổi, nhiều nghiên cứu không những về mô phỏng mà còn cả những nghiên cứu thực nghiệm cho thấy trạng thái cấu trúc của các loại vật liệu có thể tồn tại ở nhiều dạng cấu trúc khác nhau [1].

Gutierrez đã tiến hành khảo sát sự chuyển đổi cấu trúc của Al_2O_3 khi áp suất thay đổi bằng phương pháp động lực học phân tử [2]. Kết quả được khảo sát trên năm mô hình chứa 1800 hạt với mật độ thay đổi từ $3,175 \text{ g/cm}^3$ đến $4,2 \text{ g/cm}^3$ sử dụng thế tương tác Matsui. Tính toán cho thấy rằng khi mật độ tăng thì khoảng cách giữa cặp Al-O tăng trong khi khoảng cách giữa cặp Al-Al, O-O lại giảm. Đỉnh Al-O trong phân bố số phối vị thay đổi từ 4 sang 6 và góc liên kết của O-Al-O thay đổi từ 105° đến 90° . Kết quả cũng cho thấy có sự chuyển đổi cấu trúc từ dạng tứ diện sang dạng lục giác. Kết quả tương tự trong hệ Al_2O_3 vô định hình cũng được Võ Văn Hoàng và cộng sự nhận được khi khảo sát với thế năng BKS (xem trong [3]).

Trong công trình này, chúng tôi tiến hành khảo sát mô hình Al_2O_3 vô định hình ở nhiệt độ 0K được nén ở sáu mật độ khác nhau từ $2,84 \text{ g/cm}^3$ đến $5,00 \text{ g/cm}^3$. Sau mỗi lần nén xong, mô hình được hồi phục ở điều kiện thể tích không đổi để đạt trạng thái cân bằng. Kết quả nhận được cũng cho thấy có sự chuyển đổi pha cấu trúc từ dạng tứ diện sang dạng lục giác khi mật độ thay đổi trong một vùng nhất định.

II. TÍNH TOÁN

Bằng phương pháp động lực học phân tử, mô hình Al_2O_3 vô định hình chứa 3000 hạt được dựng trong khối lập phương với điều kiện biên tuần hoàn. Thế tương tác cặp Born-Mayer được sử dụng có dạng:

$$u_{ij}(r) = z_i z_j \frac{e^2}{r} + B_{ij} \exp\left(-\frac{r}{R_{ij}}\right)$$

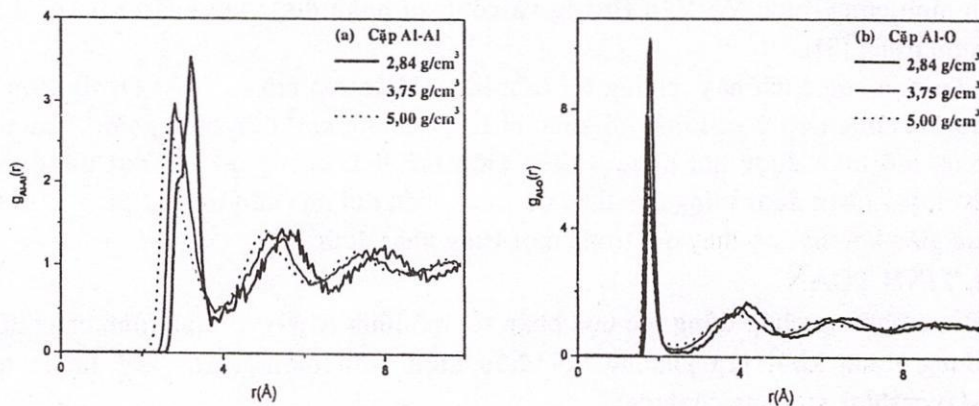
Trong đó r là khoảng cách từ hạt trung tâm thứ i đến hạt thứ j , z_i, z_j là điện tích của hạt thứ i và hạt thứ j , B_{ij} và R_{ij} là các thông số thể hiện cho năng lượng tương tác đẩy giữa lớp vỏ điện tử của các hạt. Với $z_1=+3, z_2=-2$ là điện tích của Al^{3+} và O^{2-} , $B_{11} = 0, B_{12} = 1779,86$ eV, $B_{22} = 1500$ eV và $R_{ij} = 29$ pm. Các thông số này được chọn để hàm phân bố xuyên tâm nhận được phù hợp tốt với thực nghiệm (xem trong [4,5]). Mô hình với mật độ thực ($\rho = 2,84$ g/cm³) tại nhiệt độ 0K nhận được bằng cách làm lạnh từ mô hình nóng chảy với tốc độ làm lạnh $1,7178 \times 10^{13}$ K/s (xem trong [5]), và ổn định nhiệt sau 50.000 bước MD, bước thời gian hồi phục là $4,0749 \times 10^{-16}$ s. Mô hình ổn định này được sử dụng để nén ở các mật độ cao hơn sau 25.000 bước MD cho mỗi trạng thái. Để tính toán phân bố số phối vị và phân bố góc liên kết, chúng tôi sử dụng $R_{Al-Al} = 3,7$, $R_{Al-O} = 2,2$ và $R_{O-O} = 3,3$. Trong đó R là bán kính cắt được chọn tại vị trí đỉnh thấp nhất đầu tiên trong hàm phân bố xuyên tâm $g_{ij}(r)$.

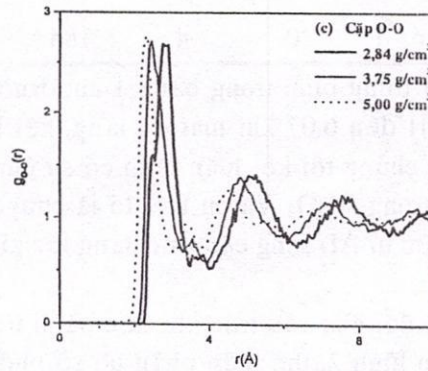
III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.

Chúng tôi tiến hành nén mô hình Al_2O_3 vô định hình ban đầu với mật độ $2,83$ g/cm³ tại áp suất $P = 0$ GPa, ở nhiệt độ 0K. Các đặc trưng cấu trúc của mô hình phù hợp tốt với thực nghiệm [6,7]. Trong mô hình này, Al_2O_3 vô định hình tại mật độ $2,84$ g/cm³ có cấu trúc tứ diện với số phối vị trung bình $Z_{Al-O} \sim 4$ (Bảng 1). Cấu trúc này cũng được thấy qua phân bố số phối vị của ion Al cho cặp Al-O (Bảng 2). Như trình bày trong bảng 2, trung bình mỗi nguyên tử Al được bao quanh bởi bốn nguyên tử O.

Hình 1 thể hiện hàm phân bố xuyên tâm $g_{ij}(r)$ tại ba mật độ khác nhau, chi tiết về cách tính hàm này có thể xem trong [3]. Khi mật độ tăng, đỉnh đầu tiên cho cặp Al-Al dịch chuyển sang trái nhưng không bị tách thành hai đỉnh.

Quan sát trên bảng 1, chúng tôi nhận thấy rằng khi mật độ tăng từ $2,84$ g/cm³ đến $5,00$ g/cm³ thì khoảng cách giữa cặp Al-O có sự giảm nhẹ rồi sau đó lại tăng. Còn khoảng cách giữa các cặp khác thì giảm khi mật độ tăng. Chiều cao đỉnh đầu tiên trong hàm phân bố xuyên tâm cho cặp Al-O thì giảm khi mật độ tăng nhưng với các cặp khác thì thay đổi không theo một quy luật nào. Số phối vị của các cặp nguyên tử thì đều tăng theo mật độ. Điều này có nghĩa là khi mật độ tăng, khoảng cách liên kết giữa các nguyên tử đều giảm, nó thể hiện đặc trưng của một cấu trúc bị nén lại.





Hình 1: Hàm phân bố xuyên tâm của mô hình Al₂O₃ vô định hình tại nhiệt độ 0K với ba mật độ khác nhau.

Bảng 1: Những đặc trưng của hệ Al₂O₃ VĐH khi nén ở các mật độ khác nhau.

r_{ij} : Vị trí đỉnh đầu tiên trong hàm phân bố xuyên tâm (PRDF) $g_{ij}(r)$.

g_{ij} : Chiều cao của đỉnh đầu tiên trong PRDF.

Z_{ij} : Số phối vị trung bình (1-1 cho cặp Al-Al, 1-2 cho cặp Al-O, 2-1 cho cặp O-Al, 2-2 cho cặp O-O);

P : Áp suất của mô hình và E năng lượng tổng cộng của mô hình.

Mật độ (gcm ⁻³)	P (GPa)	$-E$ (10 ⁴ eV)	$r_{ij}(\text{Å})$			g_{ij}			Z_{ij}			
			1-1	1-2	2-2	1-1	1-2	2-2	1-1	1-2	2-1	2-2
2,84	0	9,371	3,21	1,78	2,77	3,54	10,54	2,71	8,35	4,51	3,01	8,88
3,45	38,92	9,292	3,01	1,72	2,62	2,87	9,33	2,61	9,46	4,82	3,21	10,19
3,75	51,07	9,245	2,80	1,72	2,44	2,97	8,23	2,72	10,36	5,05	3,37	10,73
3,90	56,34	9,232	2,80	1,75	2,44	3,01	7,33	2,83	10,90	5,21	3,47	11,09
4,20	82,41	9,156	2,76	1,74	2,43	2,93	6,98	2,93	11,60	5,46	3,64	11,60
5,00	194,3	8,657	2,67	1,71	2,31	2,78	6,28	2,77	12,98	6,07	4,01	12,77

Từ dữ liệu nhận được, khi số phối vị thay đổi theo mật độ sẽ dẫn đến sự xuất hiện của các đa diện trong cấu trúc của mô hình. Quan sát trên bảng 2, chúng ta thấy rằng số đa giác có từ 6, 7, 8 nguyên tử O bao quanh nguyên tử Al thì tăng khi mật độ tăng trong khi đó các đơn vị cấu trúc như AlO₃, AlO₄ lại giảm khi tăng mật độ. Còn số đa giác có năm nguyên tử O bao xung quanh nguyên tử Al ban đầu tăng rồi sau đó lại giảm. Đây là cấu trúc trung gian chiếm tỷ lệ lớn trong quá trình chuyển đổi pha cấu trúc.

Bảng 2: Phân bố số phối vị cho cặp Al-O trong mô hình Al₂O₃ VĐH khi nén ở các mật độ khác nhau.

Z_{Al-O}	3	4	5	6	7	8
Số ion Al ³⁺ ($\rho = 2,84 \text{ gcm}^{-3}$)	0	612	559	29	0	0
Số ion Al ³⁺ ($\rho = 3,45 \text{ gcm}^{-3}$)	0	352	717	131	0	0
Số ion Al ³⁺ ($\rho = 3,75 \text{ gcm}^{-3}$)	0	195	748	254	3	0
Số ion Al ³⁺ ($\rho = 3,90 \text{ gcm}^{-3}$)	1	141	670	384	4	0

Số ion Al^{3+} ($\rho = 4,20 \text{ gcm}^{-3}$)	0	61	557	553	29	0
Số ion Al^{3+} ($\rho = 5,00 \text{ gcm}^{-3}$)	0	4	185	740	263	8

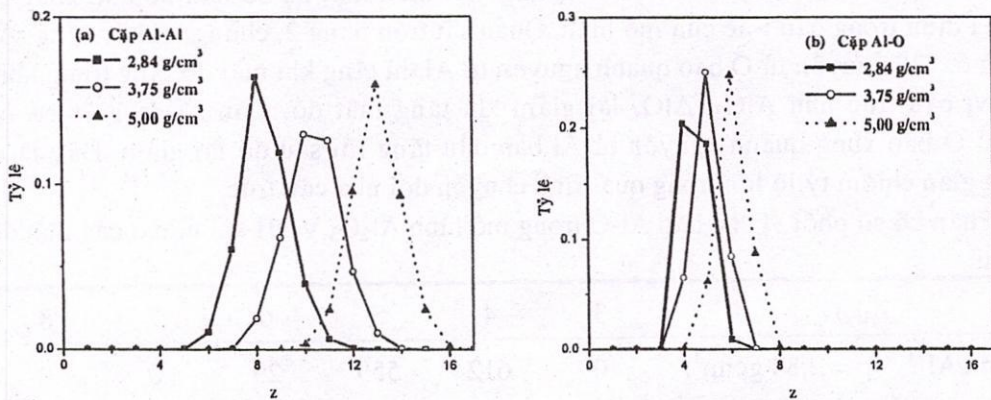
Quan sát lại số phối vị trung bình trong bảng 1 cho trường hợp cặp Al-O, chúng ta nhận thấy Z_{12} thay đổi từ 4,01 đến 6,07 khi mật độ tăng, kết hợp với những phân tích số liệu nhận được trong bảng 2, chúng tôi kết luận rằng có sự chuyển đổi pha cấu trúc từ vô định hình sang vô định hình trong Al_2O_3 . Và cụ thể đó là chuyển từ cấu trúc tứ diện (có 4 nguyên tử O bao quanh nguyên tử Al) sang cấu trúc dạng lục giác (bao quanh nguyên tử Al có 6 nguyên tử O).

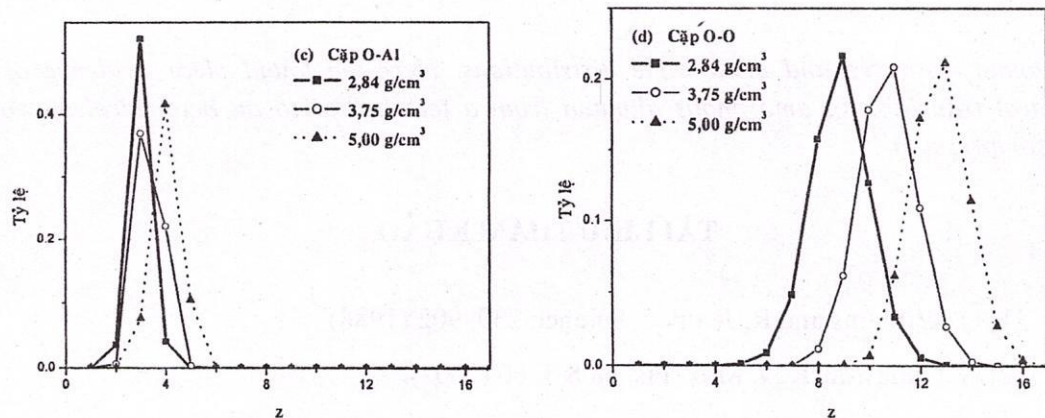
Chi tiết hơn về chuyển đổi pha cấu trúc khi tiến hành nén ở các mật độ khác nhau, chúng ta có thể quan sát trên hình 2, thể hiện phân bố số phối vị trung bình ở ba mật độ khác nhau. Chúng ta thấy rõ ràng có sự chuyển đổi cấu trúc, tại mật độ $5,00 \text{ g/cm}^3$, đỉnh của hàm phân bố xấp xỉ tại giá trị 6.

Những thông tin về cấu trúc địa phương của các mô hình cũng có thể nhận được qua việc khảo sát phân bố góc liên kết giữa các nguyên tử. Hình 3 trình bày tính toán về phân bố góc O-Al-O và Al-O-Al. Từ phân bố số phối vị, chúng tôi dự đoán rằng mô hình Al_2O_3 ở trạng thái vô định hình với ô đơn vị cơ sở là AlO_4 sẽ có sự thay đổi mạnh khi nén. Điều này thể hiện rõ hơn qua phân bố góc. Chúng ta biết rằng một cấu trúc tứ diện lý tưởng thì góc liên kết giữa O-Al-O là $109,47^\circ$, và Al-O-Al là khoảng 125° . Trong hình 3, khi mật độ tăng thì phân bố góc O-Al-O có đỉnh dịch chuyển về khoảng 75° , trong khi đó phân bố góc Al-O-Al có đỉnh dịch chuyển về khoảng 95° khi mật độ tăng đến $5,00 \text{ g/cm}^3$. Điều này cho thấy khoảng cách giữa các nguyên tử trong các ô cấu trúc dạng tứ diện đã bị thay đổi sang dạng lục giác hoặc các đa diện có số phối vị cao hơn.

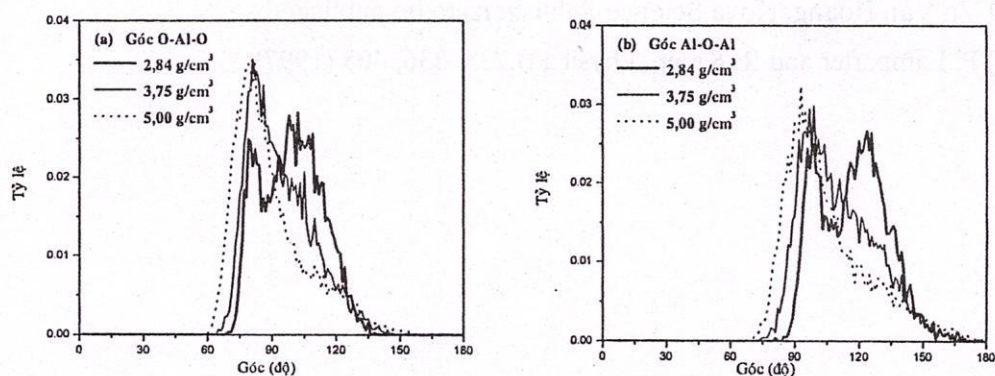
IV. KẾT LUẬN

Cấu trúc của Al_2O_3 vô định hình với mật độ thực tại áp suất $P = 0 \text{ GPa}$, bằng phương pháp động lực học phân tử với thế tương tác cặp Born-Mayer nhận được có sự phù hợp tốt với thực nghiệm. Tính toán cho thấy trong trạng thái vô định hình cấu trúc tứ diện chiếm ưu thế và khi mật độ tăng từ $2,84 \text{ g/cm}^3$ đến $5,00 \text{ g/cm}^3$ thì có sự chuyển đổi cấu trúc từ dạng tứ diện sang lục giác. Hiện tượng trên trong thuật ngữ khoa học gọi là chuyển pha từ vô định hình sang vô định hình (amorphous-amorphous phase transition).





Hình 2: Phân bố số phối vị của mô hình Al_2O_3 vô định hình tại nhiệt độ $0K$ với ba mật độ khác nhau.



Hình 3: Phân bố góc liên kết của mô hình Al_2O_3 vô định hình tại nhiệt độ $0K$ với ba mật độ khác nhau.

SIMULATION OF AMORPHOUS-AMORPHOUS PHASE TRANSITION IN AMORPHOUS Al_2O_3

Nguyen Hoang Hung, Vo Van Hoang

Dept. of Physics, College of Natural Sciences, HochiMinh City National University

ABSTRACT: We investigated the pressure-induced structural transformation in amorphous Al_2O_3 by Molecular Dynamics (MD) method. Simulations were done in the basic cube under periodic boundary conditions containing 3000 ions with Born-Mayer type pair potentials. Structure of amorphous Al_2O_3 model with real density at ambient pressure is in good agreement with Lamparter's experiment. In order to study the amorphous-amorphous phase transition, six models of amorphous alumina at the temperature of $0K$ and at densities ranged from 2.84 gcm^{-3} to 5.0 gcm^{-3} had been built. The microstructure of Al_2O_3 systems had been analyzed through pair radial distribution functions, coordination number distributions,

interatomic distances and bond-angle distributions. Here we found clear evidence of a structural transition in amorphous alumina from a tetrahedral to an octahedral network upon compression.

TÀI LIỆU THAM KHẢO.

- [1] Q. Williams and R. Jeanloz, *Science* 239, 902 (1988).
- [2] G. Gutierrez, *Rev. Mex. Fis.* 48 S 3, 60 (2002).
- [3] Vo Van Hoang and Suhk Kun Oh, *Physica B* 352, 73 (2004).
- [4] Vo Van Hoang and Suhk Kun Oh, *Phys. Rev. B* (submitted for publication).
- [5] Vo Van Hoang, *Phys. Rev. B* 70, 134204 (2004).
- [6] Vo Van Hoang, Nova Science Publishers, to be published.
- [7] P. Lamparter and R. Kniep, *Physica B* 234–236, 405 (1997).