

TƯƠNG QUAN GIỮA PHÂN BỐ GÓC VÀ TỶ PHẦN CỦA CÁC ĐƠN VỊ CẤU TRÚC TRÊN VẬT LIỆU SiO_2 THỦY TINH, Al_2O_3 LỎNG VÀ VÔ ĐỊNH HÌNH

Hoàng Văn Huệ, Trần Kim Cương

Trường Đại học Công nghiệp Thực phẩm thành phố Hồ Chí Minh

TÓM TẮT

Bài báo xây dựng và đưa ra biểu thức tương quan giữa phân bố góc liên kết trong các đơn vị cấu trúc AO_x và OA_y với tỷ phần của chúng trong vật liệu. Tính đúng đắn của mối tương quan đó được kiểm tra một cách có hệ thống ở các trạng thái khác nhau trên vật liệu SiO_2 và Al_2O_3 ở trạng thái lỏng, thủy tinh và rắn vô định hình. Sự phụ thuộc của các đặc trưng vi cấu trúc như hàm phân bố xuyên tâm, phân bố số phối trí, phân bố góc liên kết, tỷ phần các đơn vị cấu trúc vào áp suất và bản chất của quá trình thay đổi mật độ trong vật liệu được phân tích chi tiết. Kết quả động học trong vật liệu SiO_2 và Al_2O_3 lỏng cũng được phân tích sẽ cung cấp các thông tin khá đầy đủ về vi cấu trúc và động học trong nhóm vật liệu này.

Từ khóa: đơn vị cấu trúc, vô định hình, phân bố góc, số phối trí.

*

1. Mở đầu

Các hệ ôxit có ứng dụng rộng rãi và quan trọng trong nhiều lĩnh vực như vật lý, địa vật lý, hoá học và công nghệ vật liệu. Ôxit bán dẫn được sử dụng để chế tạo các thiết bị điện tử như pin quang điện, cảm biến khí, trong công nghiệp hoá học phân lớn các chất xúc tác quan trọng là ôxit. Một ứng dụng quan trọng nữa của ôxit phải kể đến là trong công nghệ gốm nhiệt độ cao, đồ thủy tinh gia dụng...

Đã có nhiều phương pháp thực nghiệm phân tích vi cấu trúc bên trong vật liệu ôxit như nhiễu xạ tia X, nhiễu xạ neutron, cộng hưởng từ hạt nhân... Tuy nhiên vẫn còn nhiều vấn đề chưa rõ ràng. Gần đây, có nhiều nghiên cứu đã chỉ ra tính đa thù hình, chuyển pha thù hình, ảnh hưởng của nhiệt độ lên vi cấu trúc của vật liệu ôxit. Các khái niệm như

khuyết tật cấu trúc, lỗ hổng bên trong cấu trúc mất trật tự cũng đã được khảo sát. Đặc biệt vật liệu SiO_2 và Al_2O_3 được nghiên cứu rộng rãi bằng các kỹ thuật thực nghiệm và các kỹ thuật mô phỏng như phương pháp động lực học phân tử (ĐLHPT), Monte Carlo và nguyên lý ban đầu (abinitio).

Trong [18], Zachariasen đã dự đoán cấu trúc của SiO_2 ở trạng thái vô định hình (VDH) và lỏng bao gồm các đơn vị cấu trúc cơ bản SiO_4 liên kết với nhau trong một mạng liên tục và không có trật tự xa. Những tiên đoán của Zachariasen đã được thực nghiệm xác nhận thông qua kỹ thuật nhiễu xạ tia X của Mozzi và Warren [7]. Trong mỗi đơn vị cấu trúc SiO_4 , các thông tin cấu trúc được xác định bởi số phối trí (SPT), độ dài liên kết cặp Si-Si, O-O, Si-O; góc liên kết Si-O-Si và góc liên kết O-

Si–O. Độ dài liên kết trung bình Si–O, O–O và Si–Si trong SiO₂ ở áp suất thường tương ứng bằng 1,59; 2,61 và 3,07 Å [13].

Trong [1], Geissberger lần đầu tiên phân tích phổ ¹⁷O NMR của SiO₂ thủy tinh thu được góc liên kết Si–O–Si trung bình là 144°. Nghiên cứu phân bố góc bằng phương pháp nhiễu xạ tia X gần đây cho kết quả góc liên kết Si–O–Si trung bình bằng 151° [3] và 144° [8]. Kết quả nghiên cứu phân bố góc Si–O–Si của SiO₂ lỏng và thủy tinh thu được bằng phương pháp động lực học phân tử (DLHPT) trong [4,5] thu được là 152° và 145°.

Vì ôxit Al₂O₃ thuộc loại vật liệu gốm có nhiệt độ nóng chảy rất cao (cỡ 2.327K) nên rất khó khăn cho các nghiên cứu cấu trúc của vật liệu này bằng thực nghiệm. Trong [14], bằng phép đo thực nghiệm nhiễu xạ tia X, Ansell và các cộng sự đã xác định được độ dài liên kết trung bình Al–O, và O–O tương ứng bằng 1,76 và 3,08 Å, SPT trung bình của Al ước lượng được trong khoảng $4,4 \pm 1,0$.

Bằng phương pháp nhiễu xạ tia X và nhiễu xạ neutron cho màng Al₂O₃ VĐH, Lamparter và Kniep [9] đã chỉ ra rằng trong mẫu có 20% nguyên tử Al có SPT = 3 (AlO₃), 56% có SPT = 4 (AlO₄) và 22% có SPT = 5 (AlO₅). Các nhóm AlO₄, AlO₅ và AlO₆ cũng được tìm thấy trong khi nghiên cứu chuyển VĐH của α-Al₂O₃ bằng phương pháp NMR của hạt nhân ²⁷Al [15]. Cấu trúc của Al₂O₃ lỏng còn được nghiên cứu bằng phương pháp mô phỏng DLHPT. Trong công trình của San Miguel và các cộng sự [2] đã mô phỏng Al₂O₃ lỏng ở nhiệt độ từ 2200 K đến 3000 K và đã chỉ ra rằng có hơn 50 % nguyên tử Al có SPT = 4 và chuyển pha cấu trúc từ tứ diện sang cấu trúc bát diện trong dải mật độ từ 3,6 đến 4,5

g/cm³. Phân bố SPT trung bình thu được là $Z_{Al-O} = 4,4$.

Có sự khác biệt khá lớn giữa các kết quả thu được từ các phương pháp thực nghiệm và mô phỏng khác nhau, cả về góc liên kết thu được và phạm vi phân bố của nó, điều đó có thể liên quan đến việc sử dụng các thể tương tác khác nhau. Tuy nhiên, còn rất nhiều vấn đề về vi cấu trúc và ảnh hưởng của vi cấu trúc đến các tính chất vật lý của các vật liệu SiO₂ và Al₂O₃ hiện nay cần được làm sáng tỏ. Trong bài báo này, chúng tôi tiếp tục nghiên cứu vi cấu trúc của hai ôxit điển hình là SiO₂ và Al₂O₃ dưới tác động của áp suất, xây dựng mối tương quan giữa phân bố góc liên kết (PBGLK) với tỉ phần các đơn vị cấu trúc trong vật liệu, kết quả thu được sẽ hỗ trợ cho các phép đo thực nghiệm. Ngoài ra, động học trong hai loại vật liệu này cũng được nghiên cứu thông qua hàm tương quan hai điểm và bốn điểm.

2. Phương pháp tính toán

Phương pháp mô phỏng DLHPT được thực hiện trên hệ SiO₂ thủy tinh chứa 1998 nguyên tử (666 nguyên tử Si và 1332 nguyên tử O), sử dụng điều kiện biên tuần hoàn và thể tương tác Beest-Kramer-van Santen (BKS) có dạng sau:

$$U_{ij}(r) = q_i q_j \frac{e^2}{r_{ij}} + A_{ij} \exp \left(-B_{ij} r_{ij} \right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (1)$$

Mô hình Al₂O₃ lỏng gồm 2000 nguyên tử được xây dựng bằng thể tương tác Born Mayer (BM) có dạng sau:

$$U_{ij}(r) = q_i q_j \frac{e^2}{r_{ij}} + B_{ij} \exp \left(-\frac{r_{ij}}{R_{ij}} \right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} - \frac{D_{ij}}{r_{ij}^8} \quad (2)$$

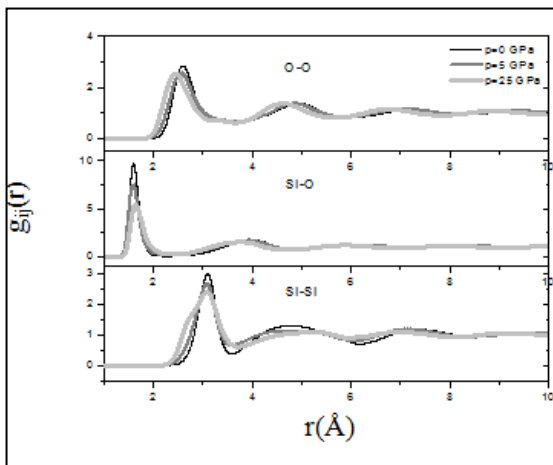
Trong (1) và (2): r là khoảng cách giữa hai tâm của ion thứ i và thứ j ; $U_{ij}(r)$ là năng lượng tương tác của các nguyên tử i và j . Khi

$r \rightarrow 0$ thì số hạng thứ nhất trong hàm thế tiến tới ∞ , số hạng thứ hai tiến tới B_{ij} . Số hạng thứ nhất là tương tác Coulomb được miêu tả bởi thông số tự do đó là điện tích hiệu dụng q_i, q_j . Thành phần tương tác thứ ba (C_{ij}) và thứ tư (D_{ij}) thường được bỏ qua do đóng góp rất yếu so với năng lượng tổng cộng. Giá trị các hệ số được chỉ ra trong bảng 1.

Mô hình Al_2O_3 VDH, mật độ từ 2,84 đến 3,81 g/cm^3 gồm 3000 nguyên tử được mô phỏng bằng phương pháp ĐLHPT.

Bảng 1. Các thông số của thế BKS đối với hệ SiO_2

Cặp nguyên tử	$A_{\alpha\beta}$ (eV)	$B_{\alpha\beta}$ ($\text{\AA}^{-1}$)	$C_{\alpha\beta}$ (eV $\text{\AA}^6$)	Điện tích (e)
O-O	1388,773	2.760	175.000	$q_o=-1.2$
Si-O	18003.757	4.873	33.538	$q_{\text{Si}}=+2.4$
Si-Si	0.0	0.0	0.0	-



Hình 1. Hàm PBXT của mô hình SiO_2 thủy tinh xây dựng bằng thế tương tác BKS ở các áp suất khác nhau, nhiệt độ 300K.

3.1.2. Phân bố góc liên kết

PBGLK của O–Si–O xác định bởi biểu thức:

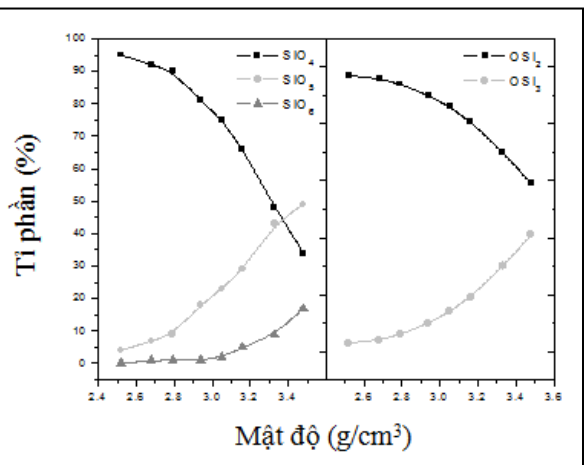
$$g_{\text{Si}} \theta = \frac{m_{\text{Si4}} \theta + m_{\text{Si5}} \theta + m_{\text{Si6}} \theta}{6n_{\text{Si4}} + 10n_{\text{Si5}} + 15n_{\text{Si6}}} = 6AS_4 g_{\text{Si4}} \theta + 10AS_5 g_{\text{Si5}} \theta + 15AS_6 g_{\text{Si6}} \theta \quad (3) \text{ với}$$

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Mô phỏng vật liệu SiO_2 thủy tinh

3.1.1. Sự ảnh hưởng của áp suất lên vi cấu trúc của SiO_2 thủy tinh

Hình 1 biểu diễn hàm PBXT thành phần $g_{\text{Si-O}}(r)$; $g_{\text{Si-Si}}(r)$ và $g_{\text{O-O}}(r)$ ở các áp suất 0, 5 và 25 GPa. Các đặc trưng của hàm PBXT phù hợp với các tính toán trong công trình [12]. Ở áp suất thường, độ dài liên kết Si–O, Si–Si và O–O tương ứng là 1,6; 3,08 và 2,6 Å. Kết quả này phù hợp với dữ liệu thực nghiệm trong công trình [2] và kết quả mô phỏng trong công trình [11]. Hình 2 chỉ ra sự phụ thuộc của tỉ lệ các đơn vị cấu trúc SiO_x ($x = 4, 5, 6$) và OSi_y ($y = 2, 3$) vào áp suất của mô hình. Ở áp suất thường, tỉ lệ các đơn vị cấu trúc SiO_4 chiếm đa số ($> 96\%$), SiO_2 có cấu trúc mạng tứ diện. Khi áp suất tăng lên, SiO_2 lỏng chuyển dần từ cấu trúc mạng tứ diện sang cấu trúc mạng bát diện (ở áp suất 25 GPa, hầu hết các đơn vị cấu trúc là SiO_6). Kết quả này phù hợp với các kết quả



Hình 2. Sự phụ thuộc của tỉ phần các đơn vị cấu trúc SiO_x vào mật độ mô hình.

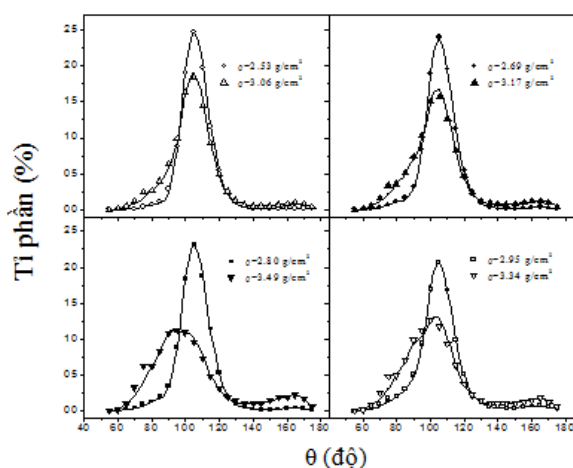
$$A = \frac{n_{Si4} + n_{Si5} + n_{Si6}}{6n_{Si4} + 10n_{Si5} + 15n_{Si6}}, g_{Si4} \theta = \frac{m_{Si4} \theta}{6n_{Si4}}, g_{Si5} \theta = \frac{m_{Si5} \theta}{10n_{Si4}}, g_{Si6} \theta = \frac{m_{Si6} \theta}{15n_{Si6}}.$$

Bằng phương pháp tương tự, PBGLK của Si–O–Si có thể được viết như sau:

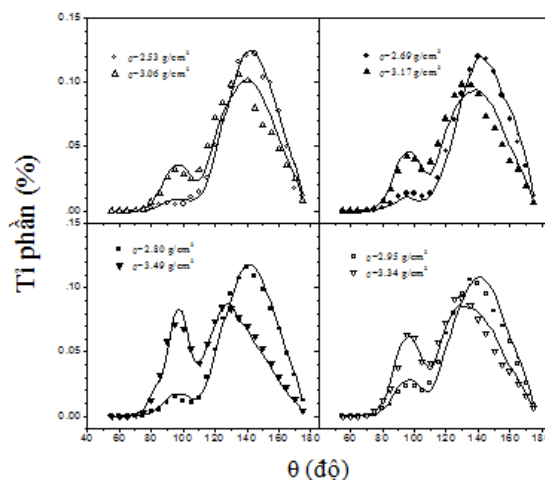
$$g_o \theta = \frac{m_{O2} \theta + m_{O3} \theta}{n_{O2} + 3n_{O3}} = BO_2 g_{O2} \theta + 3BO_3 g_{O3} \theta \quad (4)$$

$$\text{với } g_{O2} \theta = \frac{m_{O2} \theta}{n_{O2}}, g_{O3} \theta = \frac{m_{O3} \theta}{3n_{O3}}, B = \frac{n_{O2} + n_{O3}}{n_{O2} + 3n_{O3}}.$$

Từ hình 3 và 4 có thể thấy rõ ràng kết quả mô phỏng phù hợp rất tốt với dữ liệu tính toán bằng phương trình (3) và (4).



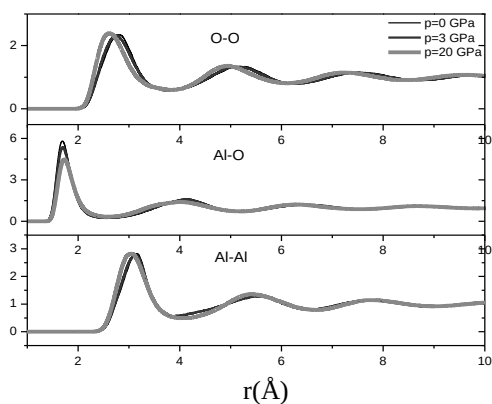
O-Si-O tính từ phương trình (3)
(đường nét liền) và theo mô phỏng.



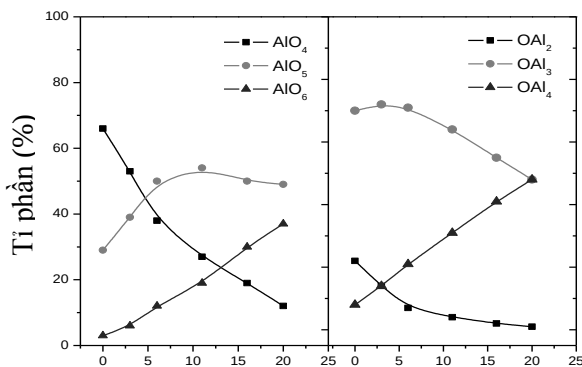
Si-O-Si tính từ phương trình (4)
(đường nét liền) và theo mô phỏng.

3.2. Mô phỏng vật liệu Al_2O_3 lỏng

3.2.1. Sự ảnh hưởng của áp suất lên vi cấu trúc của Al_2O_3 lỏng



Hình 5. Hàm PBXT của mô hình Al_2O_3 lỏng xây dựng bằng thể tương tác BM ở các áp suất khác nhau, nhiệt độ 3000 K.

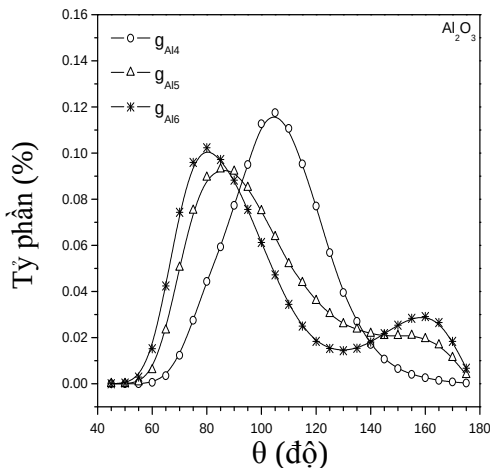


Hình 6. Sự phụ thuộc của tỉ phần các đơn vị cấu trúc AlO_x ($x = 4, 5, 6$) và các liên kết OAl_y ($y = 2, 3, 4$) vào áp suất.

Hình 5 trình bày các hàm phân bố xuyên tâm thành phần $g_{Al-Al}(r)$; $g_{Al-O}(r)$ và $g_{O-O}(r)$ của Al_2O_3 lỏng ở các áp suất 0, 3 và 20 GPa, ở nhiệt độ 3000 K.

Hình 6 chỉ ra sự phụ thuộc của tỉ lệ các đơn vị cấu trúc AlO_x ($x = 4, 5, 6$) và OAl_y ($y = 2, 3, 4$) vào áp suất. Kết quả tính toán độ dài liên kết Al–Al, Al–O và O–O từ mô

$$g_{Al} \theta = \frac{m_{Al4} \theta + m_{Al5} \theta + m_{Al6} \theta}{6n_{Al4} + 10n_{Al5} + 15n_{Al6}} = 6AS_4 g_{Al4} \theta + 10AS_5 g_{Al5} \theta + 15AS_6 g_{Al6} \theta \quad (5)$$



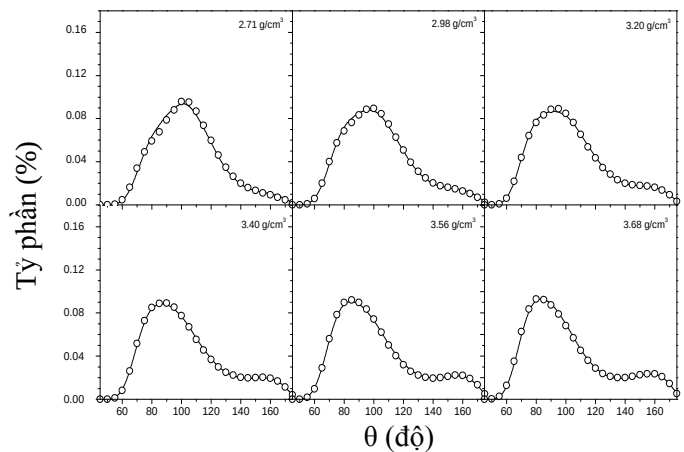
Hình 7. Các hàm phân bố góc O-Al-O riêng phần $g_{Alx}(\theta)$ cho các đơn vị cấu trúc AlO_x .

Các hàm $g_{Alx} \theta$ được giới thiệu trên hình 7. Đối với AlO_4 , hàm $g_{T4} \theta$ có dạng hàm Gauss với một đỉnh chính ở vị trí 105° . Với AlO_5 , hàm $g_{Al5} \theta$ có một đỉnh và một bờ: đỉnh chính có vị trí 85° , bờ có vị trí 165° . Với AlO_6 , hàm $g_{Al6} \theta$ có một đỉnh chính có vị trí 80° và một đỉnh nhỏ ở vị trí 160° . Hình 8 mô tả PBGLK tổng cộng của O–Al–O đối với các mô hình Al_2O_3 với kết quả tính toán bằng phương trình (5) ở các mật độ khác nhau. Rõ ràng là các kết quả tính toán phù hợp rất tốt với dữ liệu mô phỏng. PBGLK tổng cộng Al–O–Al được chỉ ra trên hình 8 với kết quả mô phỏng và kết quả tính toán từ phương trình (5) cho

hình có mật độ thấp ($2,71 \text{ g/cm}^3$) tương ứng là 3,14; 1,68 và $2,78 \text{ \AA}$ phù hợp rất tốt với các dữ liệu thực nghiệm đã được công bố trong các công trình [17].

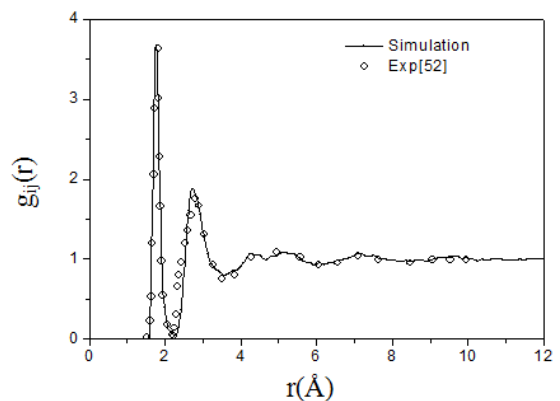
3.2.2. Phân bố góc liên kết

Xác suất tìm thấy góc liên kết nằm trong khoảng $\theta \pm d\theta$ được cho bởi:



Hình 8. Phân bố góc liên kết tổng cộng O-Al-O tính toán từ phương trình (3) (đường nét liền) và bằng mô phỏng.

thấy có sự phù hợp tốt.



Hình 9. Hàm PBXT tổng cộng của mô hình α - Al_2O_3 xây dựng bằng thế tương tác Mitsui ở nhiệt độ 300 K, mật độ $3,13 \text{ g/cm}^3$ và thực nghiệm.

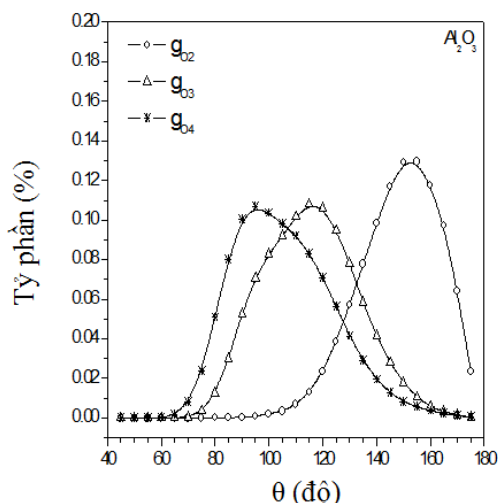
3.3. Mô phỏng nhôm ôxit Al_2O_3 vô định hình

3.3.1. Sự ảnh hưởng của áp suất lên vi cấu trúc của Al_2O_3 VDH

Kết quả tính toán hàm PBXT tổng cộng phù hợp rất tốt với dữ liệu thực nghiệm [9] (hình 9). Kết quả tính toán độ dài liên kết, số phối trí trung bình, góc liên kết $\langle \theta_{O-Al-O} \rangle$ và $\langle \theta_{Al-O-Al} \rangle$ phù hợp rất tốt với

$$g_{Al-O}(\theta) = \frac{m_{Al4}(\theta) + m_{Al5}(\theta) + m_{Al6}(\theta)}{6n_{Al4} + 10n_{Al5} + 15n_{Al6}} = 6A_{Al4}(\theta) + 10A_{Al5}(\theta) + 15A_{Al6}(\theta) \quad (7) \text{ với:}$$

$$A = \frac{n_{Al4} + n_{Al5} + n_{Al6}}{6n_{Al4} + 10n_{Al5} + 15n_{Al6}}; g_{Al4}(\theta) = \frac{m_{Al4}(\theta)}{6n_{Al4}}; g_{Al5}(\theta) = \frac{m_{Al5}(\theta)}{10n_{Al4}}; g_{Al6}(\theta) = \frac{m_{Al6}(\theta)}{15n_{Al6}}.$$



Hình 10. Các hàm phân bố góc Al-O-Al riêng phần $g_{Oy}(\theta)$ cho các liên kết OAl_y .

Hình 10 biểu diễn PBGLK của O-Al-O thu được từ mô phỏng và tính bằng phương trình (7). Kết quả tính toán phù hợp rất tốt với mô phỏng. Bằng phương pháp tương tự, PBGLK của Al-O-Al được viết như sau:

$$g_{O-Al-O}(\theta) = \frac{m_{O2}(\theta) + m_{O3}(\theta) + m_{O4}(\theta)}{n_{O2} + 3n_{O3} + 6n_{O4}} = B_{O2}g_{O2}(\theta) + 3B_{O3}g_{O3}(\theta) + 6B_{O4}g_{O4}(\theta) \quad (8) \text{ với:}$$

$$B = \frac{n_{O2} + n_{O3} + n_{O4}}{n_{O2} + 3n_{O3} + 6n_{O4}}; g_{O2}(\theta) = \frac{m_{O2}(\theta)}{n_{O2}}; g_{O3}(\theta) = \frac{m_{O3}(\theta)}{n_{O3}}; g_{O4}(\theta) = \frac{m_{O4}(\theta)}{n_{O4}}$$

Hình 11 biểu diễn PBGLK của Al-O-Al cho sáu mô hình mô phỏng và tính bằng phương trình (8). Kết quả thu được từ mô phỏng và bằng tính toán phù hợp rất tốt với nhau.

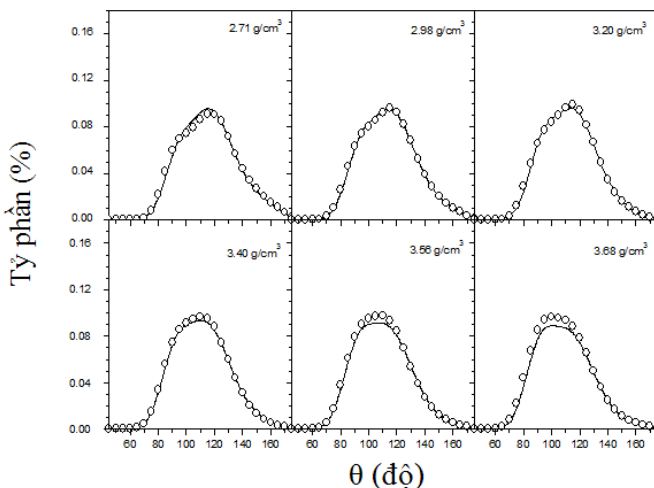
kết quả tính toán bằng mô phỏng và tính toán từ thực nghiệm khác [10].

3.3.2. Phân bố góc liên kết

Số góc tổng cộng trong hệ $a-Al_2O_3$ được xác định bởi:

$$n_{Al} = 6n_{Al4} + 10n_{Al5} + 15n_{Al6} \quad (6)$$

PBGLK tổng cộng O-Al-O được xác định bởi công thức:



Hình 11. Phân bố góc liên kết tổng cộng Al-O-Al tính từ phương trình (7) (đường nét liền) và bằng mô phỏng.

4. Kết luận

Mối tương quan giữa PBGLK và tỷ phần của các đơn vị cấu trúc đã được xây dựng trong vật liệu SiO_2 ở trạng thái lỏng, vật liệu SiO_2 thủy tinh, Al_2O_3 lỏng và VDH sử dụng ba thể tương tác BKS, BM và MS. Việc tìm ra mối

tương quan này có ý nghĩa vô cùng quan trọng vì nó đã cung cấp cho thực nghiệm phương pháp xác định số lượng đơn vị cấu trúc cơ bản trong các vật liệu có dạng cấu trúc mạng khi đo được PBGLK từ thực nghiệm nhiễu xạ tia X, nhiễu xạ neutron và ngược lại.

CORRELATION BETWEEN ANGLE DISTRIBUTION AND RATIO OF STRUCTURE UNITS ON GLASS SiO_2 , LIQUID Al_2O_3 AND AMORPHOUS MATERIALS

Hoang Van Hue, Tran Kim Cuong

Ho Chi Minh City University of Food Industry

ABSTRACT

The article has constructed and give expression correlation between the distribution of bond angle in the unit structure AO_x and OA_y with rate of them in the material. The correctness of correlation was then tested in a systematic way the different states on SiO_2 and Al_2O_3 material in the liquid, glass and amorphous solid states. The dependence of the microstructure features such as radial distribution functions, coordination number distributions, bond angle distributions, the proportion of structural units on the pressure and nature of the changes in the density of materials are analyzed in detail. Results kinetics of SiO_2 and Al_2O_3 liquid materials were also analyzed to provide fuller information structure and dynamical behavior of this material group.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Geissberger. J. Non-Cryst. Solids 54, pp. 121–137.
- [2] J. App. Cryst. 2, pp. 164–172; Metall. Trans. B 8, pp. 563–568.
- [3] J. Non-Cryst. Solids 68 (2–3), pp.333–349.
- [4] J. Non-Cryst. Solids 319 (1–2), pp. 31–43.
- [5] J. Non-Cryst. Solids 355, pp. 1215–1220.
- [6] J. Phys. Condens. Matter 20, pp. 244118; Metall. Trans. B 8, pp. 563–568.
- [7] Mozzi và Warren , J. App. Cryst. 2, pp. 164–172.
- [8] Philosophical Magazine B-Physics of Condensed Matter Statistical Mechanics Electronic Optical and Magnetic Properties 51 (4), L39–L42.
- [9] Physica B 234-236 405-406
- [10] Phys. Rev. B, Vol. 65, pp. 104202; Phys. Rev. B 72, pp. 054209, J. Phys.: Condens. Matter 23, pp. 495401; Phys. Rev. Lett. 103, pp. 095501.
- [11] Phys. Rev B 71, pp. 024208, Phys. Rev B. 76, pp. 104205.
- [12] Phys. Rev. A 42, pp. 2081, J. Phys.: Condens. Matter 20, pp. 244118.
- [13] Phys. Rev. Lett. 69.
- [14] Phys. Rev. Lett. Vol 78.
- [15] Phys. Rev. B 69, pp. 224204.
- [16] Phys. Rev. B 58, pp. 2369–2371; Phys. Rev. B 72, pp. 054209.
- [17] Phys. Rev. E, Vol 61; J. Non-Cryst. Solids 293-295, pp. 453–457; Physica B 234-236, pp. 405–406.
- [18] W. Zachariasen, J. Am. Chem. Soc. 54, pp. 3841–3851.