

MÔ PHỎNG SỰ THAY ĐỔI CẤU TRÚC KHI NUNG Al_2O_3 VÔ ĐỊNH HÌNHNguyễn Hoàng Hưng⁽¹⁾, Võ Văn Hoàng⁽²⁾

(1) Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(2) Trường Đại học Bách khoa, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 20 tháng 02 năm 2006, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 25 tháng 09 năm 2006)

TÓM TẮT: Chúng tôi đã tiến hành khảo sát sự chuyển pha cấu trúc dưới ảnh hưởng của quá trình nung 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 năng tương tác giữa các hạt trong mô hình là thế năng tương tác cặp Born-Mayer. Cấu trúc của mô hình phù hợp tốt với thực nghiệm của Lamparter. Chúng tôi nung mô hình đã nén đến mật độ $5,00g/cm^3$ tại nhiệt độ 0^0K và 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 nhiệt độ tăng dần theo thời gian từ nhiệt độ ban đầu. Nhiệt độ của hệ thay đổi theo biểu thức $T(t) = T_0 + \gamma t$, trong đó γ là tốc độ nâng nhiệt. Cấu trúc của hệ được khảo sát qua việc phân tích hàm phân bố xuyên tâm (PRDF), phân bố số phối trí và phân bố góc liên kết giữa các hạt. Kết quả nhận được cho thấy có sự chuyển pha ngược từ cấu trúc lục giác (có sáu nguyên tử O bao quanh nguyên tử Al) sang cấu trúc tứ diện (Al được bao xung quanh bởi bốn nguyên tử O) trong mô hình Al_2O_3 vô định hình. Kết quả tính toán sự phụ thuộc của mật độ, enthalpy và phân tích cấu trúc theo nhiệt độ cho thấy nhiệt độ chuyển pha giữa hai dạng cấu trúc này của hệ Al_2O_3 vào khoảng 1200^0K .

1. GIỚI THIỆU

Những nghiên cứu về các loại ôxít có ý nghĩa rất lớn trong lĩnh vực khoa học vật liệu, SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO , GeO_2 là những ôxít thường được khảo sát trong thực nghiệm cũng như trong lĩnh vực mô phỏng [1-5]. Gần đây, những kết quả nghiên cứu về các loại ôxít không những cung cấp những hiểu biết về các tính chất hóa học, tính chất vật lý mà còn có những công trình khảo sát cho kết quả xác thực về thế năng tương tác nội phân tử. Điều này mang ý nghĩa quan trọng trong việc tìm hiểu một cách tổng quan về loại vật liệu này dựa trên các mô hình phân tử. Ôxít nhôm là vật liệu quan trọng của vật liệu ceramic, chính vì vậy việc nghiên cứu sự chuyển đổi cấu trúc của Al_2O_3 ở trạng thái vô định hình mật độ cao là điều cần thiết. Bằng phương pháp mô phỏng chúng tôi đã tiến hành khảo sát sự chuyển đổi cấu trúc trong hệ Al_2O_3 vô định hình theo nhiệt độ và áp suất.

Trong công trình này, chúng tôi tiến hành nung mô hình Al_2O_3 vô định hình ở nhiệt độ ban đầu là 0^0K đã được nén ở mật độ $5,00 g/cm^3$ lên đến nhiệt độ sau cùng là 1820^0K . Trong phần khảo sát trước đây, chúng tôi đã tiến hành khảo sát cấu trúc của Al_2O_3 vô định hình khi nén ở các mật độ khác nhau, tính toán đã cho thấy trong trạng thái vô định hình ở mật độ $5,00g/cm^3$, Al_2O_3 có cấu trúc dạng lục giác chiếm ưu thế. Kết quả nhận được từ quá trình tính toán phân bố số phối trí và phân bố góc cho thấy có sự chuyển đổi pha cấu trúc từ dạng lục giác sang dạng tứ diện khi nhiệt độ đạt đến một giá trị nhất định. Dựa trên việc phân tích sự phụ thuộc của enthalpy, mật độ vào nhiệt độ, và dựa trên việc phân tích cấu trúc chúng tôi đã xác định được nhiệt độ ở đó cấu trúc Al_2O_3 trở lại trạng thái dạng tứ diện gần với trạng thái ban đầu ở mật độ $2,84g/cm^3$.

2. PHƯƠNG PHÁP TÍNH TOÁN.

Theo kết quả thực nghiệm và mô phỏng [6], trong các hệ ôxít tồn tại các dạng liên kết cơ bản như sau: liên kết ion, liên kết cộng hóa trị, liên kết van der Waals. Liên kết ion thể

hiện qua tương tác xa là tương tác Coulomb, các liên kết còn lại thể hiện qua tương tác gần. Chính vì vậy, thế tương tác giữa các hạt trong ôxít có dạng tổng quát như sau:

$$U_{ij}(r) = \frac{q_i q_j}{r} + \varphi_{ij}(r) \quad (1)$$

Số hạng đầu trong hệ thức (1) là tương tác Coulomb với q_i và q_j lần lượt là điện tích các ion trong hệ oxít. Số hạng thứ hai là thể hiện tương tác gần trong oxít. Với hệ Al_2O_3 , chúng tôi sử dụng thế năng tương tác cặp Born-Mayer với điện tích của các ion Al^{3+} và O^{2-} tương ứng trong hệ là $q_{Al} = +3$ và $q_O = -2$, thành phần thể hiện tương tác gần có dạng:

$$\varphi_{ij}(r) = B_{ij} \exp\left(-\frac{r}{R_{ij}}\right) \quad (2)$$

trong đó B_{ij} và R_{ij} là các thông số được chọn, r là khoảng cách từ hạt trung tâm thứ i đến hạt thứ j . Như vậy, biểu thức thế năng chúng tôi sử dụng sẽ có dạng như sau:

$$u_{ij}(r) = q_i q_j \frac{e^2}{r} + B_{ij} \exp\left(-\frac{r}{R_{ij}}\right) \quad (3)$$

các thông số trong biểu thức (3) lần lượt có giá trị: $B_{11} = 0$, $B_{12} = 1779,86eV$, $B_{22} = 1500eV$ và $R_{ij} = 29pm$.

Các thông số này được chọn để hàm phân bố xuyên tâm nhận được phù hợp tốt với thực nghiệm (xem trong [7]). Mô hình với mật độ thực ($\rho = 2,84g/cm^3$) tại nhiệt độ 0^0K nhận được bằng cách làm nguội từ mô hình lỏng với tốc độ $1,7178 \times 10^{13} K/s$, 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. Trong công trình trước đây, chúng tôi đã tiến hành nén đến mật độ $\rho = 5,00g/cm^3$, cấu trúc của mô hình này đã được khảo sát và kết quả cho thấy ở mật độ này thì Al_2O_3 vô định hình tồn tại với cấu trúc dạng lục giác chiếm ưu thế [8].

Ở đây, chúng tôi đã sử dụng mô hình có mật độ này làm mô hình ban đầu để bắt đầu cho quá trình nung. Nhiệt độ của hệ được tăng tuyến tính theo thời gian theo biểu thức: $T(t) = T_0 + \gamma t$ với γ là tốc độ nung có giá trị $\gamma = 1,7178.10^{14} K/s$ [7], T_0 là nhiệt độ ban đầu được tính từ 0^0K . Để tính toán phân bố số phối vị và phân bố góc liên kết, chúng tôi sử dụng $R_{Al-Al} = 3,7 \text{ \AA}$, $R_{Al-O} = 2,2 \text{ \AA}$ và $R_{O-O} = 3,3 \text{ \AA}$. Trong đó R là bán kính cắt được chọn tại vị trí đỉnh thấp nhất đầu tiên trong hàm phân bố xuyên tâm $g_{ij}(r)$ cho trạng thái vô định hình ở nhiệt độ 0^0K .

Một điểm quan trọng nhất trong công trình này đó là quá trình khảo sát sự phụ thuộc của enthalpy và mật độ vào nhiệt độ. Enthalpy của hệ được tính bởi biểu thức $H = E + pV$ trong đó E là tổng năng lượng của hệ đạt được tại mỗi nhiệt độ. Dựa trên đường cong biểu diễn sự phụ thuộc của H , ρ theo nhiệt độ và kết hợp với phân tích cấu trúc ta có thể xác định được vùng nhiệt độ có xảy ra sự biến đổi trong cấu trúc của mô hình đang khảo sát.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Hàm phân bố xuyên tâm $g_{ij}(r)$

Đặc trưng về mặt cấu trúc của mô hình được xem xét qua việc tính toán hàm phân bố xuyên tâm riêng của mô hình được thể hiện qua hình 1. Các hàm phân bố này có dạng tương tự như trong các công trình đã công bố trước đây cho hệ Al_2O_3 vô định hình, chi tiết về cách tính các hàm này có thể xem trong [7]. Với mô hình ban đầu ở nhiệt độ 0^0K và được nén ở áp suất cao có mật độ $5,00g/cm^3$, khi nhiệt độ tăng dần, đỉnh đầu tiên trong hàm

phân bố cho cặp Al-Al dịch chuyển dần về phía phải. Nghĩa là khoảng cách trung bình của các nguyên tử Al trong mô hình tăng lên tương ứng với việc giảm mật độ khi nhiệt độ tăng. Tuy nhiên, quan sát trên hình 1, chúng ta có thể nhận thấy rằng từ nhiệt độ khoảng 1100⁰K trở lên đến gần 1800⁰K, thì sự sai lệch về vị trí đỉnh là khá nhỏ, các đường cong gần như trùng khớp với nhau. Nói cách khác, nếu xét về mặt cấu trúc thì không có sự khác biệt nhiều cho trạng thái vô định hình trong khoảng nhiệt độ này. Điều này sẽ được xem xét thêm qua các đặc trưng về mặt cấu trúc trình bày trong phần tiếp theo.

3.2. Phân bố số phối trí, phân bố góc liên kết

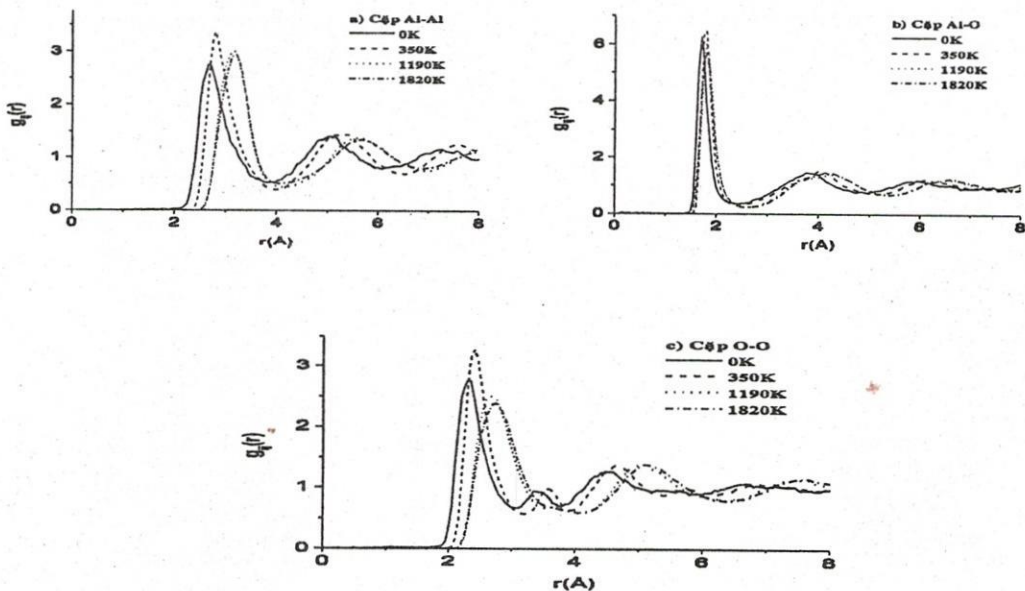
Một đặc trưng khác về mặt cấu trúc của mô hình được tiến hành khảo sát đó là phân bố số phối trí trung bình của các cặp nguyên tử, chi tiết về điều này có thể quan sát trên hình 2 và bảng số liệu 1.

Ta có thể nhận thấy rằng số phối trí trung bình của tất cả các cặp nguyên tử đều có sự dịch chuyển về bên trái khi nhiệt độ tăng. Kết hợp với sự dịch chuyển về vị trí đỉnh trong hàm phân bố xuyên tâm đã đề cập ở trên ta có thể đưa ra nhận xét sau:

- Số nguyên tử bao quanh một nguyên tử giảm dần.
- Khoảng cách trung bình của các nguyên tử tăng dần.

Điều này đặc trưng cho cấu trúc bị giãn ra của mô hình khi nhiệt độ tăng, đây cũng là điều dễ hiểu vì khi nhiệt độ tăng lên ta có thể dự đoán rằng mật độ của nguyên tử trong mô hình sẽ giảm xuống dẫn đến sự thay đổi hai đặc trưng cấu trúc nói trên.

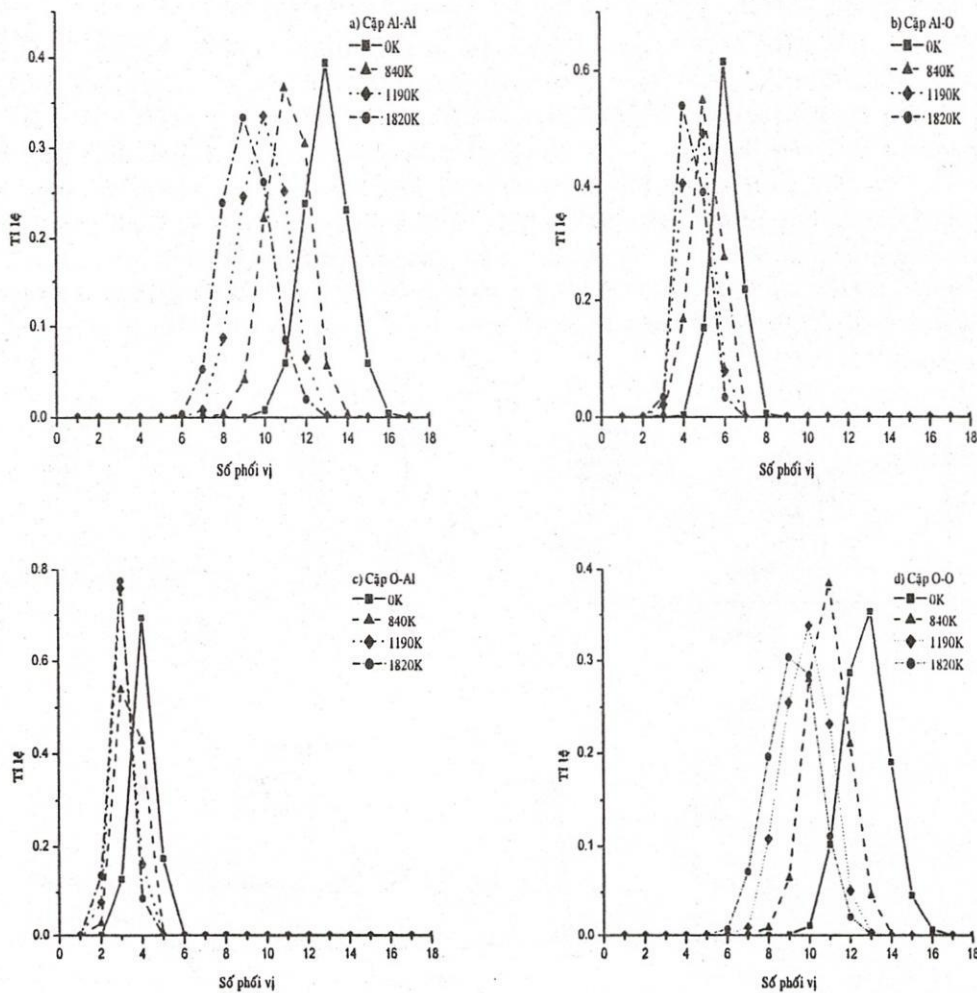
Tuy nhiên, điều đáng quan tâm đó là phân bố số phối trí trung bình cho cặp Al-O. Trên hình 2b, tại nhiệt độ 0⁰K, phần lớn cấu trúc mô hình tồn tại ở cấu trúc lục giác (vị trí đỉnh gần giá trị 6), nghĩa là bao quanh một nguyên tử Al có sáu nguyên tử O (kết quả nhận được từ công trình trước đây [8]). Khi nhiệt độ tăng lên ta nhận thấy vị trí đỉnh dịch chuyển về gần giá trị 4, tức là cấu trúc dần trở về cấu trúc tứ diện ban đầu của Al₂O₃ vô định hình ở mật độ 2,84g/cm³. Tuy nhiên, trên đường biểu diễn ở nhiệt độ 1190⁰K, đỉnh cao thứ nhất vẫn ở khoảng giá trị 5, đỉnh cao thứ hai mới dịch chuyển về gần giá trị 4. Như vậy rõ ràng trong cấu trúc có tồn tại những cấu trúc trung gian chiếm phần lớn là đa giác có 5 nguyên tử O bao quanh nguyên tử Al khi xảy ra sự chuyển đổi về mặt cấu trúc từ lục giác sang cấu trúc tứ diện.



Hình 1. Hàm phân bố xuyên tâm riêng $g_{ij}(r)$ của mô hình Al₂O₃ vô định hình tại các nhiệt độ khác nhau.

Chi tiết hơn về số liệu này có thể quan sát trên bảng 1. Số phối trí trung bình cho cặp Al-O phân bố trên một dải rộng từ 3 cho đến 8. Nghĩa là ở trạng thái vô định hình của Al_2O_3 tại nhiệt độ 0^0K có tồn tại các đa diện có từ 6, 7, 8 nguyên tử O bao xung quanh nguyên tử nhôm. Khi nhiệt độ tăng lên, bên cạnh sự suy giảm mật độ các đa diện có 6, 7 nguyên tử O còn có sự xuất hiện giá trị tương đối nhỏ hơn của AlO_3 , điều này tương tự như các kết quả nghiên cứu về SiO_2 vô định hình. Nếu so sánh với mô hình Al_2O_3 ở mật độ thực ($\rho = 2,84 g/cm^3$) ở nhiệt độ 0^0K ta có thể giải thích do tính không thuận nghịch của quá trình chuyển đổi cấu trúc.

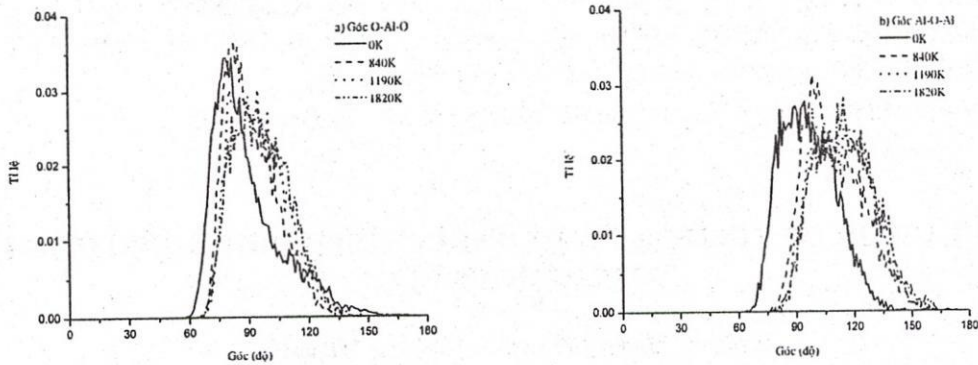
Để hiểu biết chi tiết hơn về cấu trúc của mô hình ta cần tiến hành khảo sát phân bố góc liên kết. Chúng tôi đã tiến hành khảo sát chi tiết phân bố của hai loại góc quan trọng nhất là phân bố góc O-Al-O và phân bố góc Al-O-Al theo nhiệt độ tăng dần trình bày trên hình 3. Như ta đã biết, cấu trúc của một tứ diện chuẩn thì góc liên kết giữa O-Al-O là $109,47^0$, và Al-O-Al là khoảng 125^0 . Trong hình 3, khi nhiệt độ tăng ta thấy vị trí đỉnh đều dịch chuyển về phía phải và gần đạt đến các giá trị như trong cấu trúc tứ diện lý tưởng. Qua nhận xét trên có thể kết luận rằng cấu trúc có sự biến đổi sang dạng tứ diện với đơn vị cấu trúc cơ bản là AlO_4 , tuy nhiên cấu trúc tứ diện này bị biến dạng so với cấu trúc tứ diện chuẩn do có sự sai lệch về góc liên kết (O-Al-O) cũng như độ dài của các liên kết (Al-O-Al).



Hình 2. Phân bố số phối trí trong mô hình Al_2O_3 vô định hình tại các nhiệt độ khác nhau.

Bảng 1. Phân bố số phối vị cho cặp Al-O VĐH ở các nhiệt độ khác nhau.

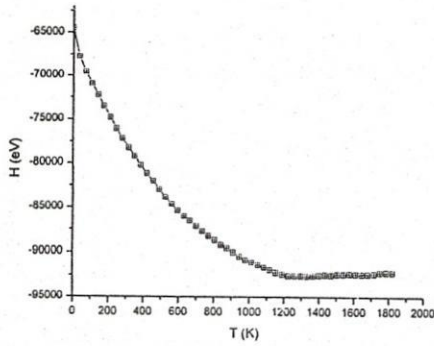
Z_{Al-O}	3	4	5	6	7	8
Số ion Al^{3+} ($T = 0$ K)	0	4	185	740	263	8
Số ion Al^{3+} ($T = 350$ K)	0	18	304	758	117	3
Số ion Al^{3+} ($T = 840$ K)	4	202	659	332	3	0
Số ion Al^{3+} ($T = 1190$ K)	26	486	591	96	4	0
Số ion Al^{3+} ($T = 1540$ K)	40	603	497	60	0	0
Số ion Al^{3+} ($T = 1820$ K)	41	648	469	41	0	0
Số ion Al^{3+} ($\rho = 2,84$ gcm $^{-3}$)	0	612	559	29	0	0

**Hình 3.** Phân bố góc liên kết trong mô hình Al_2O_3 vô định hình tới các nhiệt độ khác nhau.

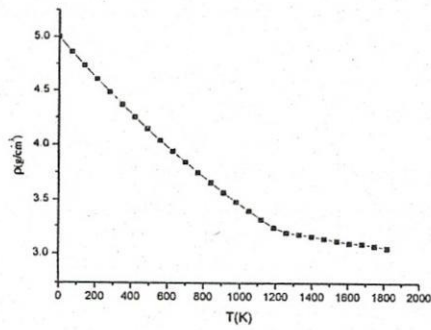
3.3. Xác định vùng nhiệt độ xảy ra sự biến đổi cấu trúc

Việc tiến hành khảo sát các đặc trưng về mặt cấu trúc như hàm phân bố xuyên tâm, phân bố số phối trí và phân bố góc của mô hình. Như đã trình bày ở trên, khi nhiệt độ tăng dần từ $0^{\circ}K$ thì cấu trúc của mô hình ở trạng thái mật độ cao có sự chuyển đổi về mặt cấu trúc từ dạng lục giác sang dạng tứ diện. Tuy nhiên, để xác định chính xác vùng nhiệt độ bắt đầu có sự chuyển đổi xảy ra, chúng tôi đã tiến hành kết hợp với khảo sát dựa trên đường cong biểu diễn sự phụ thuộc của enthalpy và mật độ vào nhiệt độ như trình bày trên hình 4 và hình 5 bên cạnh việc xét sự thay đổi về cấu trúc.

Dựa trên kết quả thể hiện trong hình 4 và hình 5, ta có thể kết luận rằng khi nhiệt độ tăng dần từ nhiệt độ ban đầu $0^{\circ}K$ thì mật độ của mô hình giảm, điều này phù hợp các khảo sát ở trên. Đặc trưng cấu trúc của mô hình thể hiện cấu trúc bị dẫn khi nhiệt độ tăng dần. Quan sát trên hình 4 và 5 ta thấy tại vùng nhiệt độ lớn hơn $1200^{\circ}K$ thì H và ρ đạt giá trị ổn định ứng với sự hoàn tất của chuyển pha cấu trúc như đã đề cập. Có nghĩa là trong vùng nhiệt độ này thì cấu trúc có sự biến đổi ít hơn, đây cũng là kết quả đã quan sát được trên hàm phân bố xuyên tâm riêng đó là các đường gần như trùng nhau. Như vậy có thể xem từ sau nhiệt độ $1200^{\circ}K$ thì có sự chuyển đổi hẳn về mặt cấu trúc từ dạng lục giác sang dạng tứ diện trong mô hình Al_2O_3 vô định hình.



Hình 4. Sự phụ thuộc của Enthalpy vào nhiệt độ.



Hình 5. Sự phụ thuộc của mật độ theo nhiệt độ.

4. KẾT LUẬN

Qua kết quả tính toán và phân tích, chúng tôi rút ra được các kết luận sau:

- Có sự chuyển đổi cấu trúc từ dạng lục giác sang dạng tứ diện khi nhiệt độ tăng dần từ nhiệt độ 0°K . Dạng cấu trúc tứ diện nhận được có sự biến dạng chút ít so với dạng cấu trúc tứ diện của mô hình không nén ban đầu ở mật độ $2,84\text{g}/\text{cm}^3$. Điều này có thể giải thích do sự bất thuận nghịch trong quá trình biến đổi cấu trúc của hệ.
- Vùng nhiệt độ xảy ra sự chuyển đổi cấu trúc là vào khoảng 1200K .

SIMULATION OF TEMPERATURE-INDUCED PHASE TRANSITION IN AMORPHOUS Al_2O_3

Nguyen Hoang Hung⁽¹⁾, Vo Van Hoang⁽²⁾
 (1) University of Natural Sciences, VNU-HCM
 (2) University of Technology, VNU-HCM

ABSTRACT: We investigate the temperature-induced structural transition in amorphous Al_2O_3 by molecular dynamics method. Simulation were done in the basic cube under periodic boundary conditions containing 3000 ions with Born-Mayer type pair potentials. Structure of model with the real density is in good agreement with Lamarter's experimental data. The compressed model at the density of $5.00\text{g}/\text{cm}^3$ was heated up from 0°K to 1820°K . The temperature of the system was increasing linearly in time from the zero temperature as $T(t) = T_0 + \gamma t$, where γ is the heating rate. The microstructure of Al_2O_3 systems has been analyzed through pair radial distribution functions, coordination number distributions, interatomic distances and bond-angle distributions. We have observed the temperature-induced phase transition in the amorphous alumina from an octahedral to a tetrahedral network structure. Such transition occurred at anywhere around 1200°K .

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. <http://www.aps.org/BAPSMAR98/abs/S200008.html>
 [2]. Osamu Mishima, Chem. Phys. 100, 5910 (1994).

- [3]. Bizid A., Bosio L., A.Defrain and M. Oumezzine, Chem. Phys. 87, 2225 (1987).
- [4]. Bellissent-Funel M.-C., Teixeira J. and Bosio L., Chem. Phys. 87, 2231 (1987).
- [5]. M.-C. Bellissent-Funel, arXiv: cond-mat/9803040 v1 3 (1998).
- [6]. D.K. Belashchenko, Inorganic Materials 40, 241 (2004).
- [7]. Vo Van Hoang, Phys. Rev. B 70, 134204 (2004).
- [8]. Nguyễn Hoàng Hưng, Võ Văn Hoàng, Tạp chí phát triển khoa học và công nghệ – ĐHQG Tp. HCM, Vol 8, No. 7 (2005).

