

**ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM**

BÁO CÁO TỔNG KẾT

ĐỀ TÀI KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ CẤP ĐẠI HỌC

**NGHIÊN CỨU VI CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT
NHIỆT ĐỘNG TRÊN CÁC HẠT NANO KIM LOẠI
BẰNG PHƯƠNG PHÁP MÔ PHỎNG**

Mã số: ĐH2017-TN04-06

Chủ nhiệm đề tài: ThS. Giáp Thị Thùy Trang

Thái Nguyên, tháng 06 năm 2019

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

BÁO CÁO TỔNG KẾT
ĐỀ TÀI KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ CẤP ĐẠI HỌC

NGHIÊN CỨU VI CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT
NHIỆT ĐỘNG TRÊN CÁC HẠT NANO KIM LOẠI
BẰNG PHƯƠNG PHÁP MÔ PHỎNG

Mã số: ĐH2017-TN04-06

Xác nhận của tổ chức chủ trì

(ký, họ tên, đóng dấu)

Chủ nhiệm đề tài

(ký, họ tên)

Thái Nguyên, tháng 06 năm 2019

DANH SÁCH NHỮNG THÀNH VIÊN THAM GIA NGHIÊN CỨU ĐỀ TÀI

TT	Họ và tên	Đơn vị công tác	Nội dung nghiên cứu cụ thể được giao
1	ThS. NCS Giáp Thị Thùy Trang	Khoa Vật lý, Trường Đại học Sư phạm - ĐHTN	Chủ nhiệm đề tài: Nghiên cứu cơ sở lý thuyết, xử lý và phân tích số liệu, viết báo khoa học và viết báo cáo kết quả nghiên cứu của đề tài.
2	TS. Phạm Hữu Kiên	Khoa Vật lý, Trường Đại học Sư phạm - ĐHTN	Cộng tác viên: Xây dựng các chương trình tính toán trên ngôn ngữ C++. Tham gia viết báo khoa học.
3	TS. Nguyễn Thị Minh Thủy	Khoa Vật lý, Trường Đại học Sư phạm - ĐHTN	Cộng tác viên: Tham gia phân tích số liệu và viết báo khoa học.
4	ThS. Khúc Hùng Việt	Khoa Vật lý, Trường Đại học Sư phạm - ĐHTN	Cài đặt máy tính, chạy thử các chương trình tính toán động lực học phân tử (ĐLHPT), Monte-Carlo.

ĐƠN VỊ PHỐI HỢP CHÍNH

Tên đơn vị	Nội dung phối hợp nghiên cứu	Họ và tên người đại diện đơn vị
Bộ môn Vật lý và Tin học, Trường ĐHBK Hà Nội.	- Hỗ trợ nghiên cứu xây dựng cơ sở lý thuyết và các chương trình mô phỏng. - Góp ý và chỉnh sửa các chương trình mô phỏng viết trên ngôn ngữ lập trình C++.	PGS.TSKH. Phạm Khắc Hùng PGS.TS. Nguyễn Văn Hồng
Trung tâm tính toán hiệu năng cao, Khoa Vật lý, Trường ĐHSP Hà Nội I	Chạy thực hành các chương trình mô phỏng trên hệ thống tính toán hiệu năng cao của Trung tâm.	ThS.NCS. Nguyễn Trọng Dũng

MỤC LỤC

Danh sách những thành viên tham gia nghiên cứu đề tài	i
Danh mục các ký hiệu và chữ viết tắt	iv
Danh mục các ký hiệu và chữ viết tắt	iv
Danh mục các hình vẽ, đồ thị.....	v
Danh mục các bảng biểu	viii
MỞ ĐẦU	1
Chương 1. TỔNG QUAN	5
1.1 Phương pháp mô phỏng ĐLHPT và thống kê hồi phục	5
1.1.1 Phương pháp động lực học phân tử (ĐLHPT).....	6
1.1.2 Phương pháp thống kê hồi phục (TKHP).....	8
1.2 Lý thuyết chuyển pha.....	9
1.2.1 Nhiệt động học chuyển pha	9
1.2.2 Động học chuyển pha	11
1.3 Lý thuyết tinh thể hóa.....	12
1.3.1 Nhiệt động học về sự tinh thể hóa	12
1.3.2 Động học về tinh thể hóa.....	19
1.4 Đặc điểm cấu trúc và tính chất của các hạt nano kim loại.....	26
1.4.1 Các tính chất cơ bản của hạt nano.....	26
1.4.2 Ứng dụng của hạt nano	27
1.4.3 Cấu trúc và tính chất nhiệt động của các hạt nano kim loại và hợp kim..	28
Chương 2. PHƯƠNG PHÁP TÍNH TOÁN	31
2.1 Xây dựng mô hình động lực học phân tử	31
2.1.1 Thế tương tác.....	31
2.1.2 Kích thước của mô hình	34
2.1.3 Điều kiện biên tuần hoàn.....	34
2.1.4 Các thông số của mô hình	35
2.2 Xây dựng mô hình động lực học phân tử của hạt nano Fe	36
2.3 Xây dựng mô hình động lực học phân tử của hạt nano FeB	40
2.4 Phân tích các đặc trưng vi cấu trúc, tính chất của vật liệu	42

2.4.1. Hàm phân bố xuyên tâm.....	42
2.4.2 Số phối trí.....	45
2.4.3 Kỹ thuật trực quan hóa các đặc trưng cấu trúc.....	45
Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	48
3.1 Vi cấu trúc và tính chất nhiệt động của hạt nano Fe.....	48
3.2 Vi cấu trúc và tính chất nhiệt động của hạt nano Fe_xB_{100-x}	53
3.2.1 Cơ chế tinh thể hóa và vai trò của nguyên tử Bo trong quá trình tinh thể hóa hạt nano Fe_xB_{100-x}	53
3.2.2 Cấu trúc địa phương của hạt nano $Fe_{90}B_{10}$ và $Fe_{95}B_5$	62
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ	65
TÀI LIỆU THAM KHẢO	67

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT

TKHP	Thống kê hồi phục
ĐLHPT	Động lực học phân tử
HPBXT	Hàm phân bố xuyên tâm
Nguyên tử Cr	Nguyên tử tinh thể
Nguyên tử CC	Nguyên tử tinh thể ở trong vùng có cấu trúc tinh thể
Nguyên tử CB	Nguyên tử tinh thể ở vùng biên giữa pha tinh thể và pha VĐH
Nguyên tử CV	Nguyên tử tinh thể không ở vùng biên giữa pha tinh thể và pha VĐH
Nguyên tử Am	Nguyên tử vô định hình
Nguyên tử AB	Nguyên tử vô định hình ở vùng biên giữa pha tinh thể và pha VĐH
Nguyên tử AV	Nguyên tử vô định hình không ở vùng biên giữa pha tinh thể và pha VĐH
SPT	Số phối trí
VĐH	Vô định hình
NP	Hạt nano
MEPA	Thế năng trung bình của 1 nguyên tử

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ

Trang

Hình 1.1.	<i>Sự thay đổi năng lượng tự do theo nhiệt độ của hai pha α và β</i>	10
Hình 1.2.	<i>Sự phụ thuộc tỉ phần vật chất chuyển pha theo thời gian ở các nhiệt độ khác nhau (a) và biểu đồ động học chuyển pha (b)</i>	12
Hình 1.3.	<i>Sự thay đổi năng lượng tự do của mầm đồng nhất theo kích thước (a) và phụ thuộc vào nhiệt độ (b)</i>	16
Hình 1.4	<i>Sự hình thành mầm tinh thể không đồng nhất</i>	17
Hình 1.5	<i>Sự biến đổi năng lượng tự do phụ thuộc vào kích thước của đám</i>	19
Hình 1.6	<i>Sự biến đổi năng lượng của nguyên tử trong quá trình chuyển pha</i>	20
Hình 1.7	<i>Sự tạo mầm của đám nguyên tử có kích thước tới hạn</i>	21
Hình 1.8	<i>Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của tốc độ tạo mầm (a) và tốc độ phát triển mầm (b)</i>	23
Hình 1.9	<i>Cơ chế phát triển tinh thể theo lớp</i>	24
Hình 1.10	<i>Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của tốc độ chuyển pha (a); và của thời gian chuyển pha (b)</i>	24
Hình 1.11	<i>Sự phụ thuộc vào nhiệt độ và thời gian của tỉ phần chuyển pha</i>	25
Hình 2.1.	<i>Đồ thị biểu diễn thế tương tác giữa các nguyên tử</i>	34
Hình 2.2	<i>Hình ảnh mô tả vật liệu có điều kiện biên tuần hoàn</i>	35
Hình 2.3	<i>Mô hình hạt nano Fe</i>	38
Hình 2.4	<i>Hình vẽ minh họa cách xác định nguyên tử tinh thể trong hạt nano Fe, trong đó: quả cầu màu đỏ biểu diễn nguyên tử có 14 nguyên tử lân cận; quả cầu màu xanh biểu diễn các nguyên tử có 4 lân cận chung; quả cầu màu xám biểu diễn các nguyên tử có 6 lân cận chung.</i>	39
Hình 2.5	<i>Thế Pak-Doyama của các cặp nguyên tử Fe-Fe, Fe-B và B-B phụ thuộc vào khoảng cách giữa các nguyên tử</i>	40

Hình 2.6	Sơ đồ minh họa của hạt nano; ở đây các hình tròn màu đỏ, xanh dương, đen và xám tương ứng biểu diễn cho nguyên tử CV, CB, AB và AV	41
Hình 2.7	Hình 2.7 Minh họa sự xác định HPBXT đối với hạt nano (A); Lõi và bề mặt hạt nano (B); Ba vùng trong hạt nano (C).	44
Hình 3.1.	Sự phụ thuộc của số lượng nguyên tử Cr vào bước ủ đối với mẫu 900	48
Hình 3.2.	Các HPBXT được xác định trong giai đoạn đầu tiên (1) và trong giai đoạn thứ ba (3).	48
Hình 3.3.	A) Số lượng nguyên tử Cr được phát hiện trong 3.10^6 bước ở giai đoạn đầu tiên; B) số lượng nguyên tử Cr được ghi lại trong khoảng thời gian này.	49
Hình 3.4.	Ảnh chụp sự sắp xếp các nguyên tử Cr: A) $N_{Cr} = 188$; B) $N_{Cr} = 568$; C) $N_{Cr} = 1651$; D) $N_{Cr} = 4440$; E) $N_{Cr} = 6162$; F) $N_{Cr} = 8907$	50
Hình 3.5.	MEPA của các loại nguyên tử khác nhau phụ thuộc vào số bước cho các đám tinh thể kích thước khác nhau: A) $N_{Cr} = 15-85$ nguyên tử; B) $N_{Cr} = 600-700$ nguyên tử; C) $N_{Cr} = 4100-4400$ nguyên tử; D) $N_{Cr} = 8900-9100$ nguyên tử.	51
Hình 3.6.	Sự phụ thuộc của MEPA vào số lượng nguyên tử Cr trong đám tinh thể	52
Hình 3.7.	Hình 3.7 Số nguyên tử tinh thể N_{Cr} phụ thuộc vào thời gian đối với mẫu $Fe_{95}B_5$ được ủ ở 900 K	53
Hình 3.8.	HPBXT của mẫu $Fe_{95}B_5$, nhiệt độ 900 K ở giai đoạn thứ 3 là đường (1) và ở giai đoạn 1 là đường (2)	54
Hình 3.9.	Ảnh phân bố không gian của các nguyên tử tinh thể ở lõi được xác định trong sáu khoảng thời gian.	55

Hình 3.10.	Minh họa hạt nano: A) Hai phần của hạt nano: lõi là một hình cầu có bán kính 20\AA ; bề mặt là một lớp cầu có độ dày 8\AA ; B, C, D) Sự tiến hóa theo thời gian của cụm tinh thể; E) Cụm tinh thể và lớp vỏ của nó (vùng biên)	56
Hình 3.11.	Ảnh chụp về sự phân bố của các CB-atoms, CV-atoms trong giai đoạn thứ hai tại ba thời điểm $t_1(A)$, $t_2(B)$, $t_3(C)$	57
Hình 3.12.	Ảnh chụp các nguyên tử Am trong lõi (bên trái) và vỏ (bên phải) hạt nano $Fe_{95}B_5$ thu được ở thời điểm cuối giai đoạn thứ ba.	58
Hình 3.13.	Năng lượng E_{Cr} , E_{Am} , E_{CB} và E_{AB} phụ thuộc vào thời gian	60
Hình 3.14.	HPBXT cho hai mẫu $Fe_{90}B_{10}$ được ủ ở $900K$: 1) nguyên tử B phân bố đồng đều trong không gian hạt nano; 2) Nguyên tử B phân bố chủ yếu ở bề mặt hạt nano	61
Hình 3.15.	Ảnh chụp sắp xếp nguyên tử ở bề mặt (A) và lõi (B) cho mẫu $Fe_{95}B_5$ vô định hình; trên bề mặt (C) và lõi (D) cho mẫu $Fe_{90}B_{10}$ vô định hình. Quả cầu màu xanh và đỏ tương ứng là nguyên tử Bo và sắt.	63
Hình 3.16.	Ảnh chụp sắp xếp nguyên tử cho mẫu $Fe_{95}B_5$ tinh thể: A) các nguyên tử Am trong lõi; B) Nguyên tử Am ở bề mặt; C) Nguyên tử Cr; và đối với mẫu $Fe_{90}B_{10}$ tinh thể: D) Các nguyên tử Am trên bề mặt; E) Các nguyên tử Am trong lõi; F) Nguyên tử Cr. Hình cầu màu xanh và màu đỏ tương ứng là các nguyên tử Bo và sắt.	64

DANH MỤC CÁC BẢNG BIỂU

Trang

<i>Bảng 2.1.</i>	<i>Bảng 2.1. Các hệ số của thế tương tác cặp Pak-Doyama đối với hệ hạt nano Fe</i>	37
<i>Bảng 2.2</i>	<i>Bảng 2.2. Hệ số của thế tương tác cặp nguyên tử Pak-Doyama đối với hệ hạt nano Fe-B</i>	40
<i>Bảng 3.1.</i>	<i>Số bước $\langle t_{CV} \rangle$ và số n_{CV} nhận được trong 6 khoảng thời gian.</i>	54
<i>Bảng 3.2</i>	<i>Bảng 3.2 Các đặc điểm của bốn mẫu hạt nano; $\rho_{core/surface}$ tương ứng là mật độ số nguyên tử ở lõi và bề mặt; Z_{Fe-Fe}, Z_{Fe-B} tương ứng là số phối trí trung bình của cặp Fe-Fe và Fe-B.</i>	62

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

THÔNG TIN KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU

1. Thông tin chung:

- Tên đề tài: **Nghiên cứu vi cấu trúc và tính chất nhiệt động trên các hạt nano kim loại bằng phương pháp mô phỏng**
- Mã số: ĐH2017-TN04-06
- Chủ nhiệm đề tài: ThS. Giáp Thị Thùy Trang
- Tổ chức chủ trì: Trường Đại học Sư phạm – Đại học Thái Nguyên
- Thời gian thực hiện: 24 tháng (Từ tháng 1 năm 2017 đến tháng 12 năm 2018)

2. Mục tiêu

- Xây dựng và phân tích được cấu trúc các hạt nano kim loại Fe và Fe_xB_{100-x} thông qua việc phân tích hàm phân bố xuyên tâm (HPBXT), phân bố số phối trí (SPT), sử dụng trực quan hóa 3 chiều và khảo sát số lượng các loại đơn vị cấu trúc và mầm nano tinh thể.
- Cố gắng đưa ra được cơ sở lý thuyết để có thể giải thích thỏa đáng về vi cấu trúc, và một số tính chất nhiệt động trên các hạt nano kim loại.

3. Tính mới và sáng tạo:

- Nghiên cứu đã chỉ ra sự lớn lên của đám tinh thể trong quá trình tinh thể hóa bắt nguồn từ sự sắp xếp lại các nguyên tử trong vùng biên giữa pha vô định hình và pha tinh thể và dẫn đến sự giảm năng lượng của hạt nano.
- Khảo sát với hạt nano Fe_xB_{100-x} nồng độ Bo cao, chúng tôi xét hai mẫu hạt nano $Fe_{90}B_{10}$ ở nhiệt độ 900 K, kết quả mô phỏng chỉ ra sự tinh thể hóa phụ thuộc mạnh vào cách tạo các hạt nano này. Điều này là do nguyên tử Bo đã cản trở quá trình tinh thể hạt nano Fe_xB_{100-x} .

4. Kết quả nghiên cứu:

- Bằng phương pháp mô phỏng động lực học phân tử, chúng tôi đã tạo ra được các hạt nano Fe, Fe-B có dạng hình cầu với thể tương tác cặp Pak - Doyama, lần lượt chứa 10000, 5000 nguyên tử ở các nhiệt độ 300 K và 900 K. Chúng tôi cũng đã khảo sát được những đặc trưng về cấu trúc và tính chất nhiệt động của các hạt nano này.

- Mô phỏng chỉ ra, khi các hạt nano Fe và $Fe_{95}B_5$ VDH (nồng độ B nhỏ) được ủ nhiệt trong một thời gian đủ dài (cỡ khoảng 10^7 bước ĐLHPT) ở nhiệt độ 900 K, thì chúng tinh thể hóa thành cấu trúc tinh thể bcc. Cơ chế tinh thể hóa trong hạt nano diễn ra như sau: (i) Ở giai đoạn đầu các đám tinh thể nhỏ hình thành, phân bố đều khắp trong hạt nano và nhanh chóng bị biến mất; (ii) Sau thời gian ủ đủ dài, các đám tinh thể ổn định đã được tạo ra trong lõi của hạt nano, các đám này phát triển nhanh theo mọi hướng bao phủ lõi và sau đó lan ra gần bề mặt hạt nano. (iii) Khi quá trình tinh thể hoàn thành, hạt nano tinh thể bao gồm: phần lõi là tinh thể Fe bcc và phần vỏ có cấu trúc xốp vô định hình.

- Phân tích thế năng trên một nguyên tử của các loại nguyên tử khác nhau với trường hợp đám tinh thể ổn định, chúng tôi thấy rằng, thế năng này giảm dần theo thứ tự sau: Nguyên tử AB \rightarrow Nguyên tử CB \rightarrow Nguyên tử CC. Nghĩa là, sự lớn lên của đám tinh thể bắt nguồn từ sự sắp xếp lại các nguyên tử trong vùng biên giữa pha vô định hình và pha tinh thể và dẫn đến sự giảm năng lượng của hạt nano.

- Khảo sát với hạt nano Fe_xB_{100-x} nồng độ Bo cao, chúng tôi xét hai mẫu hạt nano $Fe_{90}B_{10}$ ở nhiệt độ 900 K, kết quả mô phỏng chỉ ra sự tinh thể hóa phụ thuộc mạnh vào cách tạo các hạt nano này. Điều này là do nguyên tử Bo đã cản trở quá trình tinh thể hạt nano Fe_xB_{100-x} .

5. Sản phẩm:

5.1. Sản phẩm khoa học

1) Kien Pham Huu, Trang Giap Thi Thuy, and Hung Pham Khac (2017), “The study of separation of crystal Fe and morphology for FeB nanoparticle: Molecular dynamics simulation”, *AIP Advances* 7, 045301.

2) G T T Trang, P H Kien, P K Hung (2017), “Study of crystallization mechanisms of Fe nanoparticle”, *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series* 865, 012003.

3) Giáp Thị Thùy Trang, Phonesavath C., Khúc Hùng Việt và Phạm Hữu Kiên (2017), “Mô phỏng sự biến đổi cấu trúc trong hạt nano sắt theo nhiệt độ”, *Tạp chí Khoa học & công nghệ, Đại học Thái Nguyên* 172 (12/1) tr. 31-35.

5.2. Sản phẩm đào tạo

Hướng dẫn 02 đề tài NCKH SV đã được đánh giá xuất sắc.

1) Doãn Thị Thu Trang (2017), *Tìm hiểu phương pháp tạo hạt nano tinh thể Fe bcc từ hợp kim FeB bằng phương pháp mô phỏng*, Đề tài NCKH sinh viên, Trường Đại học sư phạm – Đại học Thái Nguyên.

2) Nguyễn Thị Linh (2018), *Nghiên cứu cấu trúc và quá trình chuyển pha của Nickel bằng phương pháp mô phỏng*, Đề tài NCKH sinh viên, Trường Đại học sư phạm – Đại học Thái Nguyên.

3) Đề tài là một phần luận án của Nghiên cứu sinh Giáp Thị Thùy Trang (đang thực hiện), *Mô phỏng cấu trúc và quá trình chuyển pha của các vật liệu vô định hình*, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội.

5.3. Sản phẩm ứng dụng

Mẫu các hạt nano kim loại và hợp kim Fe, Al, Ni và FeB

1) Mẫu các hạt nano Fe

2) Mẫu các hạt nano Al

3) Mẫu các hạt nano Ni

4) Mẫu các hạt nano FeB

6. Phương thức chuyển giao, địa chỉ ứng dụng, tác động và lợi ích mang lại của kết quả nghiên cứu:

- Phương thức chuyển giao: Trực tiếp hoặc qua thư điện tử

- Địa chỉ ứng dụng: Trường Đại học Sư phạm – Đại học Thái Nguyên

- Tác động và lợi ích mang lại của kết quả nghiên cứu: Đối với lĩnh vực giáo dục và đào tạo

- Kết quả đề tài cung cấp những thông tin và hiểu biết cần thiết về vi cấu trúc, tính chất nhiệt động trong các hạt nano kim loại.
- Đề tài sẽ cho thấy khả năng ứng dụng của hạt nano trong ứng dụng công nghệ và y học.
- Báo cáo đề tài là tài liệu tham khảo cho học viên cao học ngành vật lý.

Đối với lĩnh vực khoa học và công nghệ có liên quan

- Mô phỏng có thể cung cấp các số liệu và thông tin dự đoán trước về cấu trúc và các tính chất của hạt nano kim loại cho nhà nghiên cứu thực nghiệm và lý thuyết.
- Kết quả mô phỏng cung cấp số liệu cần thiết về cấu trúc và các cơ chế vật lý xảy ra trong hạt nano kim loại để các nhà nghiên cứu ứng dụng và công nghệ đối chiếu.

Đối với phát triển kinh tế - xã hội

- Kết quả của đề tài góp phần đáng kể thúc đẩy sự đam mê tham gia nghiên cứu và khám phá khoa học của học viên cao học và sinh viên.

Đối với tổ chức chủ trì và các cơ sở ứng dụng kết quả nghiên cứu

- Kết quả của đề tài góp phần phát triển khoa học và công nghệ của Nhà trường. Đề tài cũng là một tài liệu tham khảo bổ ích đối với học viên cao học, sinh viên nghiên cứu khoa học và góp phần đáng kể trong định hướng đổi mới giáo dục trong lĩnh vực mô phỏng.

Ngày tháng năm 2019

Tổ chức chủ trì

(ký, họ và tên, đóng dấu)

Chủ nhiệm đề tài

(ký, họ và tên)

INFORMATION ON RESEARCH RESULTS

1. General information:

Project title: **Study on microstructure and thermodynamic properties of metal nanoparticles by simulation method.**

Code number: ĐH2017-TN04-06

Coordinator: MSc. Giap Thi Thuy Trang

Tel.: 0280 3856 893; Mobi: 0919.973.117

E-mai: giapthuytrang@dhsptn.edu.vn

Implementing Institution: Thainguyen University of Education

2. Objective(s):

- Constructing and analyzing the structure of Fe and FeB nanoparticles through the analysis of radial distribution function, coordination number distribution, using visualization and survey the number of nanocrystalline structure and nucleus units.

- Give a theoretical basis to be able to explain satisfactorily about microstructures, and some thermodynamic properties on metal nanoparticles.

3. Creativeness and innovativeness:

- The study has shown that the growth of crystalline clusters in the crystallization process originates from the rearrangement of atoms in the boundary region between the amorphous phase and the crystalline phase and leads to the reduction of particle energy. nano.

- Survey with high concentration of $\text{Fe}_x\text{B}_{100-x}$ nanoparticles, we consider two samples of $\text{Fe}_{90}\text{B}_{10}$ nanoparticles at 900 K temperature, the simulation results show that the crystallization depends strongly on how to create these nanoparticles. This is because Bo atoms interfere with the $\text{Fe}_x\text{B}_{100-x}$ nanoparticle crystal process.

4. Research results:

- By molecular dynamics simulation method, we have created Fe, Fe-B nanoparticles with spherical shape with the Pak-Doyama pair potential, which in turn contain 10000, 5000 atoms in the heat 300 K and 900 K. We also investigated the structural and thermodynamic properties of these nanoparticles.
- Simulation shows that when Fe and Fe₉₅B₅ GDH nanoparticles (small B concentration) are annealed for a long enough time (about 10⁷ steps of DLHPT) at 900 K, they crystallize into structure. bcc crystal. The crystallization mechanism in nanoparticles takes place as follows: (i) In the early stages small crystals of crystals formed, evenly distributed throughout the nanoparticles and quickly disappeared; (ii) After a long enough incubation period, stable crystalline clusters were created in the core of the nanoparticle, which grew rapidly in all directions covering the core and then spread to the surface of the nanoparticle. (iii) When the crystal is completed, crystal nanoparticles include: the core part is Fe bcc crystal and the shell has amorphous porous structure.
- Analyzing the potential energy on an atom of different types of atoms with a stable crystal cluster, we find that this potential energy decreases in the following order: AB atom → CB atom → CC atom. That is, the growth of the crystal cluster stems from the rearrangement of atoms in the boundary region between the amorphous phase and the crystal phase and leads to a reduction in the energy of the nanoparticle.
- Survey with high concentration of Fe_xB_{100-x} nanoparticles, we consider two samples of Fe₉₀B₁₀ nanoparticles at 900 K temperature, the simulation results show that the crystallization depends strongly on how to create these nanoparticles. This is because Bo atoms interfere with the Fe_xB_{100-x} nanoparticle crystal process.

5. Products:

5.1. Science products

- 1) Kien Pham Huu, Trang Giap Thi Thuy, and Hung Pham Khac (2017), “The study of separation of crystal Fe and morphology for FeB nanoparticle: Molecular dynamics simulation”, *AIP Advances* 7, 045301.

2) G T T Trang, P H Kien, P K Hung (2017), “Study of crystallization mechanisms of Fe nanoparticle”, *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series* 865, 012003.

3) Giap Thi Thuy Trang, Phonesavath C., Khuc Hung Viet và Pham Huu Kien (2017), “Simulation about structural change in iron nanoparticles depend on temperature”, *Journal of science and technology, Thai Nguyen University* 172 (12/1) tr. 31-35.

5.2. Training results

1) Doan Thi Thu Trang (2017), *Study of creation Fe bcc crystalline nanoparticles from FeB alloy by simulation method*, Student scientific research topic, Thai Nguyen university of education.

2) Nguyen Thi Linh (2018), *Study the structure and phase transition of Nickel by simulation method*, Student scientific research topic, Thai Nguyen university of education .

3) The Project is part of doctoral thesis which be long to Ph.D Giap Thi Thuy Trang (Processing), *Molecular dynamics simulation of microstructure and phase transition of amorphous materials*, Hanoi University of science and technology.

5.3. Applied products

Models of Fe, Ni, Al, FeB nanoparticles

1) Model of Fe nanoparticles

2) Models of Al nanoparticles

3) Model of Ni nanoparticles

4) Model of FeB nanoparticles

6. Transfer alternatives, application institutions, impacts and benefits of research results:

- Transfer alternatives: Directly or via email

- Application address: University of Education - Thai Nguyen University

- Impacts and benefits of research results:

For education and training

- The results of the research provide necessary information and understanding about microstructure, thermodynamic properties in metal nanoparticles.
- The topic will show the applicability of nanoparticles in the application of technology and medicine.
- Report of the topic is a reference for graduate students in physics.

For related fields of science and technology

- Simulation can provide predictable data and information about the structure and properties of metal nanoparticles to experimental and theoretical researchers.
- Simulation results provide necessary data on the structure and physical mechanisms that occur in metal nanoparticles for researchers to apply and contrast technology.

For socio-economic development

- The results of the project significantly contribute to the passion for participation in research and scientific discovery of graduate students and students.

For host organizations and research application establishments

- The results of the project contribute to the development of science and technology of the University. The topic is also a useful reference for graduate students, scientific research students and significantly contributes in the direction of educational innovation in the field of simulation.

MỞ ĐẦU

1. Lý do chọn đề tài

Ngày nay, vật liệu nano rất có tiềm năng ứng dụng trong cuộc sống của chúng ta. Chẳng hạn như trong lĩnh vực y tế, một nghiên cứu đã cho kết quả khả quan khi sử dụng các hạt nano vàng để chống lại nhiều loại ung thư. Không dừng lại ở đó, các nhà khoa học còn nghiên cứu một dự án nanorobot vô cùng đặc biệt, với những robot có kích thước siêu nhỏ, có thể đi vào bên trong cơ thể con người để đưa thuốc điều trị đến những bộ phận cần thiết làm tăng hiệu quả điều trị, ngay cả những căn bệnh ung thư khó chữa nhất như ung thư não, các bác sĩ có thể dễ dàng điều trị mà không cần mở hộp sọ của bệnh nhân hay bất kỳ phương pháp hóa trị độc hại; Trong lĩnh vực điện tử, những bộ vi xử lý được làm từ vật liệu nano khá phổ biến trên thị trường, một số sản phẩm như chuột, bàn phím cũng được phủ một lớp nano kháng khuẩn. Pin nano trong tương lai sẽ có cấu tạo theo kiểu ống nanowhiskers, cấu trúc ống này sẽ khiến các cực của pin có diện tích bề mặt lớn hơn rất nhiều lần, giúp nó lưu trữ được nhiều điện năng hơn khi mà kích thước của viên pin sẽ ngày càng được thu hẹp lại... Trong lĩnh vực may mặc, một ý tưởng vô cùng đặc biệt với loại quần áo có khả năng diệt vi khuẩn gây mùi hôi khó chịu trong quần áo đã trở thành hiện thực với việc áp dụng các hạt nano bạc. Ứng dụng hữu ích này đã được áp dụng trên một số mẫu quần áo thể thao. Không chỉ dừng lại ở công dụng khử mùi, công nghệ nano có thể biến chiếc áo đang mặc thành một trạm phát điện di động; sử dụng các nguồn năng lượng gió, năng lượng mặt trời và với công nghệ nano có thể sạc điện cho chiếc smartphone mọi lúc mọi nơi.

Sở dĩ vật liệu nano có nhiều đặc tính thú vị để ứng dụng là do kích thước của chúng rất nhỏ bé, có thể so sánh với các kích thước tới hạn của nhiều tính chất hóa lý trong vật liệu. Ví dụ như hiệu ứng đường hầm (điện tử có thể tức thời chuyển động xuyên qua một lớp cách điện), do đó các vật liệu điện tử xây dựng ở kích cỡ nano không những có thể được đóng gói dày đặc hơn trên một chip mà còn có thể hoạt động nhanh hơn, với ít electron hơn và mất ít năng lượng hơn những transistor thông thường; Sự thay đổi của những tính chất như tính chất điện và tính chất quang phi tuyến (non-linear optical), thí dụ khi ta kích thích một chấm lượng tử, chấm

càng nhỏ thì năng lượng và cường độ phát sáng của nó càng tăng; Những tính chất căn bản của vật chất, chẳng hạn như nhiệt độ nóng chảy của một kim loại, từ tính của một chất rắn và vùng cấm của chất bán dẫn phụ thuộc rất nhiều vào kích thước của tinh thể thành phần, miễn là chúng nằm trong giới hạn của kích thước nanomet. Mỗi quan hệ này mở đường cho sự sáng tạo ra những thế hệ vật chất với những tính chất mong muốn, không chỉ bởi thay đổi thành phần hóa học của vật liệu mà còn bởi sự điều chỉnh kích thước và hình dạng.

Như vậy, vật liệu kích thước nano mét mang nhiều tính chất dị thường so với vật liệu khối và chúng đã có rất nhiều ứng dụng quan trọng trong khoa học công nghệ, kỹ thuật và y học. Vì vậy, tìm hiểu thông tin về vi cấu trúc cũng như các quá trình biến đổi bên trong hạt nano là rất quan trọng và cần thiết. Chính vì vậy mà hướng nghiên cứu về đặc tính cấu trúc và các tính chất dị thường của hạt nano đã và đang thu hút được sự quan tâm nghiên cứu mạnh mẽ của các nhà khoa học trong và ngoài nước. Tìm hiểu thông tin về cấu trúc của các hạt nano chỉ có thể được nghiên cứu bằng phương pháp mô phỏng vì rất khó để có thể theo dõi trực tiếp chuyển động của nguyên tử bằng thực nghiệm. Mô phỏng là phương pháp nghiên cứu, khảo sát các hiện tượng vật lý xảy ra trong vật liệu bằng các kỹ thuật sử dụng máy tính, cụ thể là sử dụng chương trình máy tính để mô tả một quá trình hoặc một tập hợp các trạng thái vi mô của hệ vật lý theo một mô hình cho trước. Phương pháp này không chỉ kiểm chứng được các lý thuyết mà còn giúp tiên đoán các kết quả thực nghiệm một cách nhanh chóng, dự báo được những vật liệu mới và những tính chất của chúng... Trong nghiên cứu, mô phỏng có thể tìm hiểu các cơ chế vi mô của các hiện tượng, khảo sát sự biến đổi của hệ ở mức nguyên tử, theo dõi được diễn biến của hiện tượng ở những thời điểm mong muốn. Trong công nghệ vật liệu, phương pháp mô phỏng có thể tạo ra được những vật liệu mới theo yêu cầu sử dụng. Mô phỏng sẽ là công cụ hữu hiệu để quan sát, dự đoán các quá trình biến đổi cấu trúc.

Nhóm các vật liệu nano Fe và các hợp kim của chúng được quan tâm bởi rất nhiều lý do. Đây là vật liệu từ tính thông dụng nhất, có thể được sử dụng trong các lõi biến áp điện và các phương tiện lưu giữ từ tính cũng như chất xúc tác. Trong vài năm gần đây nhiều công trình đã nghiên cứu về vật liệu này nhưng chúng tôi chỉ tìm

thấy một vài công trình nghiên cứu về cấu trúc và tính chất nhiệt động trên các hạt nano Fe, FeB bằng phương pháp thực nghiệm, mô phỏng. Cho đến nay vẫn chưa có một mô hình vật lý thống nhất nào được đưa ra mà có thể giải thích thỏa đáng vì cấu trúc cũng như các tính chất nhiệt động trên các hạt nano này. Sự kết tinh cũng như cấu trúc vi mô của hạt nano còn nhiều vấn đề đang bỏ ngỏ và chưa được tìm hiểu một cách đầy đủ. Cụ thể, cơ chế kết tinh ở mức nguyên tử là chưa rõ ràng, vẫn chưa rõ bề mặt tự do ảnh hưởng như thế nào đến sự tạo mầm và sự phát triển tinh thể, tính chất đa thù hình của các hạt nano...Làm rõ chi tiết cấu trúc địa phương của hạt nano là quan trọng, bởi vì nó liên quan đến một số đặc tính cụ thể được tìm thấy cho các vật liệu này. Do đó chúng tôi đưa ra ý tưởng thực hiện nghiên cứu cấu trúc và tính chất nhiệt động của các hạt nano Fe, FeB bằng phương pháp mô phỏng động lực học phân tử thông qua việc phân tích HPBXT, phân bố SPT và phương pháp trực quan hóa.

2. Mục tiêu đề tài

- Xây dựng và phân tích được cấu trúc các hạt nano kim loại Fe và Fe-B thông qua việc phân tích hàm phân bố xuyên tâm (HPBXT), phân bố số phối trí (SPT), sử dụng trực quan hóa 3 chiều và khảo sát số lượng các loại đơn vị cấu trúc và mầm nano tinh thể.

- Cố gắng đưa ra được cơ sở lý thuyết để có thể giải thích thỏa đáng về vi cấu trúc và một số tính chất nhiệt động trên các hạt nano kim loại.

3. Phương pháp nghiên cứu của đề tài

- Sử dụng các phần mềm mô phỏng thống kê hồi phục, mô phỏng ĐLHPT và một số phương pháp phân tích vi cấu trúc hạt nano.

- Sử dụng phương pháp trực quan hóa 3 chiều dựa trên phần mềm Matlab để quan sát vi cấu trúc và quá trình biến đổi trên hạt nano kim loại ở mức độ nguyên tử.

4. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu của đề tài

- Đối tượng nghiên cứu là các hạt nano kim loại Fe, Fe-B vô định hình

- Phạm vi nghiên cứu là nghiên cứu lý thuyết cơ bản về vi cấu trúc, tính chất và các hiệu ứng vật lý trong hạt nano kim loại trong dải nhiệt độ 200-2500 K; Nghiên cứu vi cấu trúc hạt nano kim loại trên các mẫu mô phỏng theo kích thước của hạt, điều kiện nhiệt độ và áp suất khác nhau;- Đưa ra cơ sở lý thuyết giải thích mối liên hệ giữa tính chất nhiệt động và quá trình hình thành các “pha trung gian” trong hạt nano kim loại.

5. Cấu trúc của đề tài

Ngoài phần mở đầu, kết luận và tài liệu tham khảo, đề tài được chia thành 3 chương: Chương 1 giới thiệu tổng quan về phương pháp mô phỏng, lý thuyết chuyển pha, lý thuyết tinh thể hóa và đặc điểm về cấu trúc, tính chất của các hạt nano kim loại; Chương 2 trình bày phương pháp sử dụng để nghiên cứu đề tài và các kỹ thuật tính toán, phân tích các đặc trưng cấu trúc; Chương 3 trình bày các kết quả và những thảo luận về cấu trúc và tính chất nhiệt động của các hạt nano Fe, FeB.

Chương 1 TỔNG QUAN

Trong chương này, chúng tôi giới thiệu về phương pháp mô phỏng ĐLHPT và thống kê hồi phục. Đồng thời, trình bày tổng quan về lý thuyết chuyển pha, lý thuyết tinh thể hóa. tinh thể hóa và đặc điểm cấu trúc, tính chất của các hạt nano kim loại.

1.1 Phương pháp mô phỏng ĐLHPT và thống kê hồi phục

Mô phỏng vật liệu là phương pháp nghiên cứu, khảo sát các hiện tượng vật lý xảy ra trong vật liệu bằng các kỹ thuật sử dụng máy tính, cụ thể là sử dụng chương trình máy tính để mô tả một quá trình hoặc một tập hợp các trạng thái vi mô của hệ vật lý theo một mô hình (một cách mô tả toán học về một hệ vật lý) cho trước. Thực chất đó là việc xây dựng các mô hình nguyên tử và mô phỏng các tính chất vật lý của mô hình đã xây dựng. Chẳng hạn mô phỏng chuyển động của các phân tử trong hệ khí, lỏng, rắn... dùng các phương trình cơ học cổ điển Newton; mô phỏng các quá trình truyền nhiệt, khuếch tán; mô phỏng biến đổi thời tiết (p.t. Navier-Stokes); mô phỏng các sinh phân tử: protein, ADN... hoặc mô phỏng các hệ sinh thái: food chains, đàn chim bay (self-driven systems). Từ việc mô phỏng có thể kiểm chứng lý thuyết, tiên đoán thực nghiệm, dự báo được những vật liệu mới và những tính chất của chúng, khảo sát được sự chuyển pha... một cách nhanh chóng. Trong nghiên cứu, mô phỏng có thể tìm hiểu các cơ chế vi mô của các hiện tượng, khảo sát sự biến đổi của hệ ở mức nguyên tử, theo dõi được diễn biến của hiện tượng ở những thời điểm cụ thể. Trong công nghệ vật liệu, phương pháp mô phỏng có thể tạo ra được những vật liệu mới theo yêu cầu sử dụng. Vật liệu được xem như một tập hợp gồm nhiều nguyên tử với quy luật vận động riêng. Khi mô phỏng vật liệu ở quy mô nguyên tử, kỹ thuật mô phỏng đòi hỏi phải có máy tính có tốc độ tính toán cao. Do đó phương pháp mô phỏng ra đời và phát triển cùng với sự phát triển của công nghệ máy tính và được khẳng định như một môn khoa học. Tùy theo từng trường hợp cụ thể mà sử dụng các phương pháp mô phỏng khác nhau như: mô phỏng động lực học phân tử, mô phỏng Monte Carlo, mô phỏng nguyên lý ban đầu và thống kê hồi phục... Thống kê hồi phục được coi là trường hợp riêng của mô phỏng động lực học phân tử ở 0K.

1.1.1 Phương pháp động lực học phân tử (DLHPT)

Mô phỏng DLHPT cho phép theo dõi và dự đoán sự biến đổi theo thời gian của hệ các phân tử (nguyên tử) có tương tác [4]. Chuyển động của các nguyên tử trong không gian mô phỏng tuân theo các phương trình chuyển động Newton.

Mô phỏng DLHPT được giới thiệu lần đầu tiên trong nghiên cứu tương tác giữa các quả cầu cứng được thực hiện bởi Alder và Wainwright [2,3]. Tiếp đến, Rahman bắt đầu sử dụng các thế tương tác liên tục trong mô phỏng DLHPT với chất lỏng Ar và nước [31,32]. Sau đó, rất nhiều nghiên cứu cả về thế tương tác cũng như phương pháp mô phỏng DLHPT được phát triển [34,46]. Ngày nay, phương pháp mô phỏng DLHPT đóng vai trò quan trọng trong các nghiên cứu lý thuyết hoá học, sinh học và trong khoa học vật liệu. Mô phỏng DLHPT tạo ra một chuỗi các cấu hình biến đổi theo thời gian. Các cấu hình phụ thuộc vào thời gian này tạo ra quỹ đạo của các nguyên tử từ vị trí ban đầu cho tới khi kết thúc quá trình mô phỏng [33]. Tính chất nhiệt động học vĩ mô có thể thu được bằng cách biến đổi các thông tin chi tiết từ các tập hợp ở mức vi mô dựa trên cơ sở của cơ học thống kê. Tuy nhiên, các tính toán trung bình theo thời gian bằng mô phỏng DLHPT không giống với cách tiếp cận trong cơ học thống kê sử dụng trong mô phỏng MC. Ví dụ, việc đưa ra một giả thiết hợp lý rằng cấu hình cuối cùng của hệ đạt đến trạng thái cân bằng, rõ ràng mật độ xác suất của cấu hình đó lớn hơn mật độ xác suất của các cấu hình khác không ở trạng thái cân bằng. Tuy nhiên, trung bình tập hợp có thể chuyển thành trung bình theo thời gian, trung bình của quỹ đạo. Tiếp theo, chúng ta có thể tính toán các tính chất nhiệt động học vĩ mô của hệ mô phỏng từ trung bình quỹ đạo trong mô phỏng DLHPT. Mặc dù số nguyên tử được sử dụng trong mô phỏng DLHPT và mô phỏng MC từ vài nghìn cho đến vài triệu nguyên tử, nhưng kích thước mô hình mô phỏng này vẫn còn rất nhỏ so với các mẫu khối thực tế. Do đó, tùy vào từng mục đích nghiên cứu mà điều kiện biên tuần hoàn được áp dụng cho các hệ cụ thể [26].

Xét một hệ gồm N nguyên tử được gieo vào khối hình lập phương cạnh L . Tọa độ ban đầu của các nguyên tử có thể lấy ngẫu nhiên nhưng phải thỏa mãn điều kiện không có bất kỳ hai nguyên tử nào quá gần nhau. Dưới tác dụng của lực tương tác,

các nguyên tử sẽ dịch chuyển dần đến vị trí cân bằng. Trạng thái cân bằng của mô hình được xác định bởi nhiệt độ và áp suất. Chuyển động của các nguyên tử trong mô hình tuân theo định luật cơ học cổ điển Newton. Đối với hệ gồm N hạt, phương trình chuyển động của định luật hai Newton có thể viết như sau:

$$m_i a_i^2 = m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (1.1)$$

với, F_i là lực tổng hợp tác dụng lên nguyên tử thứ i từ các nguyên tử còn lại; m_i và a_i lần lượt là khối lượng và gia tốc của nguyên tử thứ i . Lực F_i được xác định theo

công thức:
$$\mathbf{F}_i = - \sum_{j=1}^N \frac{\partial U_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (1.2)$$

trong đó, U_{ij} là thế tương tác giữa nguyên tử thứ i và nguyên tử thứ j và r_{ij} là khoảng cách giữa chúng. Để tính toán tương tác xa, gần đúng Ewald-Hassen đã được sử dụng.

Trong mô phỏng ĐLHPT, có nhiều thuật toán được sử dụng để giải hệ phương trình chuyển động của các nguyên tử theo định luật hai Newton. Trong số các thuật toán được sử dụng hiện nay, thuật toán Verlet được sử dụng rộng rãi hơn do tính đơn giản của nó. Trong thuật toán này, tọa độ của nguyên tử i ở thời điểm $(t + dt)$ được xác định thông qua tọa độ của nó ở hai thời điểm t và $(t - dt)$ bằng biểu thức:

$$\mathbf{r}_i(t + dt) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - dt) + (dt)^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} \quad (1.3)$$

Vận tốc ở thời điểm t được xác định thông qua tọa độ ở thời điểm $(t - dt)$ và $(t + dt)$ theo biểu thức:

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{\mathbf{r}_i(t+dt) - \mathbf{r}_i(t-dt)}{2dt} \quad (1.4)$$

Lực $F_i(t)$ được phân tích theo ba thành phần tương ứng với các phương Ox, Oy và Oz của hệ tọa độ Đề các:

$$\vec{F}_i(t) = \vec{F}_{x_i} + \vec{F}_{y_i} + \vec{F}_{z_i} = \sum_j \vec{F}_{x_{ij}} + \sum_j \vec{F}_{y_{ij}} + \sum_j \vec{F}_{z_{ij}} \quad (1.5)$$

trong đó $\sum_j \overrightarrow{F}_{x_{ij}}$ được xác định như sau:

$$\sum_j \overrightarrow{F}_{x_{ij}} = \overrightarrow{x_0} \cdot \sum \left(-\frac{\partial U(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \right) \cdot \frac{x_i - x_j}{r_{ij}} \quad (1.6)$$

với $\overrightarrow{x_0}$ là vectơ đơn vị của trục Ox. Các thành phần $\overrightarrow{F}_{y_{ij}}, \overrightarrow{F}_{z_{ij}}$ được xác định tương tự như phương trình (1.6). Mặc dù kém chính xác hơn phương pháp nguyên lí ban đầu nhưng phương pháp MD cho phép tính toán với hệ lớn hơn và nghiên cứu cả tính chất tĩnh và động. Trung tâm của phương pháp này là mô tả tương tác của các hạt trong hệ bởi thế tương tác là hàm của các tọa độ các hạt trong hệ.

1.1.2 Phương pháp thống kê hồi phục (TKHP)

Phương pháp thống kê hồi phục thường được sử dụng trong mô phỏng cấu trúc vật liệu vô định hình trong điều kiện các quá trình diễn ra ít phụ thuộc vào nhiệt độ. Về bản chất, phương pháp thống kê hồi phục là phương pháp MD được xét ở nhiệt độ $T = 0 \text{ K}$ [4,43].

Dưới tác dụng của lực tương tác, các nguyên tử sẽ dịch chuyển dần đến vị trí cân bằng mới. Lực \overrightarrow{F}_i tác dụng lên nguyên tử thứ i từ các nguyên tử thứ j còn lại trong mô hình được xác định theo công thức:

$$\overrightarrow{F}_i(t) = \sum_j \left(\frac{\partial \varphi(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \cdot \frac{\overrightarrow{r}_{ij}}{r_{ij}} \right) \quad (1.7)$$

Trong đó, r_{ij} là khoảng cách giữa hai nguyên tử i và j ; $\varphi(r_{ij})$ là thế tương tác giữa các nguyên tử. Lực $\overrightarrow{F}_i(t)$ được phân tích theo 3 thành phần tương ứng với 3 trục x, y, z của hệ tọa độ Đề-các:

$$\overrightarrow{F}_i(t) = \overrightarrow{F}_{x_i} + \overrightarrow{F}_{y_i} + \overrightarrow{F}_{z_i} = \sum_j (\overrightarrow{F}_{x_{ij}} + \overrightarrow{F}_{y_{ij}} + \overrightarrow{F}_{z_{ij}}). \quad (1.8)$$

Ở đây, $\sum_i \overrightarrow{F}_{x_{ij}}$ được xác định bởi:

$$\sum_i \vec{F}_{x_{ij}} = \vec{x}_0 \left(-\frac{\partial \varphi(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \cdot \frac{(x_i - y_j)}{r_{ij}} \right). \quad (1.9)$$

Trong đó, \vec{x}_0 là vectơ đơn vị theo trục x . Các thành phần $\sum_i \vec{F}_{x_{ij}}$, $\sum_i \vec{F}_{z_{ij}}$ được tính tương tự theo biểu thức (9). Sau khi xác định được lực tác dụng $\vec{F}_i(t)$, từng nguyên tử trong mô hình được dịch chuyển đi một khoảng cách dr cho trước theo hướng của lực tác dụng $\vec{F}_i(t)$. Sau mỗi bước dịch chuyển, tọa độ của mỗi nguyên tử được xác định lại theo công thức:

$$x'(i) = x(i) + dr \cdot \frac{F_{x_i}}{F}. \quad (1.10)$$

Trong đó, F và F_{x_i} tương ứng là thành phần lực theo trục x và mô-đun lực tổng hợp. Trong phương pháp TKHP, động năng của hệ bằng không nên tổng thế năng của mô hình đúng bằng năng lượng của hệ:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{ij} \varphi(r_{ij}). \quad (1.11)$$

Quá trình tính toán trên được lặp lại nhiều lần cho tới khi tổng thế năng U của hệ có giá trị ổn định, khi đó hệ đạt trạng thái cân bằng thì dừng lại. Khi năng lượng của hệ đạt tới giá trị và trạng thái ổn định, mô hình sẽ được sử dụng để nghiên cứu các vi cấu trúc và một số tính chất khác.

1.2 Lý thuyết chuyển pha

1.2.1 Nhiệt động học chuyển pha

Pha là tập hợp những phần đồng nhất của vật chất. Ở điều kiện cân bằng, chúng có cùng thành phần, cùng trạng thái và được ngăn cách với các pha khác bởi bề mặt phân chia. Khi nhiệt độ hay áp suất của hệ thay đổi sẽ kéo theo sự tăng năng lượng tự do. Lúc đó hệ có xu hướng biến đổi sang trạng thái cân bằng mới với năng lượng tự do nhỏ hơn tức là có sự chuyển pha. Một số quá trình chuyển pha thường gặp như quá trình chuyển từ thể lỏng sang thể hơi, quá trình đóng băng của nước, quá trình tạo thành các kết cấu vật liệu khác nhau trong luyện kim... Các hiện tượng

này rất quan trọng không chỉ trong tự nhiên mà cả trong các ngành công nghiệp vật liệu. Chuyển pha thường được khởi đầu bằng sự tạo mầm của pha mới. Quá trình này được thực hiện bởi sự khuếch tán của các nguyên tử, phân tử để kết tụ với nhau tạo thành mầm. Các mầm lớn dần theo thời gian và vật liệu chuyển sang pha mới khi quá trình này kết thúc.

Theo quan điểm nhiệt động học chuyển pha, khi hệ vật liệu ở một pha nào đó, năng lượng tự do g của nguyên tử được xác định theo biểu thức sau:

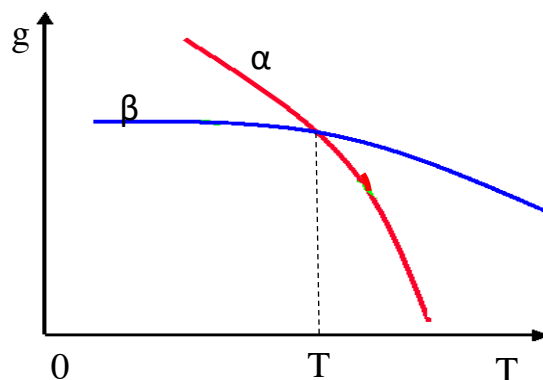
$$g = H - TS \quad (1.12)$$

trong đó H : Enthalpy; S : Entropy.

Quá trình chuyển pha sẽ xảy ra nếu pha mới ổn định hơn tức có năng lượng tự do nhỏ hơn pha ban đầu. Sự phụ thuộc của g vào nhiệt độ được biểu diễn trên hình 1.1. Ở nhiệt độ chuyển pha T_m , năng lượng tự do của hai pha (pha α và β) bằng nhau. Khi $T > T_m$, hệ chỉ tồn tại ở pha α vì có năng lượng tự do nhỏ hơn. Khi $T < T_m$, hệ chỉ tồn tại ở pha β . Nếu α là pha lỏng và β là pha rắn thì T_m là nhiệt độ kết tinh. Như vậy quá trình kết tinh chỉ bắt đầu ở nhiệt độ $T < T_m$ bởi khi đó thỏa mãn điều kiện chuyển pha: $g_\beta < g_\alpha$. Vì vậy, chuyển pha cần độ quá nguội $\Delta T_m = T_m - T$. Khi đó động lực chuyển pha ở nhiệt độ T đã cho là hiệu năng lượng tự do giữa pha α và pha β :

$$\Delta g = g_\alpha - g_\beta = \Delta H - T\Delta S \Rightarrow \Delta g \approx \frac{\Delta H_m \Delta T_m}{T_m} \quad (1.13)$$

$\Delta H_m = H_m - H$ được gọi là độ biến thiên enthalpy.



Hình 1.1. Sự thay đổi năng lượng tự do theo nhiệt độ của hai pha α và β .

Theo lí thuyết này, trong quá trình tạo mầm của pha mới, sự thay đổi năng lượng tự do ΔG của đám tạo thành liên quan đến hai quá trình sau: sự dịch chuyển nguyên tử hay phân tử từ pha cũ sang pha mới dẫn đến năng lượng tự do của chúng giảm một lượng $\Delta G_V = n\Delta g$; sự hình thành bề mặt phân cách giữa hai pha dẫn đến năng lượng bề mặt của mầm tăng một lượng ΔG_S . Do đó, năng lượng tự do của đám gồm n nguyên tử thay đổi một lượng ΔG được xác định theo biểu thức sau:

$$\Delta G = -\Delta G_V + \Delta G_S \quad (1.14)$$

$-\Delta G_V$: phần năng lượng thay đổi của các nguyên tử khi chuyển pha ($-\Delta G_V < 0$).

ΔG_S : phần năng lượng bề mặt giữa pha mầm và pha ban đầu ($\Delta G_S > 0$).

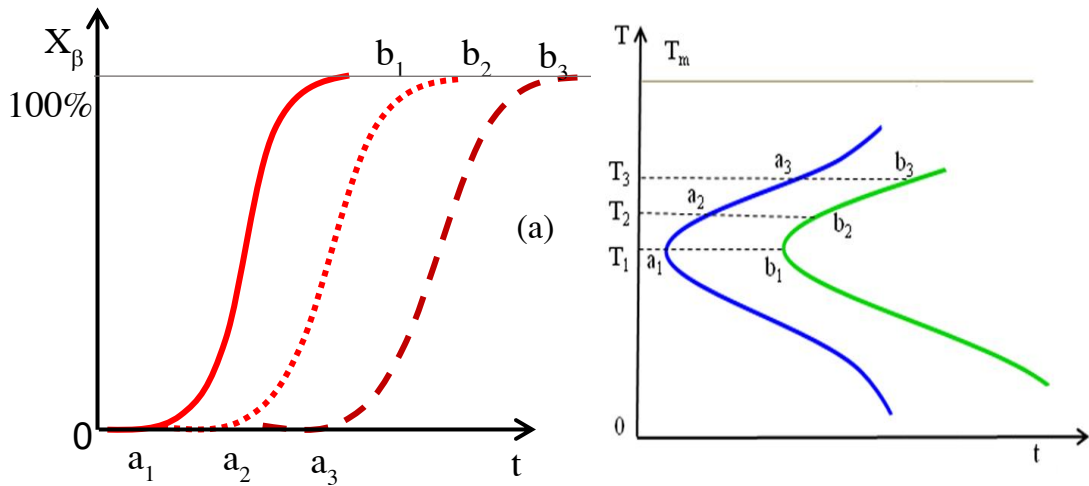
Như vậy, ở nhiệt độ $T < T_m$, khi các đám được hình thành có độ giảm năng lượng của các nguyên tử lớn hơn độ tăng năng lượng bề mặt ($\Delta G_V > \Delta G_S$), chúng sẽ có xu hướng ổn định ở pha mới vì sự hình thành chúng làm giảm năng lượng tự do của hệ ($\Delta G < 0$).

1.2.2 Động học chuyển pha

Động học chuyển pha mô tả quan hệ giữa phần vật chất đã chuyển sang pha mới và thời gian chuyển pha ở các nhiệt độ khác nhau. Động học chuyển pha thường được biểu diễn bằng biểu thức Johnson-Mehl-Avrami (JMA):

$$X_\beta = 1 - \exp(-kt^n) \quad (1.15)$$

trong đó: t là thời gian chuyển pha; k là hằng số tốc độ chuyển pha và có giá trị xác định ở mỗi nhiệt độ xác định; n là hằng số Avrami. Mối quan hệ giữa X_β và t ở các nhiệt độ khác nhau được biểu diễn trên hình 1.2 (a). Có thể biểu diễn biểu đồ động học chuyển pha khi nguội vẽ trên hệ trục nhiệt độ - thời gian hình 1.2 (b). Hai đường cong chữ C tương ứng với điểm bắt đầu và kết thúc quá trình chuyển pha đẳng nhiệt khi nguội tại mỗi nhiệt độ tương ứng. Nếu nhiệt độ chuyển pha càng thấp thì thời điểm để bắt đầu và kết thúc chuyển pha càng sớm do động lực chuyển pha Δg càng lớn. Tuy nhiên nếu nhiệt độ thấp quá thì hiện tượng xảy ra ngược lại do quá trình khuếch tán khó khăn. Dựa vào biểu đồ, có thể dự đoán được sản phẩm của các quá trình làm nguội đẳng nhiệt hoặc liên tục khác nhau.



Hình 1.2. Sự phụ thuộc tỉ phần vật chất chuyển pha theo thời gian ở các nhiệt độ khác nhau (a) và biểu đồ động học chuyển pha (b).

1.3 Lý thuyết tinh thể hóa

Trong các điều kiện khác nhau, vật liệu có thể tồn tại ở các trạng thái khác nhau như rắn, lỏng hay khí. Và ngay khi ở cùng một trạng thái, vật liệu cũng có thể tồn tại ở các pha khác nhau như vô định hình hay tinh thể. Trong đó ở pha tinh thể, các nguyên tử được sắp xếp với mức độ trật tự cao hơn. Cấu trúc này có thể được tạo ra trong quá trình làm nguội vật liệu từ trạng thái lỏng hay trong quá trình ủ vật liệu vô định hình ở nhiệt độ cao. Các nghiên cứu cho thấy, quá trình kết tinh xảy ra bắt đầu từ việc tạo thành các đám nguyên tử có cấu trúc tinh thể trong hệ. Các đám khi có kích thước đủ lớn được gọi là mầm kết tinh. Các mầm này phát triển dần tạo thành tinh thể. Như vậy, kết tinh là một dạng chuyển pha trong đó vật liệu biến đổi từ trạng thái lỏng sang trạng thái rắn, từ cấu trúc trật tự gần sang cấu trúc trật tự xa. Quá trình này gồm hai giai đoạn cơ bản là tạo mầm và phát triển mầm. Quy luật cơ bản của các quá trình này đã được khảo sát qua lý thuyết Nhiệt động học (Lý thuyết tạo mầm cổ điển) và lý thuyết Động học.

1.3.1 Nhiệt động học về sự tinh thể hóa

Trong quá trình tinh thể hóa, động lực tạo mầm và phát triển là sự giảm năng lượng tự do của hệ. Lý thuyết Nhiệt động học nghiên cứu sự hình thành và lớn lên của mầm tinh thể dựa vào khảo sát sự biến đổi năng lượng tự do của nó. Xét hai trường

hợp tạo mầm khác nhau. Nếu mầm được hình thành trong hệ vật liệu tinh khiết được gọi là mầm đồng nhất. Trường hợp mầm xuất hiện trên các phần tử khác pha của hệ được gọi là mầm không đồng nhất.

Mầm đồng nhất

Giả sử trong một hệ tinh khiết ở nhiệt độ nhất định xuất hiện một đám nguyên tử có thể tích là V và diện tích bề mặt là S . Khi tạo thành đám, các nguyên tử chuyển từ pha ban đầu (vô định hình) kém bền vững sang pha mới (tinh thể) bền vững hơn. Năng lượng của hệ các nguyên tử này thay đổi do hai nguyên nhân: các nguyên tử ở pha mới có năng lượng thấp hơn ở pha ban đầu; mặt khác khi pha mới được hình thành, bề mặt ngăn cách giữa hai pha làm xuất hiện năng lượng bề mặt đám. Khi đó, sự thay đổi năng lượng của hệ được xác định theo biểu thức (1.14) trên. Điều kiện này có thể được xác định cụ thể như sau:

A : diện tích bề mặt của một nguyên tử;

Δg : năng lượng thay đổi của nguyên tử khi chuyển sang pha mới;

ΔG_{hom} : năng lượng thay đổi của đám gồm n nguyên tử;

σ_n : năng lượng trên một đơn vị diện tích bề mặt.

Coi σ_n là một hằng số, không phụ thuộc vào số hạt n ($\sigma_n \approx \sigma$) thì biểu thức (1.14) được viết lại là:

$$\Delta G_{\text{hom}} = -n\Delta g + n^{2/3}A\sigma \quad (1.15)$$

Mà năng lượng tự do của đám phụ thuộc vào số nguyên tử chứa trong nó. Sự phụ thuộc này được khảo sát như sau:

$$\frac{d\Delta G_{\text{hom}}}{dn} = 0 \Leftrightarrow \frac{d(-n\Delta g + n^{2/3}A\sigma)}{dn} = 0 \quad (1.16)$$

$$\text{Giải phương trình tìm được } n = n^* = \frac{8}{27} \frac{A^3 \sigma^3}{\Delta g^3} \quad (1.17)$$

Khi $n < n^*$, năng lượng tự do của hệ tăng khi n tăng. Vì vậy, các đám nhỏ không lớn lên được, chúng có xu hướng tan rã. Trường hợp đám có số nguyên tử $n = n^*$ ứng với giá trị lớn nhất của ΔG_{hom} được gọi là trạng thái tới hạn. Giá trị n^* được gọi là kích thước tới hạn. Khi các đám có kích thước $n > n^*$, năng lượng tự do của hệ giảm khi tăng n . Các đám khi đó được gọi là các mầm tinh thể và quá trình lớn lên của mầm diễn ra tự động. Do vậy, điều kiện để các đám có thể tạo thành mầm và các mầm này tiếp tục phát triển thành tinh thể là kích thước của đám phải đủ lớn sao cho $n > n^*$. Gọi ΔG_{hom}^* là năng lượng biến đổi của mầm ở kích thước tới hạn. Giá trị này là:

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{hom}}^* &= -n^* \Delta g + n^{*2/3} A \sigma \\ \Leftrightarrow \Delta G_{\text{hom}}^* &= -\left(\frac{2 A \sigma}{3 \Delta g}\right)^3 \Delta g + \left(\frac{2 A \sigma}{3 \Delta g}\right)^{2/3} A \sigma \\ \Leftrightarrow \Delta G_{\text{hom}}^* &= \frac{4 A^3 \sigma^3}{27 (\Delta g)^2}\end{aligned}\quad (1.18)$$

Có thể tìm được mối quan hệ giữa ΔG_{hom}^* và n^* :

$$\begin{aligned}\frac{\Delta G_{\text{hom}}^*}{n^*} &= \frac{4 A^3 \sigma^3}{27 (\Delta g)^2} \left(\frac{3 \Delta g}{2 A \sigma}\right)^3 = \frac{\Delta g}{2} \\ \Leftrightarrow \Delta G_{\text{hom}}^* &= \frac{n^* \Delta g}{2}\end{aligned}\quad (1.19)$$

Nếu số nguyên tử của mầm đạt giá trị $n = n_0$ thì $\Delta G_n^* = 0$ và n_0 được xác định như sau:

$$-n_0 \Delta g + n_0^{2/3} A \sigma = 0 \Leftrightarrow n_0 = \left(\frac{\sigma A}{\Delta g}\right)^3 = \left(\frac{3}{2} n^*\right)^3 \quad (1.20)$$

Khi kích thước của mầm vượt qua giá trị n_0 , mầm tinh thể nằm ở trạng thái có năng lượng thấp hơn năng lượng ban đầu ứng với $\Delta G_{\text{hom}} < 0$. Khi đó tinh thể sẽ được phát triển cho đến khi kết thúc và hệ ở trạng thái bền vững. Trong hệ đồng nhất:

$$\Delta G_{\text{hom}} = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g_V + 4\pi r^2 \sigma \quad (1.21)$$

Δg_V là năng lượng biến đổi của nguyên tử trên một đơn vị thể tích được tính theo biểu thức sau:

$$\Delta g_V = \frac{\Delta H_m \Delta T_m}{T_m} \quad (1.22)$$

ΔH_m : độ biến thiên entanpy của hệ ứng với một đơn vị thể tích;

ΔT_m : độ quá nguội; T_m : nhiệt độ chuyển pha của vật liệu. Ta có:

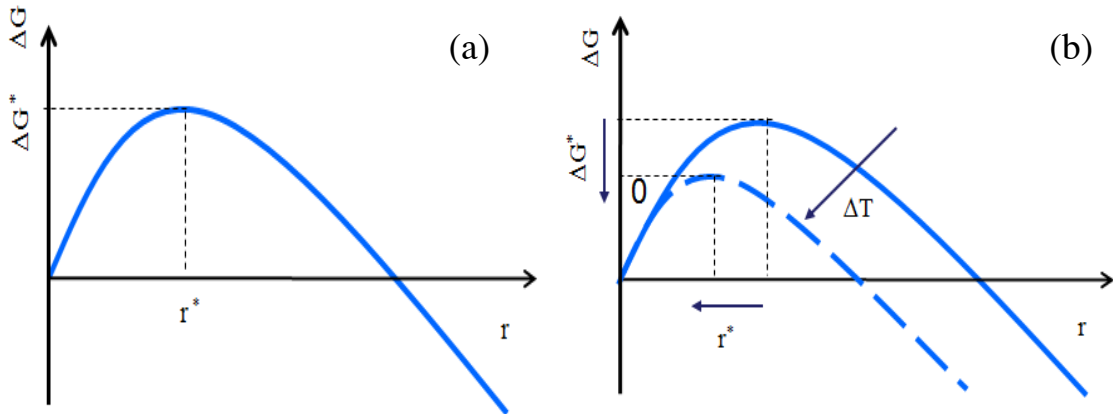
$$\frac{d\Delta G_{\text{hom}}}{dr} = 0 \Leftrightarrow \frac{d\left(-\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g_V + 4\pi r^2 \sigma\right)}{dr} = 0 \quad (1.23)$$

Giải phương trình tìm được: $r = r^* = \frac{2\sigma}{\Delta g_V} = \frac{2\sigma T_m}{\Delta H_m \Delta T_m} \frac{1}{\Delta T_m}$ (1.24)

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{hom}}^* &= -\frac{4}{3}\pi r^{*3} \Delta g_V + 4\pi r^{*2} \sigma \\ \Leftrightarrow \Delta G_{\text{hom}}^* &= -\frac{4}{3}\pi \left(\frac{2\sigma}{\Delta g_V}\right)^3 \Delta g_V + 4\pi \left(\frac{2\sigma}{\Delta g_V}\right)^2 \sigma \\ \Leftrightarrow \Delta G_{\text{hom}}^* &= \frac{16}{3} \frac{\pi \sigma^3}{\Delta g_V^2} \\ \Leftrightarrow \Delta G_{\text{hom}}^* &= \frac{16}{3} \frac{\pi \sigma^3 T_m^2}{\Delta H_m^2 \Delta T_m^2} \end{aligned} \quad (1.24)$$

Ở đây, r^* được gọi là bán kính tới hạn. Ý nghĩa của giá trị r^* tương tự như n^* . Khi trong hệ vật liệu hình thành nhiều đám nguyên tử có kích thước khác nhau thì không phải tất cả các mầm đều phát triển thành tinh thể. Chỉ những mầm có bán kính $r > r^*$ mới có xu hướng lớn dần vì sự lớn lên này làm giảm năng lượng tự do. Còn những mầm có bán kính $r < r^*$ có xu hướng tan rã. Các mầm nhỏ này được coi là các nhóm trật tự kém ổn định. Vậy r^* là kích thước tối thiểu của đám tạo thành trong hệ để quá trình kết tinh có thể xảy ra. Tại nhiệt độ chuyển pha T_m ($\Delta T_m = 0$),

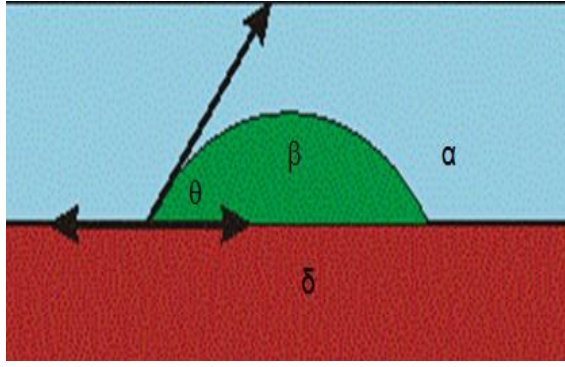
chuyển pha chưa bắt đầu vì khi đó $\Delta G^* = \infty$. Ở những nhiệt độ không đổi thấp hơn T_m , các đại lượng Δg và σ có giá trị xác định nên ΔG_{hom}^* chỉ phụ thuộc vào bán kính của mầm (hình 1.3 (a)). Khi nhiệt độ càng thấp (Δg càng lớn) thì cả r^* và ΔG_{hom}^* càng nhỏ (hình 1.3 (b)), các đám càng dễ dàng vượt qua kích thước tới hạn. Như vậy, các mầm tinh thể được tạo ra dễ dàng hơn ở vùng nhiệt độ thấp.



Hình 1.3 Sự thay đổi năng lượng tự do của mầm đồng nhất theo kích thước (a) và phụ thuộc vào nhiệt độ (b).

Mầm không đồng nhất

Theo lí thuyết nhiệt động học, một trong các yếu tố quan trọng khi xét đến cơ chế tạo mầm là năng lượng bề mặt của đám. Với hệ đồng nhất thì đó là năng lượng bề mặt giữa pha mới hình thành và pha ban đầu. Với hệ không đồng nhất, do trong hệ có các tạp chất, khuyết tật thì cần xét tới cả năng lượng mặt phân cách giữa pha mới, ban đầu với thành phần không đồng nhất xuất hiện trong hệ. Xét trường hợp đơn giản sau: mầm không đồng nhất có dạng chỏm cầu bán kính r , chiều cao h xuất hiện trên bề mặt tạp chất, θ là góc hợp bởi giữa mặt cầu của mầm và bề mặt tạp chất. Khi đó trong hệ vật liệu tồn tại các thành phần khác nhau: các nguyên tử ở pha ban đầu (α), nhóm các nguyên tử tạo mầm ở pha mới (β) và các phần tạp chất mà các mầm hình thành trên đó (δ) (hình 2.3).



Hình 1.4 Sự hình thành mầm tinh thể không đồng nhất.

Gọi $\sigma_{\alpha\beta}$, $\sigma_{\beta\delta}$, $\sigma_{\alpha\delta}$ tương ứng là các giá trị năng lượng trên một đơn vị diện tích mặt ngoài giữa mầm và pha ban đầu, giữa mầm và tạp chất, giữa pha ban đầu và tạp chất. Thể tích của mầm được xác định theo biểu thức sau:

$$\begin{aligned}
 V &= \pi h^2 \left(r - \frac{h}{3} \right) \\
 \Leftrightarrow V &= \pi r^2 (1 - \cos \theta)^2 \left(r - \frac{r(1 - \cos \theta)}{3} \right) \\
 \Leftrightarrow V &= \frac{\pi r^3}{3} (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta) \\
 \Leftrightarrow V &= \frac{\pi r^3}{3} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)
 \end{aligned} \tag{1.25}$$

Gọi $A_{\alpha\beta}$, $A_{\beta\delta}$, $A_{\alpha\delta}$, A_0 tương ứng là các diện tích bề mặt giữa mầm và pha ban đầu, giữa mầm và tạp chất, giữa pha ban đầu và tạp chất, giữa tạp chất và pha ban đầu khi chưa tạo mầm.

$$A_{\alpha\beta} = 2\pi rh = 2\pi r^2 (1 - \cos \theta) \tag{1.26}$$

$$A_{\beta\delta} = \pi a^2 = \pi r^2 \sin^2 \theta \tag{1.27}$$

$$A_{\alpha\delta} = A_0 - A_{\beta\delta} = A_0 - \pi r^2 \sin^2 \theta \tag{1.28}$$

Năng lượng của các bề mặt khi tạo mầm là ΔG_s được xác định theo biểu thức sau:

$$\begin{aligned}\Delta G_S &= \sigma_{\alpha\beta} \cdot A_{\alpha\beta} + \sigma_{\beta\delta} \cdot A_{\beta\delta} + \sigma_{\alpha\delta} \cdot A_{\alpha\delta} \\ \Leftrightarrow \Delta G_S &= \sigma_{\alpha\beta} \cdot 2\pi r^2 (1 - \cos\theta) + \sigma_{\beta\delta} \pi r^2 \sin^2\theta + \sigma_{\alpha\delta} (A_0 - \pi r^2 \sin^2\theta)\end{aligned}\quad (1.29)$$

Ở trạng thái cân bằng $\Delta G_S = 0$. Năng lượng biến đổi của mầm không đồng nhất là:

$$\Delta G_{het} = -V\Delta g_V + \sigma_{\alpha\beta} \cdot A_{\alpha\beta} + (\sigma_{\beta\delta} - \sigma_{\alpha\delta}) A_{\beta\delta} \quad (1.30)$$

$$\begin{aligned}\Delta G_{het} &= \left(-\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta g_V + 4\pi r^2 \sigma_{\alpha\beta} \right) \left(\frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \right) \\ \Leftrightarrow \Delta G_{het} &= \Delta G_{hom} \cdot f(\theta)\end{aligned}\quad (1.31)$$

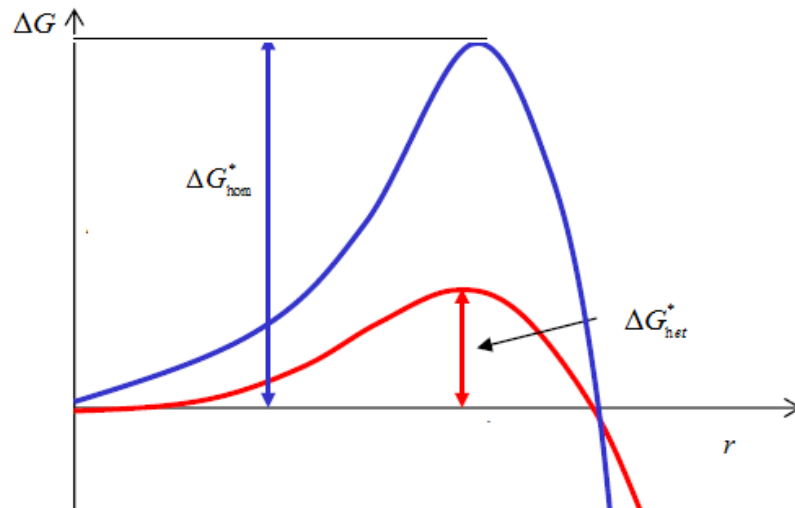
$$\text{Do vậy } \Delta G_{het}^* = \Delta G_{hom}^* \cdot f(\theta) \text{ với } f(\theta) = \frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4}$$

$$\text{Do } 0 < \theta < 1 \text{ nên } 1 < f(\theta) < 1 \text{ nên } \Delta G_{het}^* < \Delta G_{hom}^*$$

Xác định được kích thước tới hạn của mầm:

$$r = r^* = \frac{2\sigma_{\alpha\beta}}{\Delta g_V} \quad (1.32)$$

So với mầm đồng nhất, kích thước tới hạn hầu như không đổi trong khi rào cản năng lượng ΔG_{het}^* hạ thấp hơn khiến hệ không đồng nhất có thể dễ dàng tạo mầm tinh thể hơn.



Hình 1.5 Sự biến đổi năng lượng tự do phụ thuộc vào kích thước của đám trong hệ đồng nhất và không đồng nhất.

1.3.2 Động học về tinh thể hóa

Mặc dù lý thuyết Nhiệt động học đã cung cấp các luận cứ khá tốt để hiểu về cơ chế tinh thể hóa, xu hướng biến đổi pha của vật liệu nhưng nó không mô tả diễn biến của quá trình đặc biệt là những biến đổi trong quá trình chuyển pha tinh thể. Sự biến đổi pha xảy ra như thế nào theo thời gian sẽ được mô tả trong một lý thuyết khác, lý thuyết Động học.

Theo Lý thuyết nhiệt động học, chỉ các đám nguyên tử có kích thước đạt giá trị tới hạn mới có thể trở thành mầm tinh thể. Tuy nhiên ngay cả khi ở kích thước tới hạn ($r = r^*$) thì vẫn có thể xảy ra hiện tượng tan rã đám. Vì vậy, các đám này chỉ thực sự tạo thành mầm kết tinh khi kích thước của chúng vượt qua kích thước tới hạn ($r > r^*$) tức có ít nhất một nguyên tử liên kết với đám ở kích thước tới hạn. Các nguyên tử muốn liên kết với đám phải có năng lượng đủ lớn để vượt qua rào cản năng lượng mặt phân cách giữa pha mầm và pha ban đầu Q_d (hình 1.6). Như vậy, tốc độ tạo mầm của hệ ở nhiệt độ T thấp hơn nhiệt độ nóng chảy T_m tại một thời điểm nào đó phụ thuộc vào số đám có kích thước tới hạn và tần suất các nguyên tử vượt qua mặt phân cách liên kết với các đám tới hạn đó; chúng phụ thuộc vào hai yếu tố ΔG^* và Q_d được xác định theo biểu thức sau:

$$I = N^* \nu_d = N_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) s^* \nu \exp\left(-\frac{Q_d}{kT}\right)$$

$$\Rightarrow I \sim \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \exp\left(-\frac{Q_d}{kT}\right). \quad (1.33)$$

Với hệ tạo mầm đồng nhất:

$$\Delta G_{\text{hom}}^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta g_v^2} = \frac{16\pi\sigma^3 T_m^2}{3\Delta H_m^2 \Delta T_m^2}$$

$$\Rightarrow I \sim \exp\left(-\frac{16\pi\sigma^3}{3kT\Delta g_v^2}\right) \exp\left(-\frac{Q_d}{kT}\right).$$

$$\Rightarrow I \sim \exp\left(-\frac{16\pi\sigma^3 T_m^2}{3k\Delta H_m^2 T \Delta T_m^2}\right) \exp\left(-\frac{Q_d}{k T}\right). \quad (1.34)$$

trong đó: I là tốc độ tạo mầm ($\text{mầm}/\text{m}^3\text{s}^{-1}$);

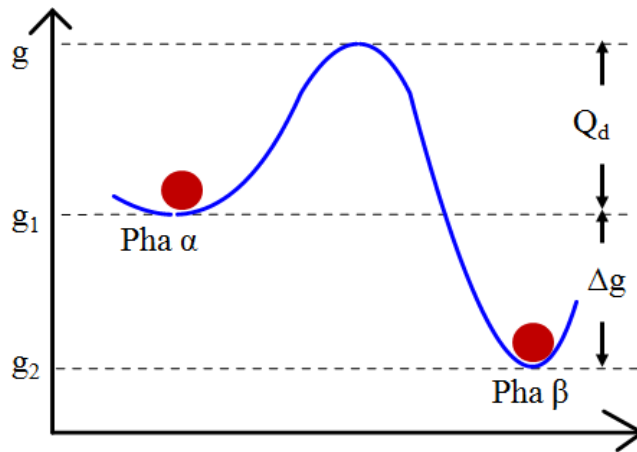
N^* là mật độ các đám có kích thước tới hạn;

ν_d là tần suất các nguyên tử vượt qua mặt phân cách liên kết với đám (s^{-1});

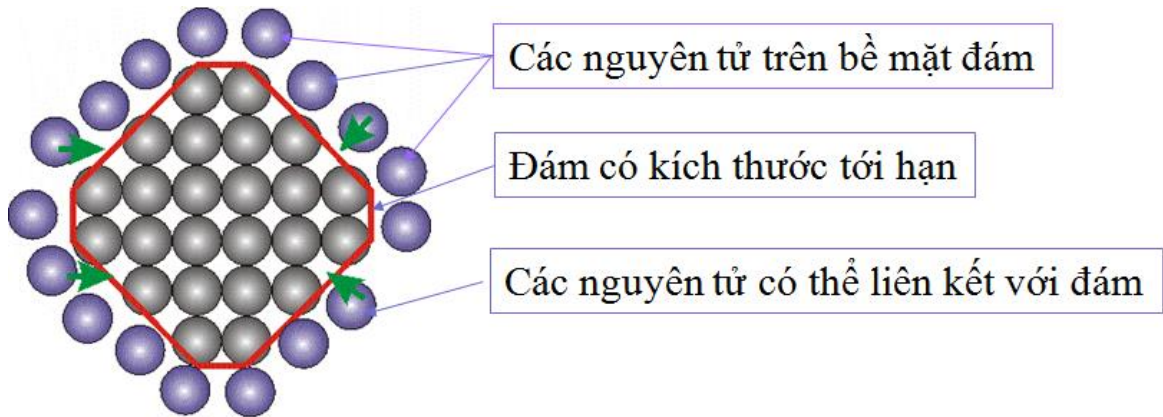
ν là tần suất các nguyên tử vượt qua mặt phân nhảy vào đám ($\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$);

S^* là diện tích bề mặt đám ở kích thước tới hạn (m^2).

Q_d là hoạt năng khuếch tán bề mặt phụ thuộc vào cơ chế khuếch tán và bản chất của các pha.



Hình 1.6 Sự biến đổi năng lượng của nguyên tử trong quá trình chuyển pha.



Hình 1.7. Sự tạo mầm của đám nguyên tử có kích thước tới hạn.

Hai hàm e-mũ phụ thuộc khác nhau vào nhiệt độ. Khi nhiệt độ càng thấp (độ quá nguội ΔT_m càng lớn), thừa số đầu tiên tăng vì năng lượng tới hạn ΔG^* tỉ lệ thuận với $(\Delta T_m)^2$ trong khi thừa số thứ hai giảm nếu giả thiết Q_d không phụ thuộc vào nhiệt độ. Tích của hai thừa số này cho một cực đại ứng với nhiệt độ T nào đó nhỏ hơn T_m . Ở nhiệt độ cao gần T_m hay ở nhiệt độ thấp gần 0 K : $T \rightarrow T_m$ hay $T \rightarrow 0$ thì $I \rightarrow 0$. Sự thay đổi tốc độ tạo mầm vào nhiệt độ của hệ được biểu diễn như hình 1.8 (a).

Với hệ tạo mầm không đồng nhất, do $\Delta G_{het}^* < \Delta G_{hom}^*$ nên $I_{het} > I$ với I_{het} và I_{hom} tương ứng là tốc độ tạo mầm đồng nhất và mầm không đồng nhất của hệ ở cùng điều kiện nhiệt độ. So với mầm đồng nhất, sự tạo mầm không đồng nhất có thể xảy ra ở vùng nhiệt độ cao hơn với tốc độ lớn hơn.

Tốc độ phát triển mầm tinh thể

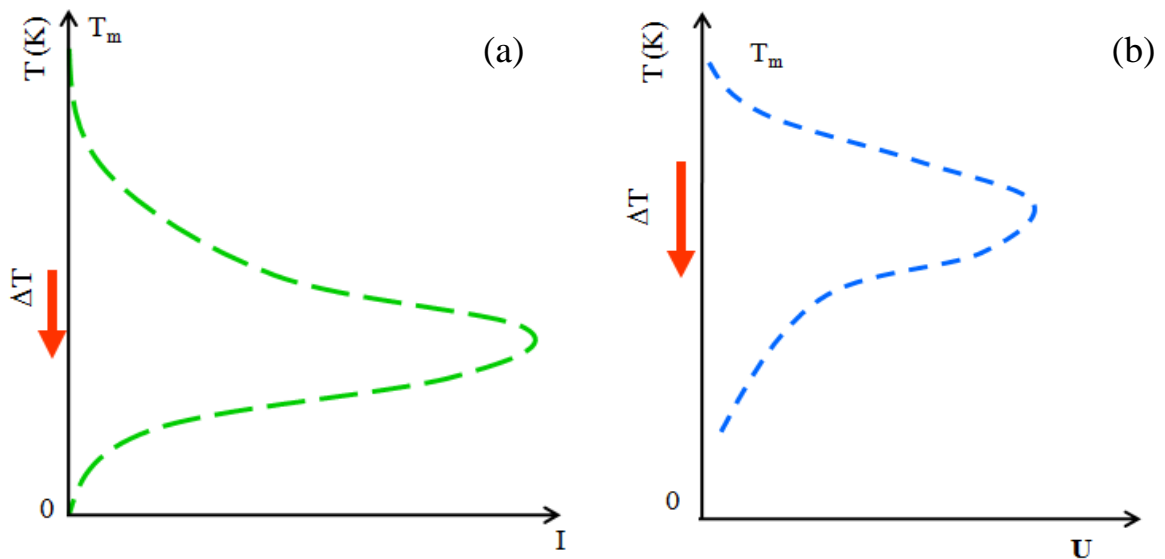
Theo nguyên lý cực tiểu năng lượng, các quá trình trong hệ xảy ra theo xu hướng làm giảm năng lượng tự do của dẫn đến sự sắp xếp các nguyên tử trong hệ ổn định hơn. Vì vậy, quá trình phát triển mầm làm giảm năng lượng của hệ xảy ra tự phát. Tốc độ phát triển mầm phụ thuộc vào hai yếu tố: số nguyên tử chuyển đến bề mặt mầm và khả năng định vị trên bề mặt này. Khi các đám nguyên tử được hình thành, các nguyên tử trong hệ tiếp tục nhảy vào đám đồng thời cũng có những nguyên tử từ trong đám nhảy ra bên ngoài. Hiện tượng này xảy ra ngay cả khi các

đám tạo thành mầm tinh thể. Theo mô tả trên hình 1.6, các nguyên tử muốn chuyển từ pha ban đầu sang pha mầm tinh thể phải vượt qua rào cản năng lượng Q_d . Với quá trình ngược lại, các nguyên tử muốn nhảy từ mầm ra ngoài phải vượt qua rào cản $(Q_d + \Delta g)$. Số nguyên tử nhảy vào mầm tỉ lệ với $\exp\left(-\frac{Q_d}{kT}\right)$. Mặt khác, số nguyên tử nhảy từ mầm ra ngoài tỉ lệ với $\exp\left(-\frac{Q_d + \Delta g}{kT}\right)$. Do vậy, trong quá trình chuyển pha, số nguyên tử chuyển đến bề mặt mầm là hiệu số các nguyên tử của hai quá trình trên:

$$\begin{aligned}
 U &\sim \exp\left(-\frac{Q_d}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{Q_d + \Delta g}{kT}\right) \\
 \Rightarrow U &\sim \exp\left(-\frac{Q_d}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta g}{kT}\right)\right] \\
 \Rightarrow U &\sim C \exp\left(-\frac{Q_d}{kT}\right) \tag{1.35}
 \end{aligned}$$

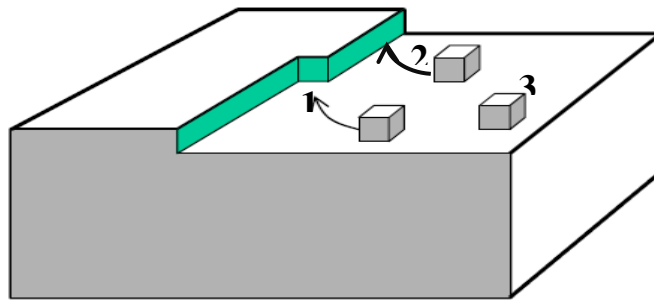
Trong đó: U là tốc độ tạo mầm, ta có; $C = \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta g}{kT}\right)\right]$.

Khác với tốc độ tạo mầm, tốc độ phát triển mầm phụ thuộc mạnh vào nhiệt độ và được mô tả trên hình 1.8 (b). Khi nhiệt độ tăng thì tốc độ phát triển mầm tăng. Tuy nhiên ở vùng nhiệt độ cao $T \rightarrow T_m$ thì $U \rightarrow 0$. Như vậy tốc độ tạo mầm có giá trị cực đại ở vùng nhiệt độ cao dưới điểm nóng chảy.



Hình 1.8 Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của tốc độ tạo mầm (a) và tốc độ phát triển mầm (b).

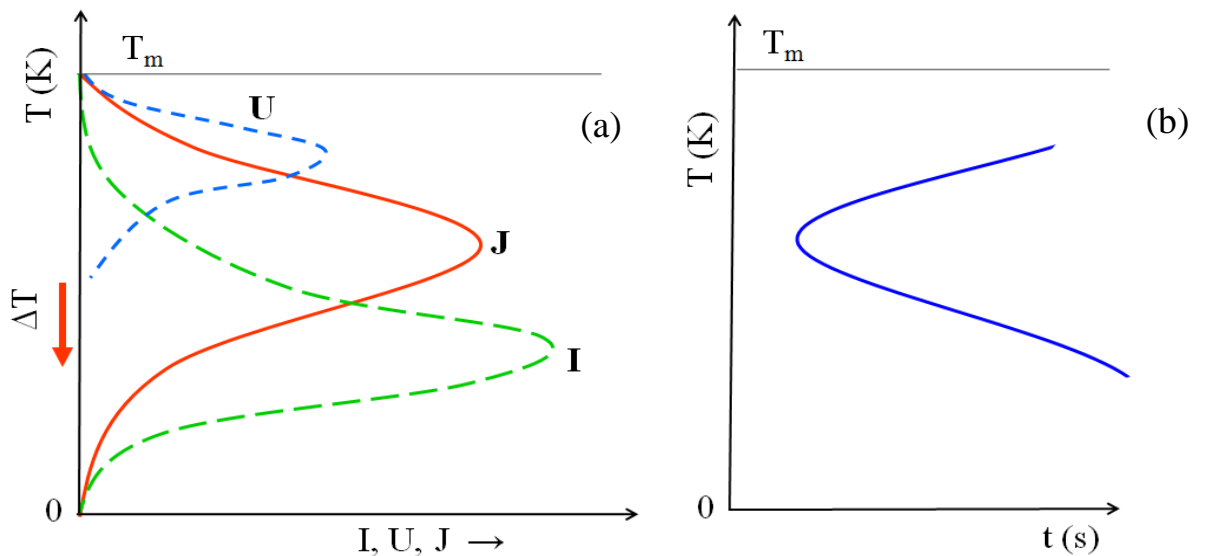
Khả năng định vị trên mầm phụ thuộc nhiều vào hình thái bề mặt. Khi có mầm tinh thể được hình thành trong hệ, bề mặt mầm thường gồ ghề hay các gờ cạnh của mầm tạo điều kiện thuận lợi cho mầm tiếp tục phát triển. Sự lớn lên của mầm xảy ra theo cơ chế phát triển theo lớp được mô tả trên hình 1.9. Các nhóm nguyên tử có chiều dày bằng một lớp nguyên tử gắn vào bề mặt của mầm hết hàng này tới hàng khác, hết lớp này tới lớp khác. Theo cơ chế này các nhóm nguyên tử trật tự có thể gắn vào bề mặt mầm đang phát triển ở các vị trí khác nhau 1, 2 hay 3. Sự phát triển ở vị trí 1 là thuận lợi nhất vì nó không làm tăng thêm diện tích bề mặt giữa mầm và pha ban đầu. Ở vị trí 2 kém thuận lợi hơn, còn vị trí 3 không thuận lợi vì tăng thêm diện tích bề mặt. Như vậy các nhóm nguyên tử gắn vào vị trí 1 là thuận lợi nhất. Khi các vị trí này đã hết tức là hàng đã phát triển xong, các nguyên tử mới gắn vào vị trí 2 và sau đó tạo điều kiện cho sự phát triển ở các vị trí mới. Cứ như vậy sẽ tạo nên lớp tinh thể mới trên bề mặt tinh thể. Lớp nguyên tử bám lên bề mặt của mầm có thể xem như một dạng mầm kí sinh. Vì vậy những mầm tạo thành trước sẽ thuận lợi hơn để tiếp tục phát triển.



Hình 1.9 Cơ chế phát triển tinh thể theo lớp.

Tốc độ chuyển pha tinh thể

Có thể xem như quá trình chuyển pha tinh thể của vật liệu gồm hai giai đoạn là tạo mầm và phát triển mầm. Do vậy, tốc độ chuyển pha không chỉ phụ thuộc vào tốc độ tạo mầm mà còn phụ thuộc vào tốc độ lớn lên của mầm. Nếu gọi tốc độ chuyển pha là J thì J là hàm của I và U : $J = J(I, U)$. Trên hình 1.10 (a) là đồ thị biểu diễn tốc độ chuyển pha của vật liệu. Từ đồ thị ta thấy, các mầm tinh thể có thể dễ dàng tạo ra ở vùng nhiệt độ thấp nhưng lại phát triển mạnh ở vùng nhiệt độ cao. Vì vậy, quá trình chuyển pha tinh thể của vật liệu xảy ra thuận lợi ở vùng nhiệt độ trung gian giữa hai vùng nhiệt độ này. Từ đó có thể biểu diễn sự phụ thuộc vào nhiệt độ của thời gian pha trên hình 1.10 (b). Ở nhiệt độ quá thấp hay quá cao sẽ không thuận lợi cho sự tạo mầm và phát triển tinh thể.



Hình. 1.10 Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của tốc độ chuyển pha (a);

và của thời gian chuyển pha (b).

Trong quá trình tinh thể hóa, các mầm tinh thể lớn dần lên. Tỷ phần các nguyên tử ở chuyển pha tinh thể X_β được xác định theo phương trình Johnson-Mehl-Avrami:

$$X_\beta = 1 - \exp\left(-\frac{\pi IU^3 t^n}{3}\right) \Rightarrow X_\beta = 1 - \exp(-kt^n) \quad (1.36)$$

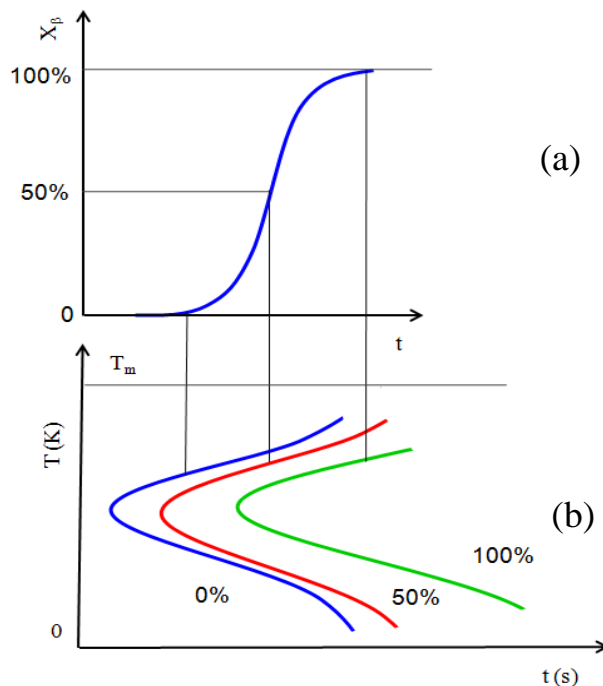
trong đó: I là tốc độ tạo mầm;

U là tốc độ phát triển mầm;

t là thời gian chuyển pha; hệ số $k = \frac{\pi IU^3}{3}$;

n là hệ số Avrami.

Hình 1.11 (a) biểu diễn sự thay đổi của X_β theo thời gian. Trong giai đoạn đầu của quá trình tinh thể hóa, các mầm tinh thể được hình thành. Ở giai đoạn phát triển tiếp theo, các mầm lớn lên rất nhanh cho tới khi toàn bộ các nguyên tử trong hệ bị kết tinh. Tỷ phần các nguyên tử chuyển pha tinh thể trong hệ phụ thuộc vào nhiệt độ và thời gian chuyển pha được biểu diễn trên đồ thị hình 1.11 (b).



Hình 1.11 Sự phụ thuộc vào nhiệt độ và thời gian của tỷ phần chuyển pha.

1.4 Đặc điểm cấu trúc và tính chất của các hạt nano kim loại

1.4.1 Các tính chất cơ bản của hạt nano

Hạt nano là các vật liệu nano không chiều. Nó thường có dạng hình cầu, có bán kính từ vài nm cho đến 100 nm. Với nhiều phương pháp thực nghiệm khác nhau người ta đã chế tạo được các hạt nano kim loại và hợp kim như: Ag, Au, Fe, SiO₂, Fe₃O₄,... Các hạt nano này đều có những tính chất đặc biệt, khác hẳn so với vật liệu khối và được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau. Các hạt nano có những tính chất đặc biệt so với vật liệu khối đó là tính chất quang, tính chất điện, tính chất từ và tính chất nhiệt. Tính chất quang học của hạt nano vàng, bạc trộn trong thủy tinh làm cho các sản phẩm từ thủy tinh có các màu sắc khác nhau đã được người La Mã sử dụng từ hàng ngàn năm trước. Các hiện tượng đó bắt nguồn từ hiện tượng cộng hưởng Plasmon bề mặt (surface plasmon resonance) do điện tử tự do trong hạt nano hấp thụ ánh sáng chiếu vào. Hạt nano còn thể hiện tính chất điện rất điển hình vì trong vật liệu nano kim loại xuất hiện hiệu ứng lượng tử do giam giữ làm rời rạc hóa cấu trúc vùng năng lượng. Tính dẫn điện của kim loại rất tốt, hay điện trở của kim loại nhỏ nhờ vào mật độ điện tử tự do cao trong đó. Đối với vật liệu khối, các lý luận về độ dẫn dựa trên cấu trúc vùng năng lượng của chất rắn. Điện trở của kim loại đến từ sự tán xạ của điện tử lên các sai hỏng trong mạng tinh thể và tán xạ với dao động nhiệt của nút mạng (phonon). Tập thể các điện tử chuyển động trong kim loại (dòng điện I) dưới tác dụng của điện trường (U) có liên hệ với nhau thông qua định luật Ohm: $U = IR$, trong đó R là điện trở của kim loại. Định luật Ohm cho thấy đường I-U là một đường tuyến tính. Khi kích thước của vật liệu giảm dần, hiện tượng lượng tử do giam hãm làm rời rạc hóa cấu trúc vùng năng lượng. Hệ quả của quá trình lượng tử hóa này đối với hạt nano là I-U không còn tuyến tính nữa. Mọi hạt nano đều có tính chất từ do hiệu ứng bề mặt. Các kim loại ở trạng thái khối như sắt, coban, niken có tính sắt từ. Khi kích thước của chúng giảm xuống cỡ nm (vật liệu ở trạng thái nano) thì trật tự sắt từ bị phá vỡ và làm cho chúng chuyển sang trạng thái siêu thuận từ. Vật liệu nano ở trạng thái siêu thuận từ có từ tính mạnh khi có từ trường và không có từ tính khi từ trường bị ngắt đi, tức là từ dư và lực kháng từ hoàn toàn bằng không. Đặc biệt các kim loại

quý như vàng, bạc có tính nghịch từ ở trạng thái khối do sự bù trừ cặp điện tử. Khi vật liệu thu nhỏ kích thước nano thì sự bù trừ trên sẽ không hoàn toàn nữa và vật liệu có từ tính tương đối mạnh. Ngoài ra một số vật liệu nano còn thể hiện tính chất nhiệt tốt hơn so với vật liệu khối. Ống nano cacbon có độ dẫn nhiệt vào khoảng 6000W/m.K cao hơn rất nhiều so với kim loại khối (Fe) có độ dẫn nhiệt vào khoảng 80,2 W/m.K, do đó ống nano cacbon được dùng trong bộ phận hạ nhiệt của linh kiện bán dẫn.

1.4.2 Ứng dụng của hạt nano

Hạt nano có ứng dụng trong rất nhiều lĩnh vực như y sinh, công nghiệp, điện tử, môi trường. Trong sinh học, người ta sử dụng các hạt nano từ tính để phân tách tế bào. Hạt nano thường dùng là hạt ôxit sắt. Các hạt này được bao phủ bởi một loại hóa chất có tính tương hợp sinh học (chất hoạt hóa) như là dextran, polyvinyl alcohol (PVA),... Các hạt từ tính này có thể tạo ra các liên kết với các tế bào cần được phân tách (phương pháp đánh dấu tế bào). Ứng dụng của vật liệu từ nano trong sinh học có rất nhiều, đặc biệt là những ứng dụng đang được nghiên cứu sôi nổi và có triển vọng phát triển đó là phân tách tế bào (magnetic cell separation), dẫn truyền thuốc (drug delivery), tăng thân nhiệt cục bộ (hyperthermia), tăng độ sắc nét hình ảnh trong cộng hưởng từ hạt nhân (MRI contrast enhancement).

Trong y học nó được ứng dụng trong dẫn truyền thuốc. Các hạt nano từ tính như là hạt mang thuốc đến vị trí cần thiết trên cơ thể (thông thường dùng điều trị các khối u ung thư). Hạt nano có tính chất từ thường dùng ở đây là hạt nano oxit sắt (Fe_3O_4). Hạt nano Fe_3O_4 được phủ một lớp chất hoạt hóa gắn kết với thuốc điều trị đóng vai trò là hạt mang. Hiện nay, con người đã chế tạo ra hạt nano có đặc tính sinh học và có tác động lên con người y hệt như kháng thể, tức là chúng có thể lập trình để truy diệt tế bào ung thư. Các chất liệu từ công nghệ nano có thể hỗ trợ việc chẩn đoán bệnh tật hay khảo sát cơ thể, bằng cách gắn những chuỗi ADN vào những hạt nano có khả năng cảm thụ đặc tính sinh học của tế bào và gửi tín hiệu ra bên ngoài. Những hạt nano phát quang khi đi vào cơ thể và khu trú, tập trung tại các vùng bệnh, kết hợp với kỹ thuật thu nhận tín hiệu phản xạ quang học giúp con người có thể phát hiện các mầm bệnh và có biện pháp điều trị kịp thời. Công nghệ nano trong

tương lai không xa sẽ giúp con người chống lại căn bệnh ung thư quái ác. Ngay cả những căn bệnh ung thư khó chữa nhất như ung thư não, các bác sĩ sẽ có thể dễ dàng điều trị mà không cần mở hộp sọ của bệnh nhân hay bất kỳ phương pháp hóa trị độc hại nào.

Bên cạnh đó hạt nano có thể dùng để thay thế các nguồn năng lượng không tái tạo, giảm ô nhiễm, tăng hiệu suất pin mặt trời. Điển hình như các hạt nano sắt còn được ứng dụng làm sạch môi trường, nguồn nước như làm mất độc tính của kim loại nặng độc hại như chì, niken, thủy ngân, thậm chí cả phế thải hạt nhân như urani. Bằng cách phun hạt nano sắt có kích thước 1-100 nano mét vào các kênh nước ngầm, các hạt nano sắt chuyển hóa các chất gây ô nhiễm thành dạng chất không tan và được chôn tại chỗ mà không di chuyển theo nước ngầm. Khả năng xử lý làm sạch của các hạt này cũng có thể di chuyển theo hành trình các chất gây ô nhiễm, tránh được công đoạn đào bới chất ô nhiễm ẩn giấu ở dưới.

Trong công nghiệp hạt nano được dùng trong sơn kháng khuẩn. Bột nano bạc được trộn với sơn và phủ lên các phím điện thoại di động, tường nhà và các bề mặt được bảo vệ. Trong y tế hạt nano bạc được dùng để tẩm vào các băng, gạc băng bó vết thương để tránh nhiễm khuẩn, hay việc chế tạo khẩu trang có tẩm nano bạc dùng để diệt vi khuẩn, bảo vệ con người. Trong các thiết bị dân dụng trong gia đình như máy giặt, điều hòa,... đều sử dụng màng nano bạc để diệt khuẩn.

1.4.3 Cấu trúc và tính chất nhiệt động của các hạt nano kim loại và hợp kim

Các hạt nano đang được nghiên cứu, ứng dụng rộng rãi trong khoa học, công nghệ và y học. Nhiều nghiên cứu về vi cấu trúc, hiệu ứng kích thước và tính chất động học của các hạt nano kim loại đã được thực hiện bằng cả thực nghiệm, lý thuyết và mô phỏng. Cụ thể như: Debouttiere và cộng sự cho thấy hạt nano vàng bọc bởi các nguyên tử Gd được dùng để làm tăng độ tương phản trong cộng hưởng từ hạt nhân [6]. Khi trộn hạt nano vàng hay bạc vào thủy tinh để chúng có các màu sắc khác nhau, Letfullin đã phát hiện hạt nano vàng có thể tiêu diệt các tế bào ung thư [48]. Sử dụng phương pháp thực nghiệm như: tán xạ tia-X, nhiễu xạ neutron... các nhà thực nghiệm đã cung cấp rất nhiều dữ liệu quan trọng về vi cấu trúc và các tính chất động học của các hạt nano [24, 39, 36]. Zhu và cộng sự sử dụng phương

pháp mô phỏng ở mức nguyên tử đã công bố một số kết quả thú vị về hiệu ứng kích thước và các tính chất bề mặt trên hạt nano kim loại nhôm [50].

Cho đến nay, người ta đã phát hiện hình dạng, tính chất và cấu trúc của hạt nano phụ thuộc mạnh vào điều kiện và các phương pháp chế tạo chúng. Thời gian gần đây, một số phương pháp cho phép tạo ra các hạt nano kim loại, hợp kim vô định hình. Các hạt nano (NP) vô định hình và tinh thể được quan tâm nghiên cứu và phát triển bởi vì chúng có nhiều tính chất thú vị và có nhiều ứng dụng quan trọng trong các lĩnh vực công nghiệp khác nhau [5,22,23,30,38,44,47]. Chẳng hạn, các hạt nano sắt và sắt vô định hình thể hiện tính chất từ và tính chất hấp thụ quang độc đáo, điều này có thể dẫn đến những ứng dụng tiên tiến của chúng trong công nghệ nano [15]. Cấu trúc của NP vô định hình bao gồm hai phần: phần lõi có cấu trúc tương tự như cấu trúc của mẫu khối, trong khi phần vỏ có cấu trúc xốp hơn [20]. Nhìn chung trạng thái vô định hình là không bền vững, nên khi được ủ ở nhiệt độ và áp suất thích hợp, thì các hạt nano cấu trúc VĐH có thể bị tinh thể hóa thành cấu trúc tinh thể bcc, fcc hoặc hcp. Sự kết tinh của các hạt nano vô định hình đã được nghiên cứu bởi các thí nghiệm [1, 9, 11, 25, 29, 47, 49]. Kết quả chỉ ra rằng so với mẫu khối, sự kết tinh trong NP bao gồm các quá trình riêng có nguồn gốc từ cấu trúc xốp của bề mặt hạt nano. Chẳng hạn như, Changsheng và cộng sự trong công trình [47] chứng minh nhiệt độ chuyển pha thủy tinh và pha tinh thể của các hạt nano Co phụ thuộc vào kích thước của hạt. Bằng phương pháp mô phỏng ĐLHPT, hai nhà nghiên cứu S. Ozgen và E. Duruk cho thấy: Trong quá trình làm lạnh từ từ hạt nano nhôm từ nhiệt độ 700 K xuống 300 K, họ phát hiện hạt nano nhôm trải qua ba trạng thái khác nhau là: trạng thái lỏng, trạng thái tinh thể yếu (weak-crystal) và trạng thái thủy tinh [27]. Sự chuyển pha lỏng sang pha tinh thể hoặc sang pha VĐH cũng đã được tìm thấy trong các hạt nano Al_2O_3 và CdSe/CdS như có thể thấy trong các công trình [9, 29].

Quá trình tinh thể hóa trong các hạt nano đóng vai trò quan trọng trong khoa học và công nghệ hiện đại, không chỉ được nghiên cứu bằng thực nghiệm mà còn bằng mô phỏng. Quá trình này rất khó quan sát trực tiếp bằng các thí nghiệm vì nó hiếm khi xảy ra và diễn ra nhanh chóng. Phương pháp mô phỏng cho phép tính toán quỹ đạo

của từng nguyên tử riêng lẻ nên đã thành công để nghiên cứu sự chuyển pha vô định hình- tinh thể ở cấp độ nguyên tử. Những nghiên cứu này bổ sung cho lý thuyết tạo mầm cổ điển thường được sử dụng (CNT) [17]. Ví dụ, mô phỏng động lực phân tử với mô hình lớn [37] đã thu được mầm tự phát và sự phát triển mầm tiếp theo từ quan điểm nguyên tử. Sự phụ thuộc nhiệt độ của tốc độ tạo mầm và thời gian ủ thu được từ mô phỏng cho thấy hình dạng đặc trưng với đỉnh ở nhiệt độ tới hạn. Phương pháp mô phỏng cũng có khả năng phân biệt các cấu trúc của các pha khác nhau bằng cách sử dụng các đơn vị cấu trúc hình học hoặc các ô cơ sở [13,41]. Hầu hết các công trình này chỉ ra rằng lý thuyết tạo mầm cổ điển (CNT) có thể được áp dụng cho quá trình tinh thể hóa quan sát trong mô phỏng, trong khi các nghiên cứu khác cho rằng CNT không mô tả đúng tất cả các khía cạnh của quá trình tạo mầm. Nó đã chỉ ra rằng các mầm có thể được hình thành thông qua con đường phức tạp và thể hiện các cấu trúc, hình dạng và hình thái bề mặt khác nhau từ những giả định trong CNT.

Hiện nay ở Việt Nam, các kết quả nghiên cứu của một số nhóm nghiên cứu thực nghiệm đã cung cấp rất nhiều thông tin thú vị và hữu ích về những tính chất dị thường của vật liệu kích thước nano mét. Đặc biệt là các kết quả nghiên cứu về tính chất quang, các hiệu ứng kích thước hạt nano trên cơ sở các hạt nano như Ag, Au, CdSe/CdS [7]. Bằng cách sử dụng phương pháp mô phỏng ĐLHPT, nhóm nghiên cứu của GS.TS. Võ Văn Hoàng đã cho thấy hiệu ứng kích thước của hạt nano Fe và đã xác định được khoảng nhiệt độ chuyển pha thủy tinh trong hạt nano kim loại Fe [42]. Gần đây, nhóm nghiên cứu của PGS.TSKH. Phạm Khắc Hùng sử dụng mô phỏng ĐLHPT đã chỉ ra rằng, khi hạt nano Fe và Fe_xB_{100-x} ($x = 96, 98$) vô định hình được ủ nhiệt ở nhiệt độ nằm trong khoảng 700-1100K thì các hạt nano này bị tinh thể hóa thành cấu trúc tinh thể dạng bcc [19]. Qua đó, nhóm nghiên cứu này đã giải thích cơ chế tinh thể hóa theo lý thuyết mầm tinh thể cổ điển.

Chương 2 PHƯƠNG PHÁP TÍNH TOÁN

Chương này, chúng tôi trình bày phương pháp xây dựng mô hình ĐLHPT nói chung và cụ thể là phương pháp xây dựng mô hình các hạt nano Fe, FeB. Đồng thời, trình bày về cách tính toán các đặc trưng vi cấu trúc như: hàm phân bố xuyên tâm, thừa số cấu trúc, phân bố số phối trí, độ dài liên kết và trực quan hoá cấu trúc của mô hình vật liệu.

2.1 Xây dựng mô hình động lực học phân tử

Trong mô phỏng, nghiên cứu một hệ vật liệu được bắt đầu từ việc tạo mô hình vật lý của hệ, giải phương trình chuyển động Newton cho tất cả các nguyên tử trong hệ cho đến khi hệ đạt đến trạng thái cân bằng rồi tiến hành khảo sát các đại lượng cần thiết theo yêu cầu nghiên cứu. Xét một hệ vật lý, giữa các nguyên tử trong hệ luôn có lực tương tác và thế năng tương tác. Các thành phần này phụ thuộc vào từng loại vật liệu và điều kiện vật lý cụ thể. Số lượng các nguyên tử trong mô hình là bao nhiêu để có thể vừa mô tả được tính chất của hệ vật liệu, vừa phù hợp với khả năng xử lý của máy tính. Như vậy, một số yếu tố cần quan tâm trong mô phỏng là: thế tương tác trong mô hình, lực tương tác, kích thước và điều kiện biên của mô hình.

2.1.1 Thế tương tác

Một trong các đại lượng quan trọng của phương pháp mô phỏng là thế năng tương tác của các nguyên tử. Khảo sát đại lượng này thu được nhiều thông tin cần thiết về cơ chế vi mô của hiện tượng vật lý diễn ra trong mô hình.

Xét một hệ gồm N nguyên tử, thế tương tác của hệ được xác định như sau:

$$U(r_1, r_2 \dots r_N) = \sum U_{ee} + \sum U_{NN} + \sum U_{Ne} \quad (2.1)$$

U : thế tương tác của hệ;

$\sum U_{ee}$: tổng thế tương tác giữa các electron ;

$\sum U_{NN}$: tổng thế tương tác giữa các hạt nhân;

$\sum U_{Ne}$: tổng thế tương tác giữa các hạt nhân với các electron;

Hay thế tương tác của hệ được xác định theo biểu thức:

$$U(r_1, r_2 \dots r_N) = \sum U_1(r_i, r_j) + \sum U_2(r_i, r_j) + \sum U_N(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (2.2)$$

U_1 : thế tương tác trong trường ngoài;

U_2 : thế tương tác cặp;

U_N : thế tương tác ba thành phần;

Việc tìm biểu thức chính xác của thế năng U là rất quan trọng để nghiên cứu chi tiết các hạt nhưng không thể tính toán được theo công thức trên. Vì vậy, người ta dùng các mô hình thế tương tác gần đúng. Các mô hình này được xây dựng từ việc so sánh và điều chỉnh để kết quả mô tả bởi mô hình thế này sao cho khớp với kết quả thực nghiệm. Trong mô hình có tương tác iôn, thế tương tác được xác định bởi tương tác giữa đám mây điện tử, giữa các iôn và giữa giữa đám mây điện tử với iôn. Và mô hình đơn giản của thế tương tác thường dùng trong các trường hợp này là thế cặp như: thế LJ, thế BKS, thế BM...

Thế tương tác cặp LJ

Thế tương tác cặp LJ được tìm ra bởi Lennard-Jones xác định theo biểu thức sau:

$$U_{LJ}(r_{ij}) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (2.3)$$

$U_{LJ}(r_{ij})$: thế tương tác giữa hai nguyên tử i và j ;

r : khoảng cách giữa hai nguyên tử;

r_0 : khoảng cách giữa hai nguyên tử khi thế năng của chúng cực tiểu;

Thành phần $\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12}$ mô tả tương tác đẩy giữa các nguyên tử và thành phần

$\left[-\left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$ mô tả tương tác hút giữa các nguyên tử trong hệ.

Thế tương tác cặp BKS

Thế tương tác cặp BKS được phát triển bởi B.W.H. Van Beest, G.J. Kramer và R.A. Van Santen. Thế tương tác BKS này có dạng như sau:

$$U_{ij}(r_{ij}) = z_i z_j \frac{e^2}{r_{ij}} + A_{ij} \exp(-B_{ij} r_{ij}) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (2.4)$$

Trong đó, i và j là loại nguyên tử; r_{ij} là khoảng cách giữa hai nguyên tử thứ i và j ; B_{ij} , C_{ij} và A_{ij} là các hằng số; z_i và z_j là điện tích điểm của các nguyên tử thứ i và j . Trong thế BKS, số hạng thứ nhất $\left(z_i z_j \frac{e^2}{r_{ij}} \right)$ mô tả tương tác Cu-lông giữa các ion. Số hạng thứ hai $\left(A_{ij} \exp(-B_{ij} r_{ij}) \right)$ mô tả tương tác gần, đó là tương tác đẩy điện tử-điện tử xuất hiện và chiếm ưu thế khi các nguyên tử tiến lại gần nhau đến mức các đám mây điện tử của chúng xen phủ lẫn nhau. Số hạng thứ ba $\left(-\frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \right)$ mô tả tương tác do sự phân cực cảm ứng có nguồn gốc từ sự phân bố các điện tử trong nguyên tử, thuộc loại tương tác gần, tương tác lưỡng cực-lưỡng cực.

Thế tương tác cặp BM

Một thế cặp khác cũng thường được sử dụng trong mô phỏng là thế tương tác Born-Mayer (BM) được xác định theo biểu thức:

$$U_{ij}(r_{ij}) = z_i z_j \frac{e^2}{r_{ij}} + B_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{R_{ij}}\right). \quad (2.5)$$

Trong đó z_i và z_j là điện tích điểm của các nguyên tử thứ i và j ; r_{ij} là khoảng cách giữa hai nguyên tử thứ i và j ; B_{ij} , và R_{ij} là các hằng số.

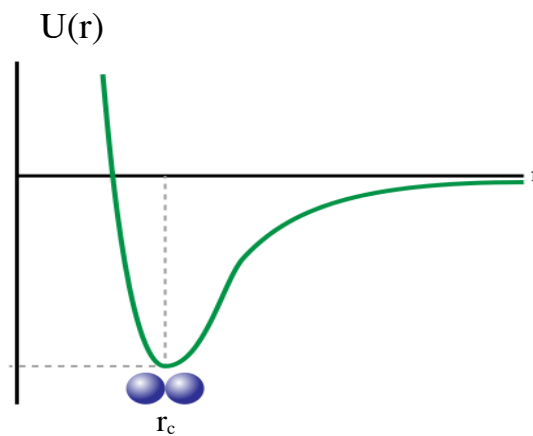
Ngoài ra còn có các mô hình thế tương tác cặp khác nữa được sử dụng trong phương pháp mô phỏng như thế tương tác cặp Morse-Stretch (MS), thế tương tác cặp Pauling (PL)...

Với các hệ vật liệu khác nhau, các tương tác xảy ra trong hệ khác nhau. Với mô hình có liên kết cộng hóa trị, mô hình thế được xây dựng là thế ba thành phần.

Vì vậy việc lựa chọn thể tương tác nào cho mô hình là rất quan trọng, quyết định đến độ chính xác của kết quả nghiên cứu.

2.1.2 Kích thước của mô hình

Giữa các nguyên tử trong hệ vật liệu luôn có lực tương tác và do đó luôn tồn tại thế năng tương tác giữa chúng. Sự phụ thuộc của thế tương tác vào khoảng cách hai nguyên tử được biểu diễn trên đồ thị hình 1. Gọi r_c là khoảng cách giữa hai nguyên tử mà thế tương tác giữa chúng coi như bằng không. Khi đó thế tương tác giữa các nguyên tử trong phạm vi có $r < r_c$ so với nguyên tử ta xét là đáng kể và các nguyên tử trong phạm vi này cần được đưa vào khảo sát. Như vậy, kích thước tối thiểu của mô hình được chọn là $L = 2r_c$.

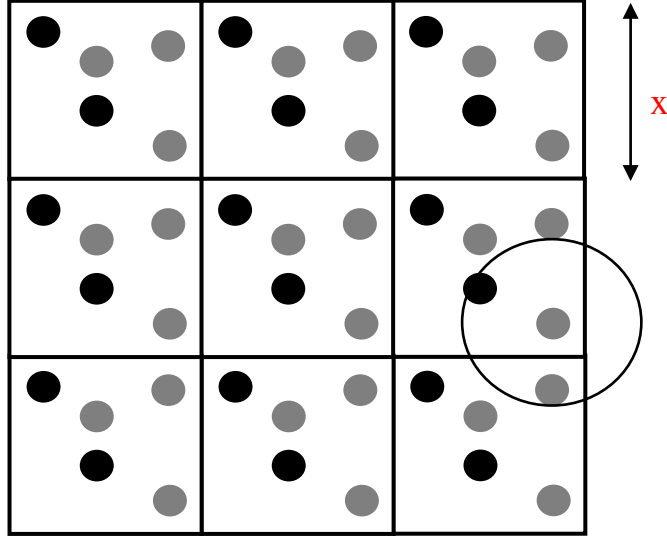


Hình 2.1 Đồ thị biểu diễn thế tương tác giữa các nguyên tử.

2.1.3 Điều kiện biên tuần hoàn

Với một mẫu vật liệu thì tỉ số các nguyên tử ở biên phụ thuộc vào kích thước của vật liệu. Lực tương tác lên các nguyên tử ở biên khác với các nguyên tử bên trong vật liệu. Khi mẫu có kích thước lớn thì sự khác nhau này có thể bỏ qua. Tuy nhiên, trong mô phỏng, số nguyên tử được sử dụng chỉ từ vài nghìn cho đến vài triệu nguyên tử. Kích thước mô hình này là rất nhỏ so với các mẫu khối thực tế. Để khắc phục hạn chế này, phương pháp mô phỏng sử dụng điều kiện biên tuần hoàn. Điều kiện biên tuần hoàn giúp không gian khảo sát của vật liệu được lặp đi lặp lại tương tự như mẫu khối. Khi đó hạn chế được ảnh hưởng của điều kiện biên.

Gieo ngẫu nhiên một hệ gồm N nguyên tử vào trong không gian mô phỏng là hình hộp lập phương có kích thước $L \times L \times L$. Cụ thể, tọa độ của nguyên tử thứ i dịch chuyển trên phương trục x với điều kiện biên tuần hoàn được xác định như sau:



Hình 2.2 Hình ảnh mô tả vật liệu có điều kiện biên tuần hoàn

$$\begin{cases} x'(i) = x(i) - L & \text{khi } x(i) > L \\ x'(i) = x(i) + L & \text{khi } x(i) < 0. \end{cases} \quad (2.6)$$

2.1.4 Các thông số của mô hình

Khi hệ ta xét đạt trạng thái cân bằng, các đại lượng vật lý không đổi theo thời gian như năng lượng, nhiệt độ, áp suất... Trong mô phỏng bằng phương pháp MD, có một số tập hợp được giữ không đổi như NVE, NVT, NPT... với N là số nguyên tử của hệ, P, V và T tương ứng là áp suất, thể tích và nhiệt độ của hệ. Xét mô hình NPT, năng lượng toàn phần của hệ (E) được xác định bằng tổng động năng (K) và thế năng (U) của hệ theo hệ thức:

$$E = K + U. \quad (2.7)$$

Thế năng của hệ được xác định bởi hệ thức sau:

$$U = \sum_{i>j}^N U_{ij}(\vec{r}_{ij}). \quad (2.8)$$

Động năng của hệ ở thời điểm t được xác định thông qua vận tốc của các hạt:

$$K(t) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i (\vec{v}_i(t))^2. \quad (2.9)$$

Nhiệt độ $T(t)$ của hệ ở thời điểm t được xác định bởi công thức:

$$\frac{3}{2} N k_B T(t) = K(t). \quad (2.10)$$

Nhiệt độ của mô hình được xác định bằng công thức sau:

$$T(t) = \frac{2}{3} \frac{K(t)}{k_B N} = \frac{1}{3 N k_B} \sum_{i=1}^N m_i (\vec{v}_i(t))^2. \quad (2.11)$$

Ở đây, $k_B = 1,381 \cdot 10^{-23}$ J/K là hằng số Boltzman. Áp suất $p(t)$ của hệ ở thời điểm t được xác định bởi công thức:

$$p(t) = \frac{N}{V} k_B T(t) + \frac{1}{3V} \sum_{i>j}^N \vec{r}_{ij}(t) \vec{F}_{ij}(t). \quad (2.12)$$

Các thông số của mô hình như nhiệt độ T , áp suất p có thể điều khiển theo mục đích nghiên cứu. Với một hệ vật liệu đã cho thì nhiệt độ có thể điều chỉnh thông qua điều chỉnh tốc độ của các nguyên tử trong mô hình theo thuật toán Verlet đã nêu ở trên.

2.2 Xây dựng mô hình động lực học phân tử của hạt nano Fe

Để tiến hành một mô phỏng động lực học phân tử tốt thì việc chọn lựa thế năng tương tác giữa các nguyên tử là rất quan trọng, đây là yếu tố ảnh hưởng đáng kể đến độ tin cậy của các kết quả thu được. Mặc dù, đã có một số thế được phát triển để nghiên cứu các hệ kim loại và hợp kim dạng kim loại - á kim VĐH. Tuy nhiên, đối với các mô hình với số lượng nguyên tử lớn và đặc biệt đối với kim loại và hợp kim VĐH với cơ sở Fe, Co và Ni thì thế tương tác cặp vẫn là thế chưa thể

thay thế. Trong đề tài này, chúng tôi lựa chọn thế tương tác cặp là thế Pak-Doyama vì tính đơn giản và thực tế cho thấy việc thực hiện thế tương tác này cho phép mô phỏng được vật liệu VĐH có nhiều tính chất phù hợp với số liệu thực nghiệm như: cấu trúc vi mô (HPBXT, TSCT và phân bố SPT), mật độ và một số tính chất vật lý ở các trạng thái hồi phục khác nhau. Thế tương tác cặp Pak-Doyama đã được sử dụng nhiều trong các mô phỏng trước đây khi nghiên cứu về các vật liệu Fe, FeB [8,10,16,18,20,28,42,43], thế này có dạng:

$$U(r) = \begin{cases} a(r+b)^4 + c(r+d)^2 + e, & 0 \leq r \leq r_{cutoff} \\ 0, & r_{cutoff} < r \end{cases} \quad (2.13)$$

trong đó $U(r)$ là thế tương tác có đơn vị eV, r là khoảng cách giữa các nguyên tử tính bằng Å, $r_{cát}$ là vị trí cực tiểu thứ nhất của HPBXT, các hệ số a, b, c, d, e được xác định từ số liệu thực nghiệm về module đàn hồi (Bảng 2.1).

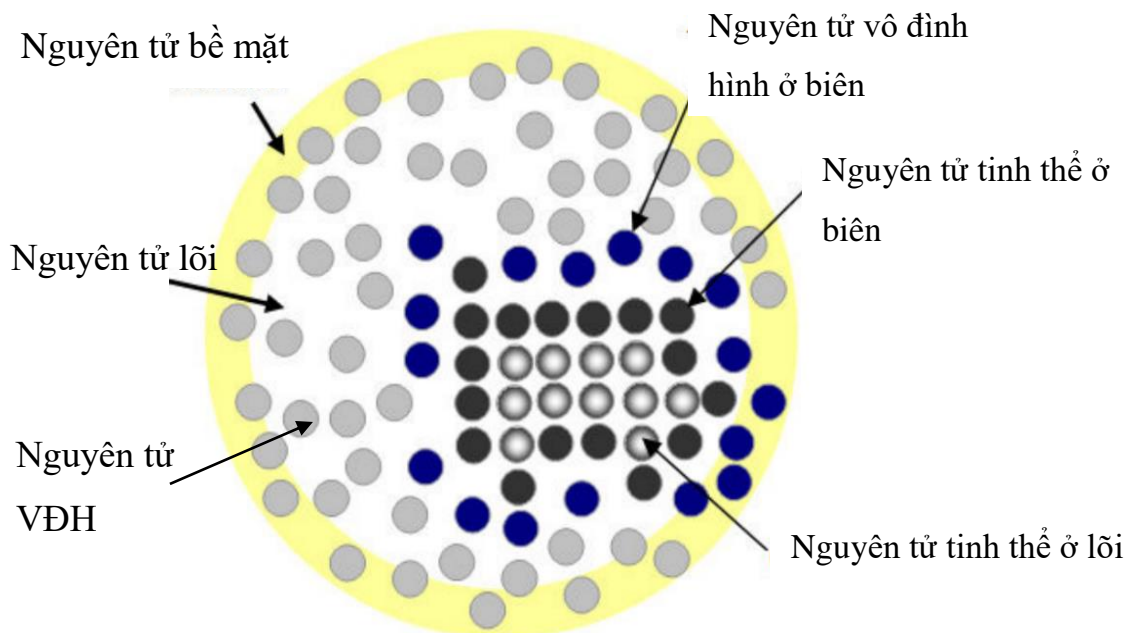
Bảng 2.1. Các hệ số của thế tương tác cặp Pak-Doyama đối với hệ hạt nano Fe

Hệ số	a	b	c	d	e	$r_{cát}$
Fe - Fe	-0,18892	-1,82709	1,70192	-2,50849	-0,19829	3,14 Å

Sau khi xác định thế tương tác giữa các nguyên tử trong mô hình, chúng tôi tiến hành xây dựng và khảo sát mô hình bằng phương pháp ĐLHPT. Các phương trình chuyển động được giải số bằng cách sử dụng thuật toán Verlet. Bước mô phỏng bằng $4,6 \times 10^{-14}$ s. Chúng tôi gieo ngẫu nhiên 10000 nguyên tử trong một hình cầu bán kính 34 Å với điều kiện biên tự do. Sau đó chạy thống kê hồi phục cho đến khi hệ đạt trạng thái cân bằng. Để tạo thành các mẫu với các nhiệt độ khác nhau, chúng tôi nung nóng mẫu trên đến 300K và tiếp tục hồi phục nhiệt mẫu này thêm 2×10^7 bước động lực học phân tử để hệ cân bằng, gọi hệ này là mẫu 300. Chúng tôi cũng đã chuẩn bị hai mẫu 300 để kiểm tra ảnh hưởng của các cấu hình ban đầu và thấy rằng cấu hình ban đầu đã không ảnh hưởng đến các thuộc tính cấu trúc. Để nghiên cứu quá trình tinh thể hóa chúng tôi đã chuẩn bị mẫu thứ hai bằng cách nung nóng mẫu 300 đến 900 K và sau đó ủ nhiệt mẫu 2×10^7 bước, mẫu này được gọi là mẫu 900.

Mô hình mô tả hạt nano Fe được chỉ ra như trên hình 2.3, bên trong mẫu có một đám tinh thể. Chúng tôi gọi các nguyên tử thuộc pha tinh thể là các nguyên tử tinh thể, các nguyên tử thuộc pha vô định hình là các nguyên tử vô định hình. Gọi N , N_{Am} , N_{Cr} tương ứng là tổng số các nguyên tử trong mẫu, số lượng nguyên tử vô định hình và số lượng nguyên tử tinh thể. Có một vùng biên giữa pha vô định hình và tinh thể, nên có hai loại nguyên tử tinh thể: nguyên tử tinh thể ở biên, là các nguyên tử tinh thể mà có lân cận là các nguyên tử tinh thể và cả các nguyên tử vô định hình. Loại thứ hai là các nguyên tử tinh thể ở lõi, là các nguyên tử tinh thể mà chỉ có lân cận là các nguyên tử tinh thể khác. Tương tự cũng có hai loại nguyên tử vô định hình. Gọi N_{CB} , N_{CC} tương ứng là số lượng các nguyên tử tinh thể ở biên và các nguyên tử tinh thể ở lõi. Theo đó, $N=N_A+N_C$; $N_{Cr}=N_{CC}+N_{CB}$.

Một số nguyên tử trong hạt nano ban đầu ở pha vô định hình (VDH), sau đó biến đổi thành pha tinh thể bcc. Nguyên tử là nguyên tử tinh thể bcc nếu nó thỏa mãn hai điều kiện sau: (1) có 14 nguyên tử lân cận, (2) 6 trong 14 nguyên tử lân cận này có



Hình 2.3 Mô hình hạt nano Fe

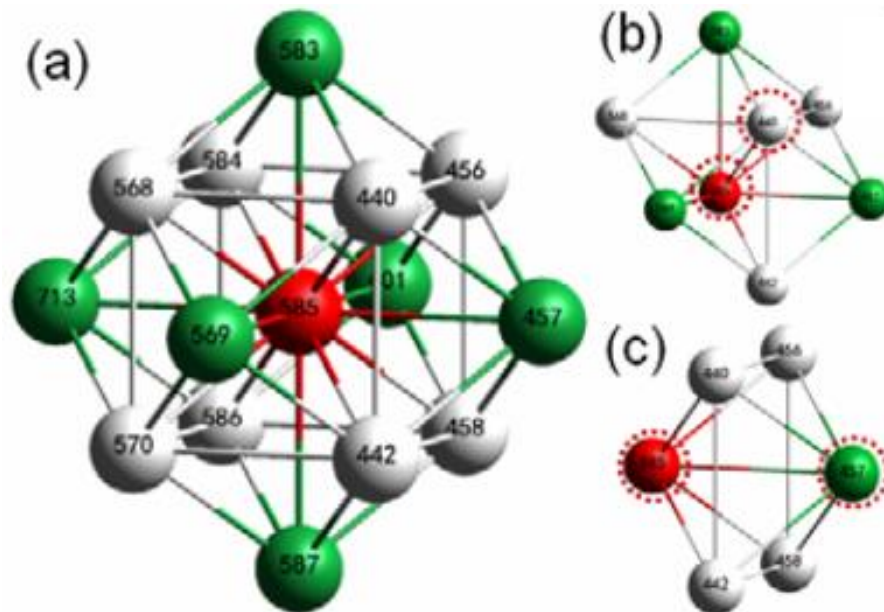
4 lân cận chung nguyên tử nhất định, 8 nguyên tử còn lại có 6 lân cận chung với nguyên tử nhất định. Bán kính ngắn được dùng để xác định nguyên tử lân cận là bằng 3,35 Å. Tập hợp gồm một nguyên tử tinh thể ở giữa và 14 nguyên tử lân cận

tạo thành một mầm cơ bản. Hai mầm cơ bản gọi là liên kết với nhau khi chúng có chung nhau ít nhất 1 nguyên tử tinh thể. Đám tinh thể bao gồm một số các mầm cơ bản liên kết với nhau.

Thuật toán xác định mầm:

Đầu tiên, lần lượt xét từng nguyên tử thứ i có SPT bằng 14. Khoảng cách từ 14 nguyên tử lân cận của nguyên tử thứ i đến nguyên tử thứ i là 3,35 Å (Bán kính ngắn nhất trong HPBXT). Tiếp theo, với nguyên tử thứ i mà nó có SPT 14, chúng tôi xét tập hợp 14 nguyên tử lân cận gần nhất của nguyên tử thứ i này. Nếu trong số 14 nguyên tử lân cận này có 6 nguyên tử có 4 lân cận gần nhất và có 8 nguyên tử có 6 lân cận gần nhất thì tập hợp 14 nguyên tử lân cận của nguyên tử thứ i + 01 nguyên tử thứ i (15 nguyên tử) này sẽ tạo thành một mầm tinh thể cơ bản trong mẫu vật liệu (xem hình 2.4).

Cuối cùng xét tập hợp tất cả các nguyên tử có SPT 14 thỏa mãn hai điều kiện trên, chúng tôi sẽ thống kê được số mầm tinh thể trong mẫu vật liệu mô phỏng.



Hình 2.4. Hình vẽ minh họa cách xác định nguyên tử tinh thể trong hạt nano Fe, trong đó: quả cầu màu đỏ biểu diễn nguyên tử có 14 nguyên tử lân cận; quả cầu màu xanh biểu diễn các nguyên tử có 4 lân cận chung; quả cầu màu xám biểu diễn các nguyên tử có 6 lân cận chung.

2.3 Xây dựng mô hình động lực học phân tử của hạt nano FeB

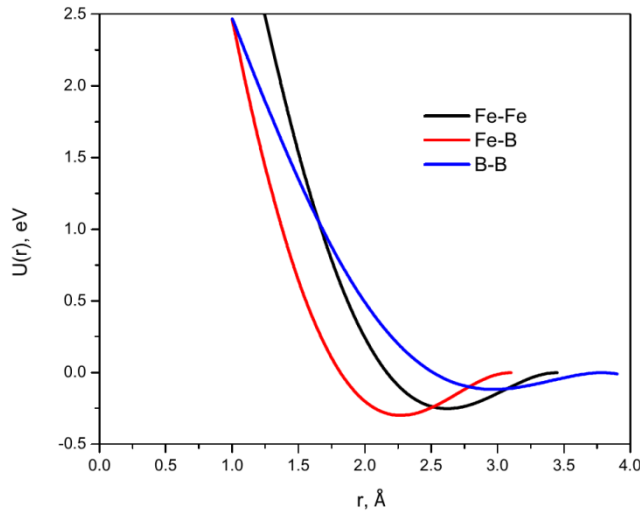
Tương tự với xây dựng mô hình hạt nano sắt thì hạt nano FeB cũng được xây dựng với mô hình sử dụng thế tương tác cặp Pak-Doyama có công thức:

$$U(r) = \begin{cases} a(r+b)^4 + c(r+d)^2 + e, & 0 \leq r \leq r_{cutoff} \\ 0, & r_{cutoff} < r \end{cases}$$

Trong đó $U(r)$ là thế năng tương tác cặp và r_{ij} là khoảng cách giữa các nguyên tử tính bằng Å, r_{cutoff} là bán kính ngắt; các hệ số a , b , c , d và e được xác định theo các số liệu thực nghiệm. Các thông số với hạt nano FeB được đưa ra trong Bảng 2.1.

<i>Bảng 2.2. Hệ số của thế tương tác cặp nguyên tử Pak-Doyama đối với vật liệu kim loại Fe-B</i>						
Cặp	a (eV/Å ⁴)	b (Å)	c (eV/Å ²)	d (Å)	e (eV)	$r_{cắt}$ (Å)
Fe-Fe	- 0,18892	- 1,82709	1,70192	- 0,50849	- 0,19829	3,44
Fe-B	- 0,22407	- 1,47709	2,01855	- 2,15849	- 0,23519	3,09
B-B	- 0,08772	- 2,17709	0,79028	- 2,85849	- 0,09208	3,79

Theo các thông số đó, thế Pak-Doyama được vẽ như một hàm của khoảng cách nguyên tử thể hiện trong hình 2.5.



Hình 2.5. Thế Pak-Doyama của các cặp nguyên tử Fe-Fe, Fe-B và B-B phụ thuộc vào khoảng cách giữa các nguyên tử.

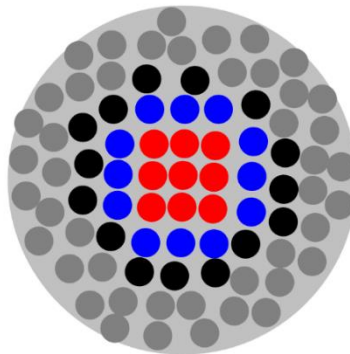
Chúng tôi dựng mẫu hạt nano Fe₉₅B₅ VDH chứa 5000 nguyên tử với thế tương tác Pak-Doyama ở nhiệt độ 900 K bằng phương pháp mô phỏng động lực học phân tử. Cụ thể, 5000 nguyên tử được gieo ngẫu nhiên trong hạt nano kích thước 28 Å với điều kiện biên tự do. Sau đó chạy thống kê hồi phục cho đến khi hệ đạt trạng

thái cân bằng. Để tạo thành các mẫu với các nhiệt độ khác nhau, chúng tôi nung nóng mẫu trên đến 300K và tiếp tục hồi phục nhiệt mẫu này thêm 2×10^7 bước động lực học phân tử để hệ cân bằng, gọi hệ này là mẫu 300. Chúng tôi cũng đã chuẩn bị hai mẫu 300 để kiểm tra ảnh hưởng của các cấu hình ban đầu và thấy rằng cấu hình ban đầu đã không ảnh hưởng đến các thuộc tính cấu trúc. Để nghiên cứu quá trình tinh thể hóa chúng tôi đã chuẩn bị mẫu bằng cách nung nóng mẫu 300 đến 900 K, sau đó hồi phục khoảng $9 \cdot 10^7$ bước.

Chúng tôi cũng dựng thêm hai mẫu hạt nano $\text{Fe}_{90}\text{B}_{10}$ VDH chứa 5000 nguyên tử bằng hai cách: (i) gieo ngẫu nhiên 5000 nguyên tử Fe và B trong quả cầu bán kính 28 Å; (ii) cách gieo ngẫu nhiên 4500 nguyên tử Fe trong quả cầu bán kính 28 Å và 500 nguyên tử B ở lớp cầu bề mặt. Các bước tiếp theo làm giống như tạo mẫu Fe_{95}B_5 .

Để thuận tiện cho việc thảo luận, các nguyên tử thuộc các pha vô định hình và tinh thể là được ký hiệu tương ứng là nguyên tử Am và Cr .

Tất cả các nguyên tử Am được chia thành hai nhóm: nguyên tử AB và AV, trong đó nguyên tử AB nằm ở vùng biên giữa pha vô định hình và tinh thể. Đối với các nguyên tử Cr, các loại tương ứng là CB và nguyên tử CV (xem Hình 2). Kí hiệu N_{Am} , N_{AV} , N_{AB} , N_{Cr} , N_{CB} và N_{CV} là số lượng các loại nguyên tử được đề cập ở trên. Rõ ràng $N_{Cr} = N_{CB} + N_{CV}$;



Hình 2.6 Sơ đồ minh họa của hạt nano; ở đây các hình tròn màu đỏ, xanh dương, đen và xám tương ứng biểu diễn cho nguyên tử CV, CB, AB và AV.

$N_{Am} = N_{AV} + N_{AB}$ và kí hiệu năng lượng trung bình của mỗi nguyên tử cho nguyên tử Am, Cr, CB and AB tương ứng với E_{Am} , E_{Cr} , E_{CB} và E_{AB} .

Để xác định một nguyên tử cụ thể là nguyên tử Cr hoặc Am, chúng tôi áp dụng các tiêu chí sau. Nguyên tử Fe được xác định là nguyên tử bcc nếu nguyên tử này thỏa mãn hai điều kiện: (i) nó có 14 lân cận; (ii) sáu trong số những lân cận đó có 4 nguyên tử là lân cận chung với nguyên tử đang xét và 8 lân cận còn lại có 6 lân cận chung với nguyên tử đó. Ở đây bán kính ngắt được sử dụng để xác định nguyên tử lân cận là 3,35 Å. Một mầm được định nghĩa là tập hợp gồm một nguyên tử CV và 14 nguyên tử Cr. Đám tinh thể được hình thành bởi một tập hợp các mầm mà mỗi mầm có ít nhất một nguyên tử Cr chung với một mầm khác.

Việc tìm ra nguyên tử CB và CV được thực hiện như sau. Ban đầu, tất cả các nguyên tử được gán cho nhãn '0'. Sau đó, mỗi nguyên tử thứ i được xác minh trên các tiêu chí tinh thể; $i = 1, 2 \dots N$ trong đó N là tổng số nguyên tử. Nếu nguyên tử thứ i là nguyên tử CV, thì nhãn của nó được đặt thành '1'. Lân cận của nguyên tử CV được đặt nhãn mới là '2' nếu nhãn cũ của nó là '0'. Khi quy trình này đã thực hiện cho tất cả các nguyên tử, nguyên tử CV và nguyên tử CB được xác định thông qua nhãn '1' và '2'. Các nguyên tử AV và AB được xác định bằng cách sử dụng cách tương tự.

2.4 Phân tích các đặc trưng vi cấu trúc, tính chất của vật liệu

2.4.1. Hàm phân bố xuyên tâm

Trong mô phỏng vật liệu ở trạng thái VDH, một đại lượng tuân theo quy tắc thống kê được sử dụng để xác định cấu trúc của vật liệu ở mức nguyên tử, đó là HPBXT. HPBXT có thể được xác định từ thực nghiệm thông qua TSCT [12,14,21,35,40,45]. Từ HPBXT, phân bố SPT trung bình và TSCT sẽ được tính toán số trong mô phỏng.

Theo cơ học thống kê, hàm tương quan cặp hay HPBXT, $g(\vec{r})$ được xác định như sau:

$$g(\vec{r}) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_{i,j \neq i} \delta(\vec{r}_{ij} - \vec{r}) \right\rangle, \quad (2.14)$$

trong đó V là thể tích của mẫu vật liệu, N là số nguyên tử chứa trong thể tích V . Phương trình (2.14) có thể viết lại một cách tường minh hơn như sau:

$$g(\vec{r}) = \frac{V}{N^2} \sum_{i,j \neq i}^N \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N P_N(\vec{r}^N) \delta(\vec{r}_{ij} - \vec{r}), \quad (2.15)$$

ở đây $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$, $\vec{r}^N = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$, $P_N(\vec{r}^N)$ là hàm phân bố xác suất và \vec{r}_i, \vec{r}_j là véc tơ toạ độ của các hạt thứ i và j . Véc tơ \vec{r} là một thông số xuất hiện như một biến thực ở vế trái của phương trình (giá trị của \vec{r} do chúng ta chọn). Hàm $g(\vec{r})$ có thể hiểu như là xác suất tìm thấy nguyên tử cách nguyên tử đang xét một véc tơ \vec{r} . Đối với hệ đẳng hướng, $g(r)$ chỉ phụ thuộc vào độ lớn của véc tơ \vec{r} . Tích phân (2.15) theo thể tích $V(r, \Delta r)$ giữa r và $r + \Delta r$ (ở đây $r = |\vec{r}|$) và giả sử lớp vỏ hình cầu là đủ mỏng, chúng ta sẽ thu được biểu thức:

$$\begin{aligned} \Rightarrow g(r) &\approx \frac{V}{4\pi r^2 \Delta r N^2} \int_{V(r, \Delta r)} d\vec{r} \sum_{i,j \neq i}^N \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N P_N(\vec{r}^N) \delta(\vec{r}_{ij} - \vec{r}) \\ &= \frac{V}{4\pi r^2 \Delta r N^2} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N P_N(\vec{r}^N) \sum_{i,j \neq i}^N \int_{V(r, \Delta r)} d\vec{r} \delta(\vec{r}_{ij} - \vec{r}). \end{aligned} \quad (2.16)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow g(r) &\approx \frac{V}{4\pi r^2 \Delta r N^2} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N P_N(\vec{r}^N) \sum_i n_i(r, \Delta r) \\ &= \frac{V}{4\pi r^2 \Delta r N^2} \left\langle \sum_i n_i(r, \Delta r) \right\rangle. \end{aligned} \quad (2.17)$$

Phương trình trên có thể viết lại gọn hơn như sau:

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_0}, \quad (2.18)$$

trong đó ρ_0 là mật độ nguyên tử trung bình trong thể tích V của mẫu vật liệu, $\rho(r)$ là mật độ nguyên tử ở khoảng cách r tính từ nguyên tử trung tâm.

$$\begin{cases} \rho_0 = \frac{N}{V} \\ \rho(r) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_i n_i(r, \Delta r) \right\rangle \end{cases} \quad (2.19)$$

HPBXT cặp trong chương trình mô phỏng được tính toán số bởi:

$$g_{\alpha\beta}(r) = N_{\alpha\beta} \left\langle \sum_i^{N_\alpha} \sum_j^{N_\beta} \delta(\vec{r}_{ij} - r) \right\rangle \quad (2.20)$$

trong đó α, β chỉ các loại nguyên tử,

$$N_{\alpha\beta} = \begin{cases} \frac{N}{\rho_0 N_\alpha (N_\beta - 1)} & \text{khi } \alpha = \beta \\ \frac{N}{\rho_0 N_\alpha N_\beta} & \text{khi } \alpha \neq \beta \end{cases} \quad (2.21)$$

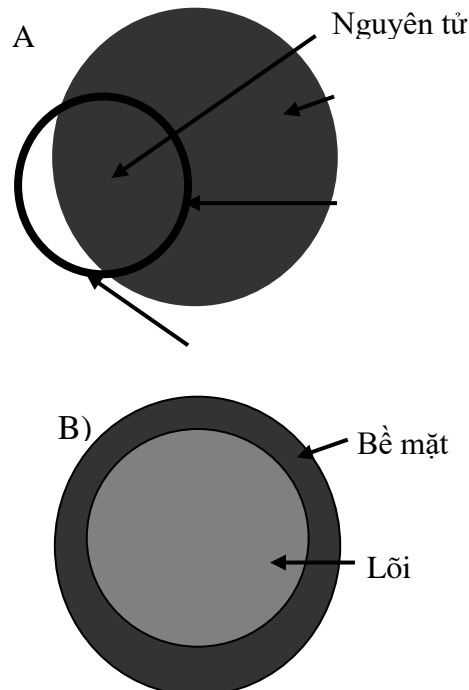
Ở đây N là tổng số nguyên tử trong mô hình, N_α và N_β lần lượt là số nguyên tử loại α và β , ρ_0 là mật độ nguyên tử trung bình trong thể tích V .

Hàm phân bố xuyên tâm của hạt nano

HPBXT đối với hạt nano được hạt định nghĩa bởi:

$$g(r) = \frac{\langle n(r) \rangle}{4\rho r^2 dr \rho_0} \quad (2.22)$$

Ở đây $n(r)$ là số nguyên tử trong lớp cầu có độ dày dr ở khoảng cách r tới nguyên tử xét, dấu $\langle \rangle$ có nghĩa là trung bình trên toàn bộ các nguyên tử khác trong hệ; ρ_0 là mật độ số hạt trong mẫu. Trong trường hợp hạt nano thì lớp cầu có hai



Hình 2.7 Minh họa sự xác định HPBXT đối với hạt nano (A); Lõi và bề mặt hạt nano (B); Ba vùng trong hạt nano (C).

phần: Phần ở trong hạt nano chứa một số lượng các nguyên tử và phần ở ngoài hạt nano ở đó không có nguyên tử nào (xem hình 2.7). Đối với hạt nano cầu chúng tôi xác định hàm $g_{nano}(r)$ như sau:

$$g_{nano}(r) = \frac{\langle n_{nano}(r) \rangle}{\langle V_{in} \rangle \rho_{nano}} \quad (2.23)$$

Ở đây ρ_{nano} là mật độ nguyên tử trong toàn hạt nano; $n_{nano}(r)$ là số nguyên tử ở phần bên trong của lớp cầu; V_{in} và V_{out} tương ứng là thể tích phần bên trong và phần bên ngoài của lớp cầu; $V_{in} + V_{out} = 4\pi r^2 dr$. Hạt nano chứa lõi với mật độ bằng mật độ mẫu khối và bề mặt với mật độ thấp hơn như có thể thấy trên hình 2.7.

2.4.2 Số phối trí

Số phối trí trung bình $Z_{\alpha\beta}$ được xác định bằng biểu thức tích phân pick thứ nhất của HPBXT tương ứng:

$$Z_{\alpha\beta} = 4\pi\rho_j \int_0^{r_c} g_{\alpha\beta}(r)r^2 dr \quad (2.24)$$

trong đó, r_c là bán kính ngắt, thường được chọn là vị trí cực tiểu ngay sau pick thứ nhất của HPBXT $g_{\alpha\beta}(r)$. Giá trị của $Z_{\alpha\beta}$ cho ta biết trong hình cầu có tâm ở vị trí của một nguyên tử loại α và bán kính là r_c , có bao nhiêu nguyên tử loại β .

2.4.3 Kỹ thuật trực quan hóa các đặc trưng cấu trúc

Phương pháp trực quan hay trực quan hóa là cần thiết đối với hoạt động của con người trong việc chuyển đổi dữ liệu sang dạng đồ họa mà các thông tin ẩn có thể được nhìn thấy. Mặt khác, trực quan hóa là quá trình tạo ra những thứ không nhìn thấy thành có thể nhìn thấy. Quá trình chuyển đổi các dữ liệu sang dạng đồ họa có thể xảy ra bất cứ ở đâu, có thể trên một tờ giấy hoặc màn hình máy tính. Mặt khác, trực quan hóa là một hoạt động mà con người tham gia vào nhận thức và như là một công cụ giúp con người có sự hiểu biết tốt hơn về các dữ liệu vốn có. Các dữ liệu khoa học ẩn chứa nhiều thông tin chưa biết đòi hỏi cần có kiến thức cơ bản và các công cụ tốt để giải mã các thông tin đó. Trực quan hóa là một công cụ làm cho các thông tin chưa biết chuyển thành dạng đồ họa, gọi lên hình ảnh tương tượng ở

trong đầu và trở nên rõ ràng, dễ được tiếp thu và hiểu biết hơn. Tuy nhiên, vấn đề không đơn giản và trở nên phức tạp bởi vì có nhiều yếu tố liên quan đến quá trình trực quan hóa và hiểu hình ảnh trực quan như sự nhận thức, kiến thức về lĩnh vực chuyên môn, cách phân tích dữ liệu chuyển đổi... Phương pháp trực quan hóa cũng góp phần giải quyết nhanh các vấn đề còn chưa được làm sáng tỏ trong tập hợp các dữ liệu có giá trị ngày càng tăng nhanh do kỹ thuật tính toán, công nghệ máy tính ngày càng được nâng cấp.

Máy tính có khả năng tính toán và lưu trữ một khối lượng lớn các kết quả nghiên cứu. Tốc độ tăng nhanh của khoa học tính toán từ giữa những năm 80 đã cung cấp tập hợp lớn dữ liệu. Việc thu thập thông tin không còn là vấn đề khó khăn. Tuy nhiên dữ liệu thu thập được đôi khi quá nhiều khiến các nhà nghiên cứu khó có thể quan sát theo dõi được hết các con số hoặc toàn bộ các kết quả cung cấp dưới dạng văn bản hay bảng biểu vì vậy việc hiểu ý nghĩa đầy đủ của các thông tin thu thập là không hề đơn giản. Phương pháp trực quan hóa ra đời giải quyết ít nhiều vấn đề này, có vai trò kết nối trực giác của con người với máy tính, giúp có cái nhìn thấu đáo hơn về các thông tin thu thập. Là phương pháp đem lại nhiều hứa hẹn trong việc lấy ra các thông tin có giá trị từ tập hợp lớn các dữ liệu thu thập được, truyền đạt các ý tưởng, trình bày các thông tin ẩn chứa trong dữ liệu và khai thác khối lượng lớn các dữ liệu từ các giả thuyết đưa ra dưới dạng hình ảnh nhằm trình bày vấn đề một cách rõ ràng dễ hiểu. Nó cũng là phương pháp tận dụng các phương pháp khoa học đã tồn tại đồng thời cung cấp cái nhìn khoa học mới đầy đủ thông qua khả năng trực quan hình ảnh.

Có nhiều cách để phân loại trực quan. Tuy nhiên, thường thấy trực quan hóa được phân ra hai loại cơ bản như sau: Trực quan khoa học (scientific visualization) và trực quan thông tin (information visualization).

Trực quan khoa học: là phương pháp liên quan đến trực quan hóa các dữ liệu vật lý, dữ liệu khoa học và kỹ thuật (Visualization of physical data). Trực quan khoa học nghiên cứu và biểu diễn các dữ liệu khoa học dưới dạng hình ảnh trực quan giúp con người có hiểu biết sâu sắc hơn về các dữ liệu thu thập. Nó chuyển đổi các biểu tượng thành dạng hình học, đồ họa tạo điều kiện cho các nhà nghiên cứu quan sát

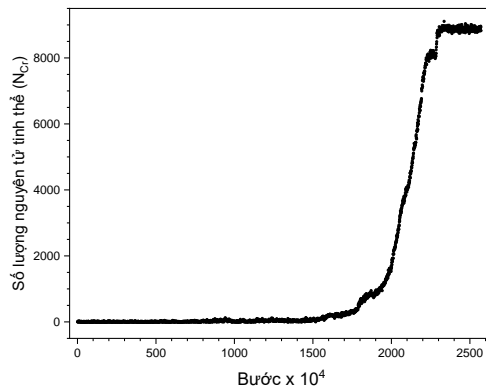
mô phỏng và tính toán của họ. Nó làm phong phú thêm các khám phá khoa học và thúc đẩy con người có hiểu biết sâu sắc hơn. Phương pháp trực quan đã được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khác nhau như: Địa vật lý, toán học ứng dụng, vũ trụ, hóa sinh, hoặc nghiên cứu y sinh. Ví dụ: Trực quan các tầng ô zôn trên trái đất.

Trực quan thông tin: là phương pháp liên quan đến trực quan hóa các dữ liệu phi vật lý như dữ liệu về kinh tế, các dữ liệu trừu tượng (Visualization of abstract data). Nó biểu diễn các dữ liệu trừu tượng, phi vật lý dưới sự tương tác, hỗ trợ của máy tính để tăng khả năng nhận thức hiểu biết của con người Ví dụ về trực quan thông tin như hình trên.

Chương 3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

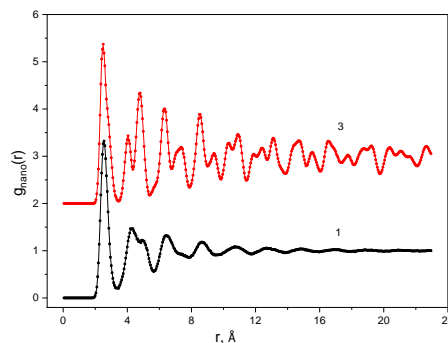
Trong chương này, chúng tôi tiến hành khảo sát cấu trúc và nghiên cứu quá trình tinh thể hóa của các hạt nano Fe_{95}B_5 và $\text{Fe}_{90}\text{B}_{10}$. Từ đó có thể chỉ rõ được sự khác nhau về cấu trúc của các hạt nano, đồng thời cho biết ảnh hưởng của nguyên tử B đến quá trình hình thành các cấu trúc khác nhau trong hạt nano.

3.1 Vi cấu trúc và tính chất nhiệt động của hạt nano Fe



Hình 3.1 Sự phụ thuộc của số lượng nguyên tử Cr vào bước ủ đối với mẫu 900.

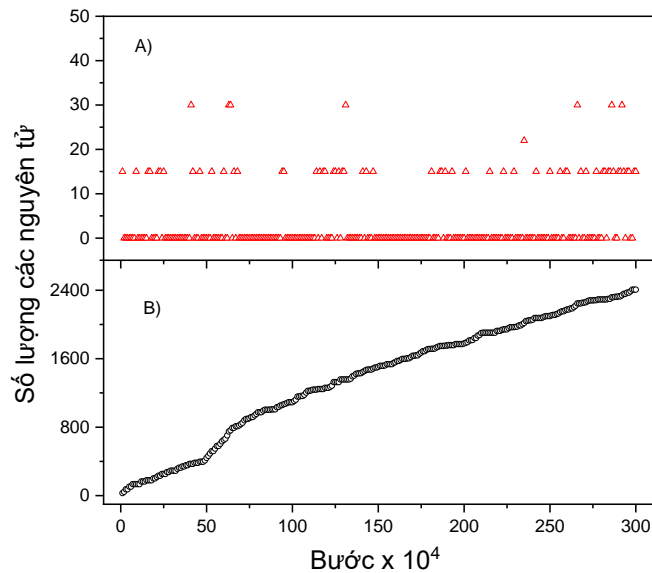
Trong hình 3.1, chúng tôi biểu diễn số lượng nguyên tử Cr (N_{Cr}) phụ thuộc vào số bước (thời gian) ủ. Quá trình có thể được chia thành ba thời kỳ. Trong giai đoạn đầu tiên, chúng tôi không tìm thấy bất kỳ đám tinh thể ổn định nào. Chỉ có rất ít các mầm hình thành và tan rã trong thời gian ngắn. Trong giai đoạn thứ hai N_{Cr} tăng nhanh cho thấy sự lớn lên đáng kể của các đám tinh thể. Trong giai đoạn thứ ba, N_{Cr} dao động nhỏ xung quanh một giá trị cố định, cho thấy quá trình tinh thể hóa hoàn thành.



Hình 3.2 Các HPBXT được xác định trong giai đoạn đầu tiên (1) và trong giai đoạn thứ ba (3).

Các hàm phân bố xuyên tâm cặp (HPBXT) được xác định tại trong giai đoạn đầu tiên và thứ ba được biểu diễn như hình 3.2. HPBXT ở giai đoạn thứ ba có nhiều đỉnh thể hiện cấu trúc tinh thể, còn HPBXT ở giai đoạn đầu tương tự như HPBXT của mẫu khối, điều này cho biết rằng cấu trúc của hạt nano ở 900K trước khi ủ vẫn là vô định hình.

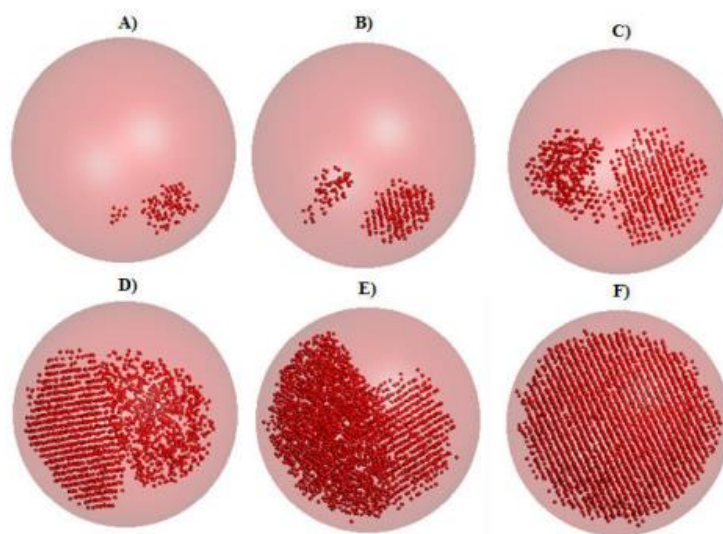
Hình 3A, cho thấy số N_{Cr} trong $3 \cdot 10^6$ bước trong giai đoạn đầu tiên, có thể thấy rằng N_{Cr} thay đổi trong khoảng từ 0 đến 30 nguyên tử. Điều này có nghĩa là các mầm hình thành và tan rã trong thời gian ngắn.



Hình 3.3 A) Số lượng nguyên tử Cr được phát hiện trong $3 \cdot 10^6$ bước ở giai đoạn đầu tiên; B) số lượng nguyên tử Cr được ghi lại trong khoảng thời gian này.

Để xác định nguyên tử nào là nguyên tử Cr trong khoảng thời gian xem xét, tại mọi bước MD chúng tôi tìm các nguyên tử Cr và ghi lại chúng. Số lượng nguyên tử Cr được ghi lại được hiển thị trong hình 3B. Có thể thấy rằng hạt nano vô định hình chứa một số nhóm nhỏ bao gồm các nguyên tử vô định hình ở gần nhau và các nhóm này phân bố khắp mọi nơi trong hạt nano. Các nguyên tử Am của các nhóm này sắp xếp giống mạng tinh thể bị méo. Đôi khi chúng sắp xếp lại và tạo thành mầm. Xem xét thêm chúng tôi thấy số lượng nguyên tử Cr được ghi lại trong lõi lớn hơn nhiều so với bề mặt, điều này là do cấu trúc vô định hình xốp của bề mặt.

Trong hình 3.4, chúng tôi trực quan hóa về sự sắp xếp các nguyên tử Cr tại vài thời điểm khác nhau trong giai đoạn thứ hai. Đầu tiên, có hai đám tinh thể hình thành trong lõi. Sau đó, các đám này lớn lên và hợp nhất thành một đám lớn. Cuối cùng, đám phát triển bao phủ khắp trong hạt nano. Điều đáng lưu ý là các nguyên tử Cr tập hợp gần nhau và tạo thành hai đám. Từ hình 3.4 cho thấy: (i) Giai đoạn thứ hai không giống như giai đoạn đầu tiên, ở đây, các đám tinh thể ổn định đã được tạo ra trong lõi; (ii) Các mầm mới lúc này không được tạo ra ở những nơi khác nhau, mà chỉ ở các vùng biên của đám tinh thể; (iii) Sự lớn lên của các đám tinh thể bị dừng lại khi đến gần bề mặt. Như vậy, tần xuất hình thành mầm trong các vùng biên lớn hơn nhiều lần so với vùng vô định hình. Các đám tinh thể phát triển theo hướng bao phủ lõi và sau đó lan ra bề mặt. NP tinh thể hóa hoàn toàn bao gồm lõi có cấu trúc tinh thể bcc và bề mặt có cấu trúc vô định hình xốp.

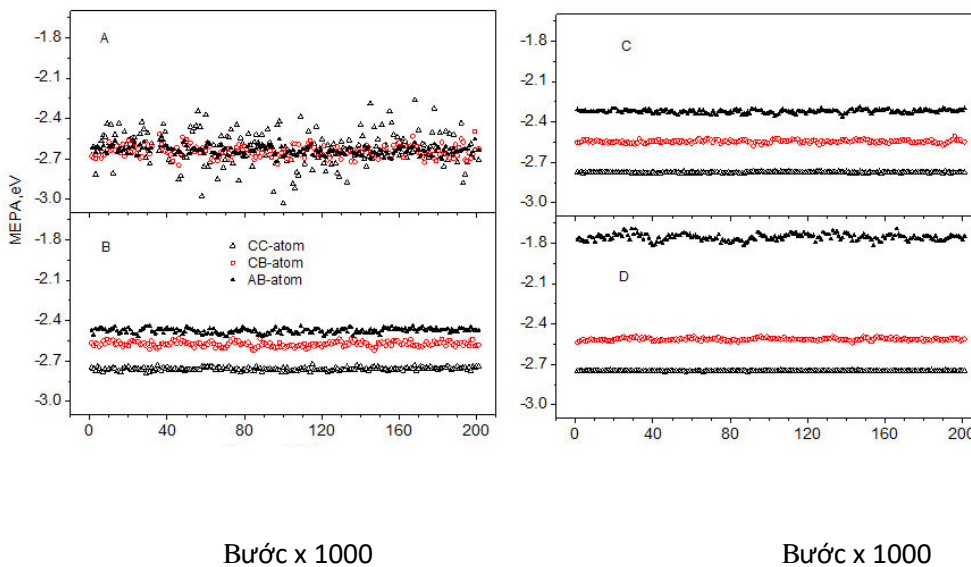


Hình 3.4 Ảnh chụp sự sắp xếp các nguyên tử Cr: A) $N_{Cr} = 188$; B) $N_{Cr} = 568$; C) $N_{Cr} = 1651$; D) $N_{Cr} = 4440$; E) $N_{Cr} = 6162$; F) $N_{Cr} = 8907$

Hãy xem xét một đám tinh thể nhỏ, các nguyên tử CC và nguyên tử CB có thể sắp xếp lại và làm đám tinh thể bị tan rã. Sự sắp xếp lại này phụ thuộc vào thế năng trung bình trên mỗi nguyên tử (MEPA) cho các nguyên tử CB, nguyên tử CC và nguyên tử AB. Cụ thể, nếu MEPA của nguyên tử CB và CC gần với MEPA của nguyên tử AB, thì việc sắp xếp lại như vậy là dễ dàng xảy ra. Trường hợp MEPA của các nguyên tử đó nhỏ hơn nhiều so với nguyên tử AB, sự sắp xếp lại như vậy là

khó xảy ra. Do đó, thông tin quan trọng về cách hình thành mầm, có thể được nghiên cứu từ MEPA cho các nguyên tử CB, nguyên tử CC và nguyên tử AB.

Sự phụ thuộc theo thời gian của MEPA cho các loại đám khác nhau được hiển thị trong hình 3.5, có thể thấy rằng đối với các đám tinh thể nhỏ, MEPA của nguyên tử CB gần với MEPA của nguyên tử AB và MEPA của nguyên tử CC thấp đáng kể, có nghĩa là các đám tinh thể không ổn định. Khi kích thước của các đám tinh thể tăng lên, MEPA của nguyên tử AB tăng lên, điều này có liên quan đến sự lớn lên của đám tinh thể từ lõi ra bề mặt, nơi năng lượng của các nguyên tử lớn hơn năng lượng trong lõi. Trong trường hợp các đám tinh thể lớn, MEPA của các loại nguyên tử khác nhau giảm dần theo thứ tự sau: Nguyên tử AB → Nguyên tử CB → Nguyên tử CC. Theo đó là sự lớn lên của đám tinh thể dẫn đến sự giảm năng lượng của hạt nano.

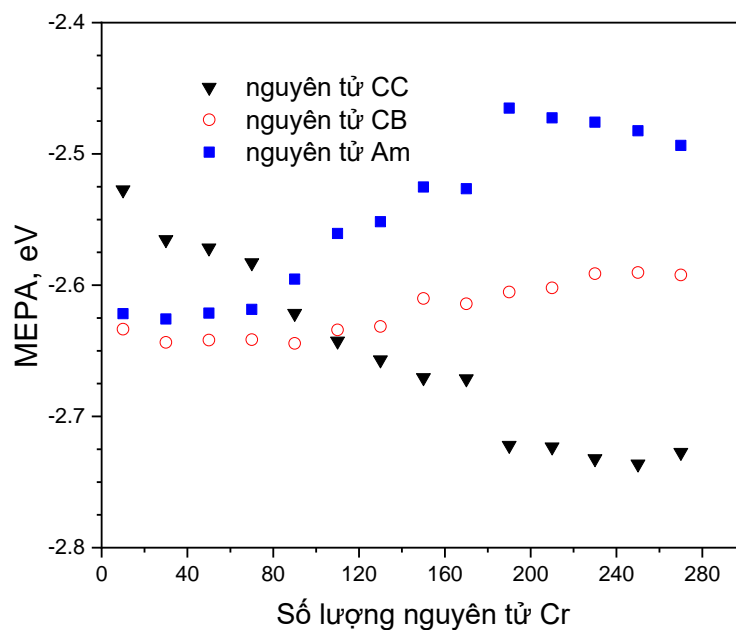


Hình 3.5 MEPA của các loại nguyên tử khác nhau phụ thuộc vào số bước cho các đám tinh thể kích thước khác nhau: A) $N_{Cr} = 15-85$ nguyên tử; B) $N_{Cr} = 600-700$ nguyên tử; C) $N_{Cr} = 4100-4400$ nguyên tử; D) $N_{Cr} = 8900-9100$ nguyên tử.

MEPA của các loại nguyên tử khác nhau phụ thuộc vào số lượng nguyên tử Cr trong đám được thể hiện trong hình 3.6. Tại điểm 120 nguyên tử trong đó MEPA của nguyên tử CC và nguyên tử CB nhỏ hơn nguyên tử AB. Điểm này tương ứng

với kích thước tới hạn. Các đám có kích thước lớn hơn giá trị tới hạn là ổn định và có xu hướng phát triển.

Tóm lại, các kết quả trên chỉ ra rằng ở giai đoạn đầu của việc ủ các mầm nhỏ khác nhau xuất hiện ở khắp mọi nơi trong hạt nano. Do cấu trúc xếp của bề mặt, nên mầm hình thành trong lõi lớn hơn nhiều so với bề mặt. MEPA của các nguyên tử CB và nguyên tử CC của các đám nhỏ là gần với MEPA của các nguyên tử AB.



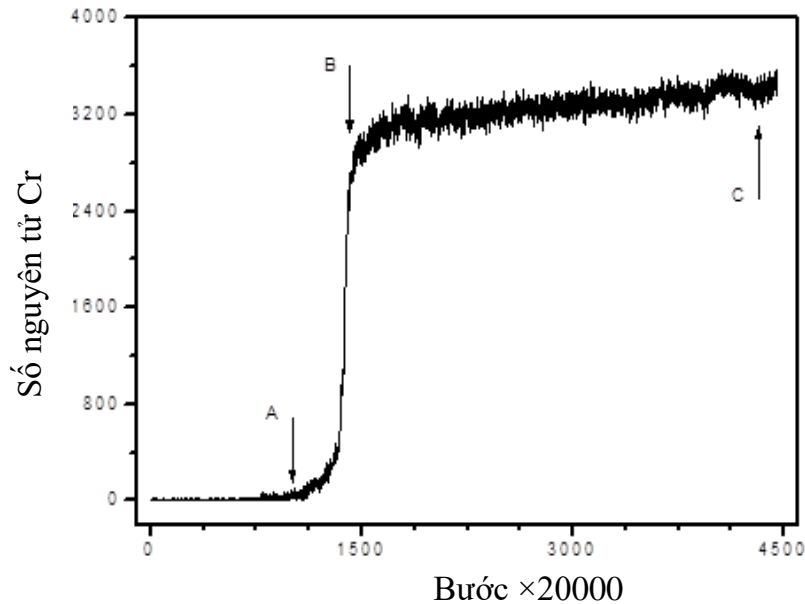
Hình 3.6 Sự phụ thuộc của MEPA vào số lượng nguyên tử Cr trong đám tinh thể.

Các mầm nhỏ không ổn định và tan ra trong thời gian ngắn. Sau thời gian ủ dài một số mầm gần nhau tạo ra một đám tinh thể ổn định trong lõi của hạt nano. Không giống như đám nhỏ, MEPA của các loại nguyên tử khác nhau ứng với đám ổn định giảm theo thứ tự: nguyên tử AB \rightarrow nguyên tử CB \rightarrow nguyên tử CC. Thứ tự này dẫn đến đám tinh thể phát triển lớn hơn. Sự lớn lên của đám tinh thể bị cản trở khi vùng biên của đám tinh thể di chuyển đến bề mặt hạt nano. Do đó, đám tinh thể phát triển theo hướng bao phủ lõi và sau đó lan ra bề mặt. Mẫu kết tinh hoàn toàn bao gồm pha tinh thể trong lõi và pha vô định hình trên bề mặt.

3.2 Vi cấu trúc và tính chất nhiệt động của hạt nano Fe_xB_{100-x}

3.2.1 Cơ chế tinh thể hóa và vai trò của nguyên tử Bo trong quá trình tinh thể hóa hạt nano Fe_xB_{100-x}

Khảo sát sự biến đổi số nguyên tử tinh thể theo thời gian sẽ cung cấp những thông tin quan trọng về sự biến đổi cấu trúc hạt nano. Hình 3.7 chúng tôi vẽ số nguyên tử tinh thể N_{Cr} như là hàm của thời gian (bước ĐLHPT) trong hạt nano $Fe_{95}B_5$ ở nhiệt độ 900 K. Theo hình 3.7, sự thay đổi số nguyên tử tinh thể theo thời gian có thể chia thành 3 giai đoạn. Trong đó, giai đoạn 1 kéo dài tới điểm A, ở mỗi

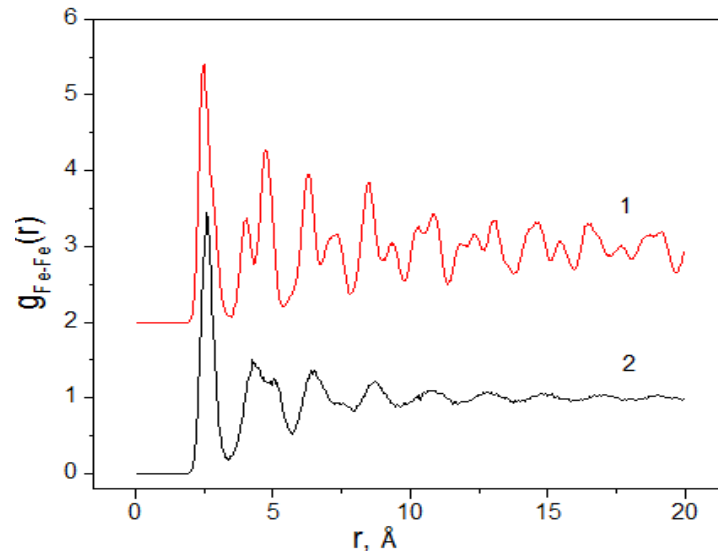


Hình 3.7 Số nguyên tử tinh thể N_{Cr} phụ thuộc vào thời gian đối với mẫu $Fe_{95}B_5$ được ủ ở 900 K.

bước ĐLHPT, chúng tôi phát hiện hoặc không có nguyên tử tinh thể nào hoặc chỉ thấy số lượng nhỏ các nguyên tử tinh thể.

Các mầm này không bền vững và tan ra trong thời gian rất ngắn. Giai đoạn thứ 2 kéo dài từ điểm A đến B, ở đây số lượng nguyên tử tinh thể tăng nhanh, không giống giai đoạn 1, hình thành các mầm tinh thể ổn định và mầm này lớn dần theo thời gian. Trong giai đoạn thứ 3, số nguyên tử tinh thể N_{Cr} dao động mạnh quanh giá trị xác định và số nguyên tử tinh thể N_{Cr} tăng không đáng kể theo thời gian.

Vì nồng độ nguyên tử B rất nhỏ so với nồng độ nguyên tử Fe, do đó chúng tôi chỉ xét HPBXT của cặp Fe-Fe mà không cần xét cặp Fe-B và B-B. HPBXT đối với cặp Fe-Fe được xác định ở giai đoạn đầu và giai đoạn thứ 3 được vẽ như thấy trong hình 3.8 HPBXT của pha rắn hình thành ứng với giai đoạn 1 tương tự như



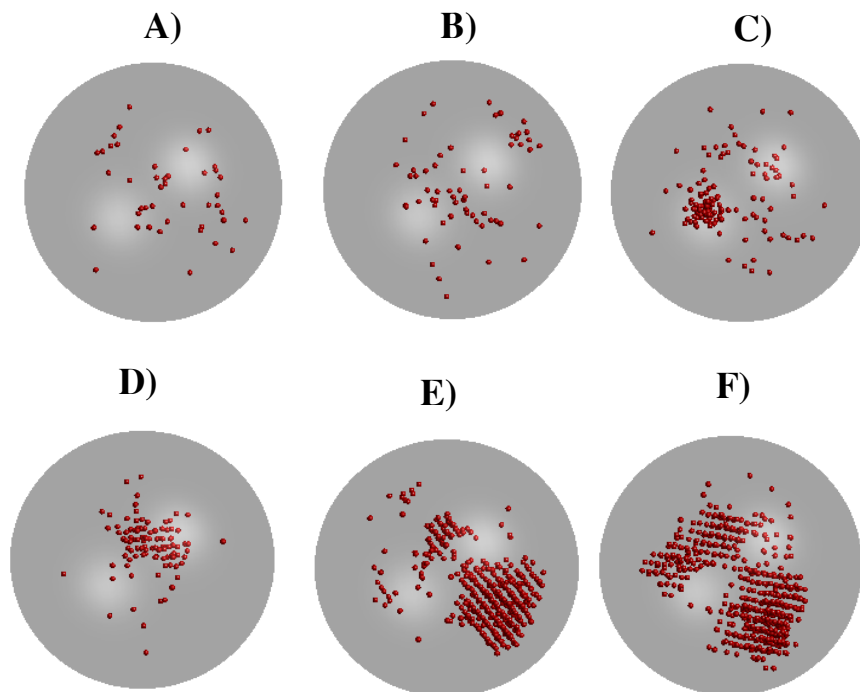
Hình 3.8 HPBXT của mẫu $Fe_{95}B_5$, nhiệt độ 900 K ở giai đoạn thứ 3 là đường (1) và ở giai đoạn 1 là đường (2).

HPBXT của mẫu khối VĐH. Trên hình 3.8 cho thấy độ cao và vị trí của cực đại thứ nhất lần lượt là 3,21 và 2,51 Å. Đặc biệt đỉnh thứ 2 của HPBXT ở giai đoạn đầu bị tách thành 2 đỉnh nhỏ, đỉnh nhỏ bên trên trái đặt tại vị trí 4,1 Å, đỉnh bên phải đặt tại vị trí 5 Å. Đỉnh nhỏ bên trái cao hơn bên phải (độ cao 1,5 so với 1,1). Trong khi đó, HPBXT xác định trong giai đoạn 3 có nhiều đỉnh rõ nét chỉ ra cấu trúc tinh thể. Đỉnh thứ nhất có độ cao 5,4 dao động quanh vị trí 2,55 Å tương ứng với khoảng cách ngắn nhất ($3^{1/2}a/2$), ở đây a là hằng số mạng. Tuy nhiên đỉnh này có đặc điểm không tách ra hoàn toàn vì tồn tại pha VĐH. Đỉnh thứ 2 chứa khoảng cách $2^{1/2}a$ có độ cao 3,4 được thấy quanh giá trị 4,1Å. Đỉnh thứ 3 có độ cao 4,4 và vị trí quanh giá trị 5 Å tương ứng với khoảng cách $3^{1/2}a$ và $(11/4)^{1/2}a$. Giống như đỉnh thứ nhất, đỉnh thứ 3 không thấy sự tách đỉnh. Kết quả thu được khi phân tích HPBXT như trên chứng tỏ sự tách tinh thể Fe bcc từ hạt nano $Fe_{95}B_5$ VĐH.

Khoảng thời gian	1	2	3	4	5	6
n_{cv}	44	63	118	99	338	501
$\langle t_{nucleus} \rangle$ (số bước)	1373	1634	15563	21668	95259	96622

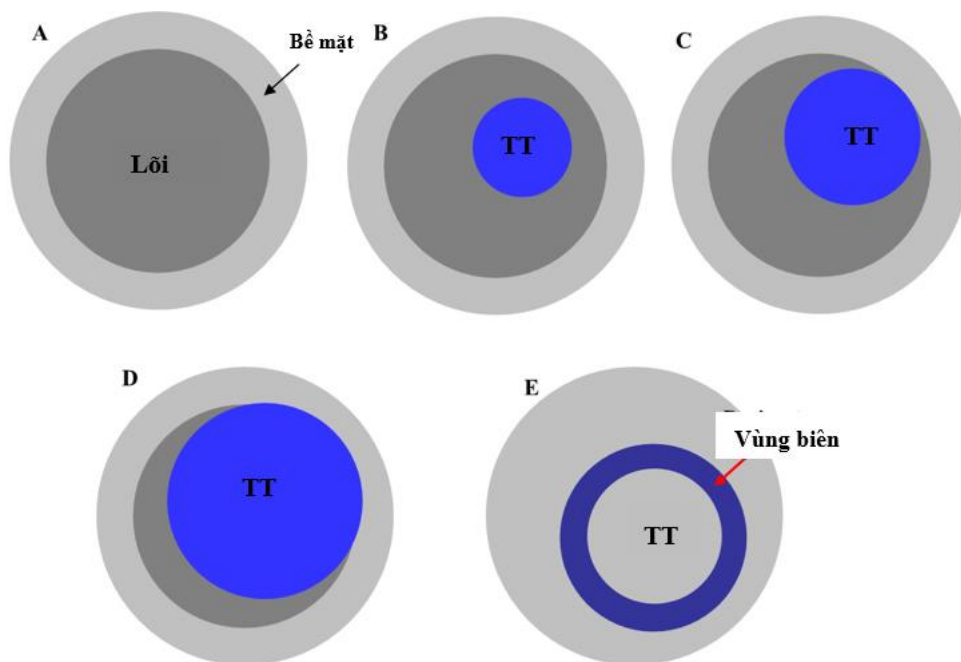
Để chi tiết hơn về sự tạo mầm như thế nào, chúng tôi quan sát các mầm trong 6 khoảng thời gian tách biệt, mỗi khoảng thời gian kéo dài 5×10^5 bước và tất cả thuộc giai đoạn 1. Thời điểm bắt đầu của khoảng thứ i là t_i ($i=1,2,\dots,6$; $t_1 < t_2 < \dots < t_6$ và $t_{i+1}-t_i > 5 \cdot 10^5$). Trong các khoảng thời gian quan sát các mầm không ổn định và tan trong thời gian ngắn. Điều đó cho thấy rằng một số nguyên tử trong hạt nano là nguyên tử tinh thể trong thời gian ngắn.

Chúng tôi kí hiệu thời gian sống trung bình của mầm là $\langle t_{\text{nucleus}} \rangle$. Chúng tôi cũng tìm thấy các nguyên tử là nguyên tử tinh thể ở lõi trong khoảng thời gian quan sát. Số lượng các nguyên tử này được ký hiệu là n_{cv} . Các giá trị n_{cv} và $\langle t_{\text{nucleus}} \rangle$ được liệt kê trong Bảng 3.1. Chúng ta có thể thấy rằng cả hai đều tăng nhanh từ khoảng thời gian thứ nhất đến thứ sáu, nghĩa là hạt nano vô định hình sau khi ủ thì nhiều nguyên tử đi theo con đường hình thành mầm và thời gian sống của mầm trở nên dài hơn.



Hình 3.9 Ảnh phân bố không gian của các nguyên tử tinh thể ở lõi được xác định trong sáu khoảng thời gian.

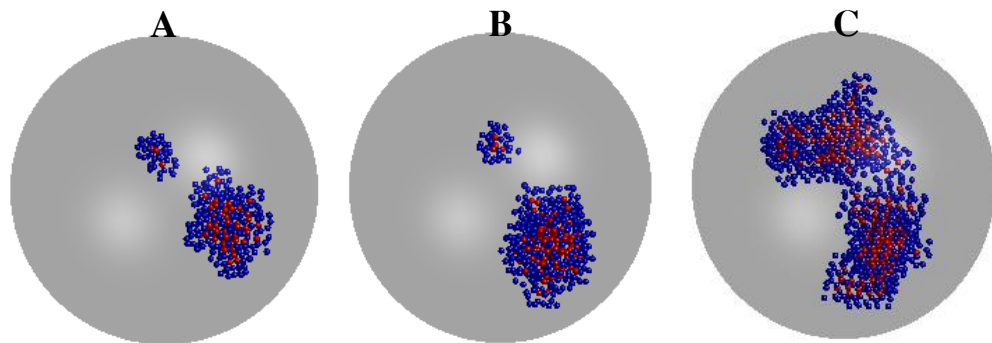
Trong hình 3.9, chúng tôi vẽ ảnh phân bố không gian các nguyên tử tinh thể ở lõi được xác định trong sáu khoảng thời gian trên. Trong khoảng thời gian 1 và 2, các nguyên tử CV phân bố đồng đều khắp trong hạt nano, nhưng đến khoảng thời gian cuối chúng có xu hướng kết đám lại gần nhau. Trong khoảng thời gian 5 và 6 các nguyên tử CV sắp xếp giống như một mạng tinh thể bị méo. Như vậy, sự thư giãn của hạt nano vô định hình dẫn đến việc sắp xếp lại cấu trúc vô định hình trước khi hình thành mạng tinh thể. Cấu trúc tinh thể ban đầu bao gồm một số vùng vi mô gọi là vùng tạo mầm, ở đó các nguyên tử sắp xếp giống như mạng tinh thể bị biến dạng. Năng lượng trung bình trên mỗi nguyên tử trong vùng tạo mầm nhỏ hơn vùng vô định hình. Thời gian sống của mầm cũng như xác suất hình thành mầm ở vùng tạo mầm lớn hơn so với các vùng khác của hạt nano.



Hình 3.10 Minh họa hạt nano: A) Hai phần của hạt nano: lõi là một hình cầu có bán kính 20\AA ; bề mặt là một lớp cầu có độ dày 8\AA ; B, C, D) Sự tiến hóa theo thời gian của cụm tinh thể; E) Cụm tinh thể và lớp vỏ của nó (vùng biên)

Hạt nano có thể được chia thành hai phần: lõi và vỏ được mô tả trong hình 3.10A. Bởi vì cấu trúc của vỏ xốp hơn so với lõi, do các vùng tạo mầm được tạo ra trong lõi. Quá trình lớn lên của tinh thể diễn ra như sau. Đầu tiên, các đám tinh thể

ổn định hình thành trong lõi hạt nano. Sau đó, chúng phát triển theo mọi hướng từ lõi, các mầm mới được hình thành chủ yếu ở bề mặt của đám tinh thể (xem hình

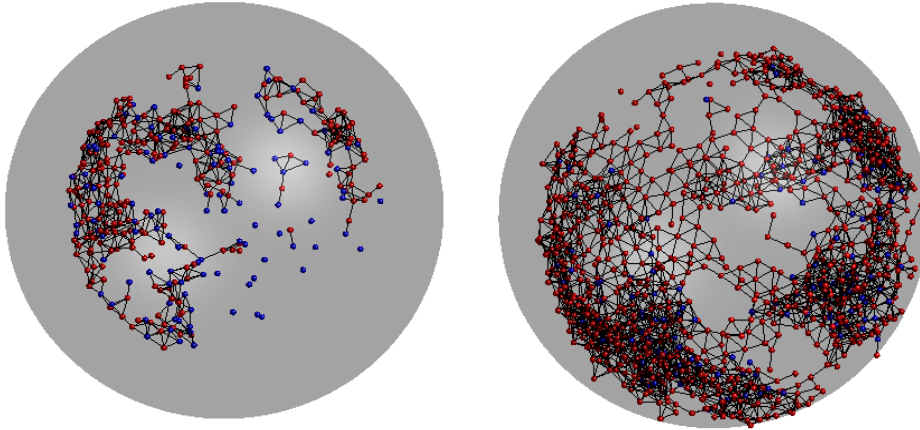


Hình 3.11. Ảnh chụp về sự phân bố của các CB-atoms, CV-atoms trong giai đoạn thứ hai tại ba thời điểm $t_1(A)$, $t_2(B)$, $t_3(C)$

3.10E). Tiếp theo, một đám tinh thể lớn lan ra bề mặt hạt nano. Sự phát triển theo thời gian của đám tinh thể trong giai đoạn thứ hai được thể hiện trong hình 3.10B - 3.10D. Lưu ý rằng tốc độ hình thành mầm trong giai đoạn thứ hai là lớn hơn nhiều so với giai đoạn đầu tiên. Bởi vì sự lớn lên của tinh thể bị cản trở khi đến gần gần bề mặt hạt nano, nên sự phát triển của tinh thể Fe diễn ra chậm trong giai đoạn thứ ba. Sau khi quá trình tinh thể hóa hoàn thành, hạt nano bao gồm tinh thể Fe bcc có khuyết tật (không lý tưởng) và các đám nguyên tử vô định hình riêng biệt. Trong quá trình tinh thể hóa, các nguyên tử B có xu hướng di chuyển lên bề mặt và tạo thành vùng bề mặt giàu B. Tiếp theo, chúng tôi xác định sự phân bố của nguyên tử tinh thể (Cr-atoms). Ảnh chụp sự phân bố của các CB-atoms, CV-atoms phát hiện trong giai đoạn thứ 2 được thấy trong hình 3.11. Tại thời điểm đầu t_1 có hai đám tinh thể ổn định nằm trong lõi, sau đó, các đám này phát triển và hợp nhất thành một đám lớn tại thời điểm t_3 .

Hình 3.12 cho thấy ảnh chụp nhanh các Am-toms trong lõi và bề mặt hạt nano thu được ở thời điểm cuối của giai đoạn thứ 3. Có một lượng nhỏ các nguyên tử vô định hình (Am) nằm trong lõi. Bởi vì hầu hết các nguyên tử trong lõi là nguyên tử tinh thể (Cr) tạo thành một hạt lớn với cấu trúc tinh thể bcc, do đó các nguyên tử Am trong lõi đóng vai trò như các khuyết tật của mạng bcc. Như thể hiện trong hình bên trái, các nguyên tử B trong lõi đại diện cho khuyết tật ở dạng nguyên tử xen kẽ. Hơn nữa, một số nguyên tử Fe và B vô định hình xác định vị trí gần đó và tạo thành một

vùng nhỏ các nguyên tử Am trong mạng tinh thể bcc. Bề mặt của hạt nano thì khác, bao gồm một lượng lớn các nguyên tử Am. Các nguyên tử này được phân bố không đồng đều để một số các vùng của bề mặt cũng là pha tinh thể (xem hình.3.12 bên



Hình 3.12. Ảnh chụp các nguyên tử Am trong lõi (bên trái) và vỏ (bên phải) hạt nano $Fe_{95}B_5$ thu được ở thời điểm cuối giai đoạn thứ ba.

phải). Do đó, bề mặt của hạt nano sau khi tinh thể hóa có cấu trúc không đồng nhất.

Một thông tin quan trọng cho biết cấu trúc của hạt nano có bền vững hay không chính là sự phụ thuộc năng lượng của một nguyên tử trong hạt nano theo thời gian (các bước mô phỏng ĐLHPT). Chúng tôi xét hạt nano VĐH trong quá trình tinh thể hóa, gọi N_{Cr} là số lượng nguyên tử tinh thể. Khi đó năng lượng của một nguyên tử tinh thể E_{Cr} có thể biểu diễn như sau:

$$E_{Cr} = \frac{1}{N_{Cr}} \sum_i \sum_{j>i}^{N_{Cr}} \varphi(r_{ij}) + \frac{1}{N_{Cr}} \sum_i \sum_j^{N_{Cr} N_{Am}} \varphi(r_{ij}) \quad (3.1)$$

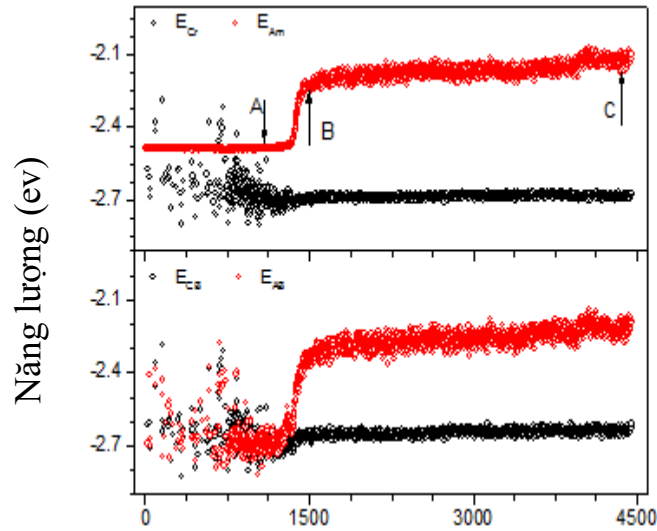
Ở đây r_{ij} là khoảng cách giữa nguyên tử thứ i và j ; $\varphi(r)$ là thế tương tác cặp nó bằng 0 khi $r > r_{cutoff}$. Số hạng thứ nhất trong phương trình (3.1) bao gồm sự tương tác cặp giữa các nguyên tử trong đám tinh thể và số hạng thứ 2 là thế tương tác cặp giữa các nguyên tử tinh thể và nguyên tử VĐH. Trong khi đó, số hạng thứ 2 chỉ tính các nguyên tử tinh thể ở trong lớp cầu bề dày r_{cutoff} mặt ngoài cùng đám tinh thể (hình 3.10E), để thuận tiện trong tính toán chúng tôi gọi số nguyên tử tinh thể đó là N_{Cr_s} , khi đó phương trình (3.1) có thể viết gọn lại thành.

$$E_{Cr} = u_{Cr} + \frac{N_{CrS}}{N_{Cr}} u_{CrS} \quad (3.2)$$

Ở đây u_{Cr} là năng lượng tương ứng với số hạng thứ nhất trong phương trình (3.1); u_{CrS} là năng lượng trung bình tương ứng với số hạng thứ 2 trong phương trình (3.1), u_{CrS} nhận được bằng cách lấy trung bình tất cả các nguyên tử trong lớp cầu tương ứng, u_{CrS} hầu như không phụ thuộc vào N_{Cr} , trong khi đó u_{Cr} biến đổi mạnh theo N_{Cr} , phụ thuộc mạnh vào mức độ méo của đám tinh thể và U_{Cr} biến đổi mạnh đối với các đám nhỏ.

Tiếp theo chúng tôi đặt E_{Cr0} , E_{Am0} là năng lượng trung bình trên nguyên tử đối với hệ mà ở đó tương ứng với N_{Cr} bằng 0 và 5000. Chúng tôi có $E_{Cr0} < E_{Am0}$. Khi N_{Cr} tăng, thì u_{Cr} gần đúng bằng E_{Cr0} và tỉ số N_{CrS}/N_{Cr} giảm. Do đó, đối với đám lớn năng lượng E_{Cr} nhỏ hơn E_{Am} và giảm theo sự tăng của N_{Cr} . Điều đó chứng tỏ là khi kích thước của đám tinh thể lớn hơn giá trị giới hạn, thì E_{Cr} nhỏ hơn nhiều E_{Am} và đám tinh thể là bền vững.

Trên hình 3.13 biểu diễn năng lượng của các loại nguyên tử khác nhau trong hạt nano phụ thuộc vào thời gian. Như chúng tôi dự đoán ban đầu, với giai đoạn đầu, E_{Cr} dao động mạnh xung quanh giá trị xác định trong khi đó E_{Am} không thay đổi.



Hình 3.13. Năng lượng E_{Cr} , E_{Am} , E_{CB} và E_{AB} phụ thuộc vào thời gian

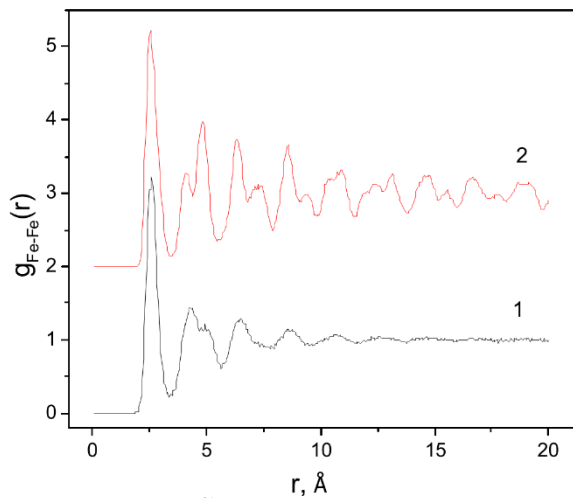
Sự thăng giáng của E_{Cr} liên quan đến sự tạo thành các đám tinh thể không bền vững tại vị trí khác nhau trong hạt nano. Mặt khác, E_{Cr} có xu hướng giảm nhẹ theo thời gian hồi phục điều này dẫn đến sự tạo thành các vùng mầm, ở đó năng lượng E_{Cr} và thời gian sống của các mầm trong vùng này lớn hơn ở thời gian trước đó.

Trong giai đoạn 2 có sự khác nhau giữa E_{Cr} và E_{Am} , như có thể thấy trên hình 3.13, E_{Cr} nhỏ hơn E_{Am} điều đó chỉ ra rằng các đám tinh thể bền vững tạo thành và kích thước của chúng lớn hơn giá trị tới hạn. Không giống như trạng thái ban đầu E_{CB} nhỏ hơn E_{AB} nhiều. Điều này cho thấy đám tinh thể có khả năng lớn lên hơn là co lại. Mặt khác, năng lượng E_{CB} bằng năng lượng E_{Cr} cho thấy rằng vùng biên của đám tinh thể có sự sắp xếp rất mạnh của các nguyên tử và cấu trúc vùng biên tương tự với tinh thể bcc bị méo. Kết quả này chứng tỏ rằng tốc độ tạo thành các mầm trong vùng biên mạnh hơn rất nhiều so với tốc độ tạo mầm bên trong pha VDH. Thêm nữa, khi khảo sát thể tích của vùng biên, chúng tôi phát hiện ra thể tích vùng biên tăng khi đám tinh thể tăng. Trong giai đoạn 3, năng lượng E_{AM} và E_{AB} tăng nhẹ (gần như bão hòa), có nghĩa là vùng biên của đám tinh thể đã dịch ra bề mặt hạt nano.

Để làm rõ vai trò cản trở quá trình tinh thể hóa của nguyên tử Bo, chúng tôi đã chuẩn bị hai mẫu $Fe_{90}B_{10}$ vô định hình được ủ ở 300 K. Mẫu đầu tiên đã được chuẩn bị giống như mẫu $Fe_{95}B_5$. Đối với mẫu thứ hai, cấu hình ban đầu là gieo ngẫu nhiên

4500 nguyên tử Fe trong một quả cầu có bán kính 28Å và 500 nguyên tử B trong lớp cầu bề mặt với độ dày 8Å với điều kiện biên tự do. Sau đó chạy thống kê hồi phục cho đến khi hệ đạt trạng thái cân bằng. Để tạo thành các mẫu với các nhiệt độ khác nhau, chúng tôi nung nóng mẫu trên đến 300K và tiếp tục hồi phục nhiệt mẫu này thêm 2×10^7 bước động lực học phân tử để hệ cân bằng, gọi hệ này là mẫu 300. Để nghiên cứu quá trình tinh thể hóa chúng tôi đã nung nóng mẫu 300 đến 900 K, sau đó hồi phục khoảng $9 \cdot 10^7$ bước. Không giống như mẫu đầu tiên, lõi của mẫu thứ hai có nồng độ B nhỏ hơn bề mặt.

Các HPBXT cho cặp Fe-Fe được trình bày trong hình.3.14, có thể thấy rằng cấu trúc của mẫu đầu tiên vẫn vô định hình, trong khi mẫu thứ hai đã tinh thể hóa. Đối với mẫu đầu tiên, mầm được hình thành, nhưng chúng biến mất trong thời gian ngắn. Hơn nữa, tốc độ hình thành mầm là nhỏ hơn nhiều so với mẫu $Fe_{95}B_5$, điều đó chỉ ra rằng nguyên tử Bo cản trở sự hình thành mầm. Mẫu thứ hai được tinh thể hóa cũng trải qua ba giai đoạn, không giống như mẫu $Fe_{95}B_5$, cụm tinh thể không phát triển đến bề mặt mà nằm hoàn toàn bên trong lõi hạt nano. Vì thế, sự hình thành và phát triển của một cụm tinh thể Fe ổn định trong cùng khoảng thời gian mô phỏng và cùng điều kiện ủ, không thể thực hiện ở những nơi có nồng độ Bo cao.



Hình 3.14 HPBXT cho hai mẫu $Fe_{90}B_{10}$ được ủ ở 900K: 1) nguyên tử B phân bố đồng đều trong không gian hạt nano; 2) Nguyên tử B phân bố chủ yếu ở bề mặt hạt nano.

Như vậy, việc tách tinh thể Fe khỏi hạt nano FeB vô định hình có thể được mô tả như sau: quá trình tinh thể hóa trải qua ba giai đoạn. Ở giai đoạn đầu tiên, các mầm được hình thành khắp trong hạt nano, chúng không ổn định và biến mất sau thời gian ngắn. Ở giai đoạn sau, các vùng tạo mầm được hình thành, trong vùng đó tốc độ hình thành và thời gian sống của mầm lớn hơn các vùng khác. Trong giai đoạn thứ hai, các cụm tinh thể ổn định đã được tạo ra trong các vùng tạo mầm ở gần lõi và có nồng độ Bo thấp. Sau đó, mầm mới được hình thành chủ yếu ở các vùng biên giữa cụm tinh thể và pha vô định hình. Sự lớn lên của cụm tinh thể dừng lại khi vùng biên của cụm tinh thể lan ra bề mặt hoặc đến những nơi có nồng độ Bo cao. Các cụm tinh thể phát triển theo mọi hướng bao phủ lõi và sau đó để lan ra bề mặt. Trong giai đoạn đầu tiên và thứ hai, các nguyên tử Bo có xu hướng di chuyển về phía bề mặt của hạt nano. Trong giai đoạn thứ ba, sự phát triển của tinh thể Fe là chậm, cuối giai đoạn, mẫu bao gồm một hạt tinh thể Fe có khuyết tật (a Fe crystalline grain with defects) và các đám nguyên tử vô định hình tách biệt.

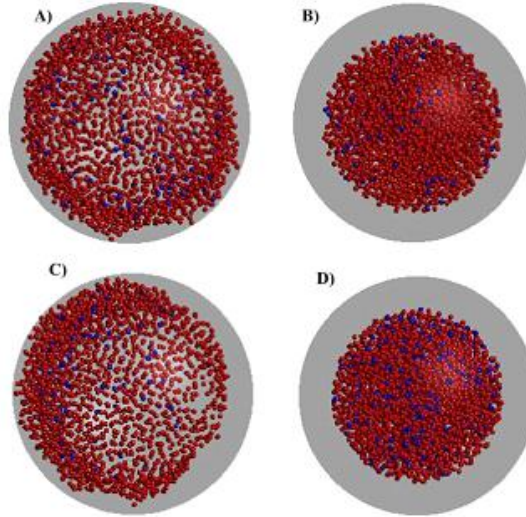
3.2.2 Cấu trúc địa phương của hạt nano $Fe_{90}B_{10}$ và $Fe_{95}B_5$

Để nghiên cứu tính chất đa thù hình của hạt nano $Fe_{90}B_{10}$ và $Fe_{95}B_5$, chúng tôi đã chuẩn bị các mẫu $Fe_{90}B_{10}$ và $Fe_{95}B_5$ ở 300K và sau khi tinh thể hóa ở 900 K. Tính chất đa thù hình của hạt nano được nghiên cứu thông qua số lượng các loại nguyên tử khác nhau và hạt tinh thể. Kết quả cho thấy các mẫu tinh thể được xem xét chỉ có một hạt tinh thể. Đặc điểm của bốn mẫu được liệt kê trong Bảng III, có thể thấy rằng cấu trúc vô định hình và tinh thể không chỉ khác nhau về số lượng nguyên tử Cr, mà còn khác nhau ở số phối trí trung bình và năng lượng E_{AM} . Mật độ của bề mặt bằng khoảng 42% – 55% so với lõi cho thấy bề mặt có cấu trúc xốp hơn so với lõi.

Bảng 3.2 Các đặc điểm của bốn mẫu hạt nano; $\rho_{core/surface}$ tương ứng là mật độ số nguyên tử ở lõi và bề mặt; Z_{Fe-Fe} , Z_{Fe-B} tương ứng là số phối trí trung bình của cặp Fe-Fe và Fe-B.

Các mẫu	N_{Cr}	N_{Am}	E_{Cr} , eV	E_{Am} , eV	ρ_{core}	$\rho_{surface}$	Z_{Fe-Fe}	Z_{Fe-B}
$Fe_{95}B_5$ vô định hình	0	5000	-	-2.7185	0.0843	0.0458	11.73	0.52

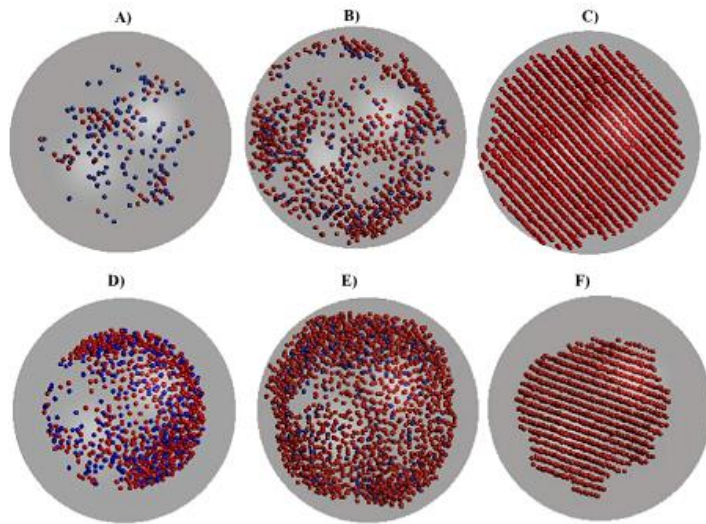
Fe ₉₅ B ₅ tinh thể	4056	944	-2.8262	-2.5845	0.0872	0.0405	12.29	0.57
Fe ₉₀ B ₁₀ vô định hình	0	5000	-	-2.6458	0.0896	0.0381	10.79	1.08
Fe ₉₀ B ₁₀ tinh thể	2313	2687	-2.9400	-2.3294	0.0896	0.0385	11.13	1.06



Hình 3.15 Ảnh chụp sắp xếp nguyên tử ở bề mặt (A) và lõi (B) cho mẫu Fe₉₅B₅ vô định hình; trên bề mặt (C) và lõi (D) cho mẫu Fe₉₀B₁₀ vô định hình. Quả cầu màu xanh và đỏ tương ứng là nguyên tử Bo và sắt.

Hình 3.15 trực quan hóa sự sắp xếp các nguyên tử trong các mẫu hạt nano vô định hình. So với bề mặt, lõi có cấu trúc dày đặc hơn, có nghĩa là hạt nano vô định hình bao gồm pha vô định hình xốp và dày đặc (the porous and dense amorphous phases) tương ứng nằm ở bề mặt và lõi. Cả hai pha vô định hình đều có cùng nồng độ B. Sự sắp xếp cấu trúc này theo như mô hình vỏ/lõi phổ biến vẫn được sử dụng để giải thích về các tính chất của hạt nano. Như thấy trong hình 3.16, các mẫu tinh thể bao gồm một hạt tinh thể và các cụm nguyên tử vô định hình riêng biệt. Các hạt tinh thể có cấu trúc bcc khuyết tật (the bcc structure with defects). Đối với mẫu Fe₉₀B₁₀, hạt tinh thể nằm hoàn toàn bên trong lõi, trong khi pha vô định hình bao phủ toàn bộ bề mặt và phần lớn của lõi. Nồng độ B trong vùng vô định hình lớn hơn nồng độ B trong vùng tinh thể. Do đó, mẫu Fe₉₀B₁₀ bao gồm ba pha: xốp, vô định hình dày đặc và pha tinh thể. Các pha vô định hình xốp nằm ở bề mặt. Trong khi đó, pha vô định hình dày đặc và pha tinh thể tương ứng đặt tại lớp cầu ở vùng biên và lõi. Sự sắp xếp cấu trúc như vậy không theo mô hình vỏ/lõi đơn giản. Không giống như hệ

$\text{Fe}_{90}\text{B}_{10}$, hạt tinh thể của mẫu Fe_{95}B_5 bao phủ toàn bộ lõi và lan rộng ra bề mặt, bề mặt của mẫu này bao gồm một phần thuộc về hạt tinh thể Fe và một phần khác bao gồm các nguyên tử vô định hình. Như vậy, bề mặt của mẫu tinh thể Fe_{95}B_5 không đồng nhất về cấu trúc hơn so với mẫu $\text{Fe}_{90}\text{B}_{10}$.



Hình 3.16 Ảnh chụp sắp xếp nguyên tử cho mẫu Fe_{95}B_5 tinh thể: A) các nguyên tử Am trong lõi; B) Nguyên tử Am ở bề mặt; C) Nguyên tử Cr; và đối với mẫu $\text{Fe}_{90}\text{B}_{10}$ tinh thể: D) Các nguyên tử Am trên bề mặt; E) Các nguyên tử Am trong lõi; F) Nguyên tử Cr. Hình cầu màu xanh và màu đỏ tương ứng là các nguyên tử Bo và sắt.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

1. Các kết quả chính của đề tài

Sau thời gian nghiên cứu, đề tài của chúng tôi đã thu được một số kết quả chính như sau:

1. Bằng phương pháp mô phỏng động lực học phân tử, chúng tôi đã tạo ra được các hạt nano Fe, Fe-B có dạng hình cầu với thể tương tác cặp Pak - Doyama, lần lượt chứa 10000, 5000 nguyên tử ở các nhiệt độ 300 K và 900 K. Chúng tôi cũng đã khảo sát được những đặc trưng về cấu trúc và tính chất nhiệt động của các hạt nano này.

2. Mô phỏng chỉ ra, khi các hạt nano Fe và Fe₉₅B₅ VDH (nồng độ B nhỏ) được ủ nhiệt trong một thời gian đủ dài (cỡ khoảng 10⁷ bước ĐLHPT) ở nhiệt độ 900 K, thì chúng tinh thể hóa thành cấu trúc tinh thể bcc. Cơ chế tinh thể hóa trong hạt nano diễn ra như sau: (i) Ở giai đoạn đầu các đám tinh thể nhỏ hình thành, phân bố đều khắp trong hạt nano và nhanh chóng bị biến mất; (ii) Sau thời gian ủ đủ dài, các đám tinh thể ổn định đã được tạo ra trong lõi của hạt nano, các đám này phát triển nhanh theo mọi hướng bao phủ lõi và sau đó lan ra gần bề mặt hạt nano. (iii) Khi quá trình tinh thể hoàn thành, hạt nano tinh thể bao gồm: phần lõi là tinh thể Fe bcc và phần vỏ có cấu trúc xếp vô định hình.

3. Phân tích thế năng trên một nguyên tử của các loại nguyên tử khác nhau với trường hợp đám tinh thể ổn định, chúng tôi thấy rằng, thế năng này giảm dần theo thứ tự sau: Nguyên tử AB → Nguyên tử CB → Nguyên tử CC. Nghĩa là, sự lớn lên của đám tinh thể bắt nguồn từ sự sắp xếp lại các nguyên tử trong vùng biên giữa pha vô định hình và pha tinh thể và dẫn đến sự giảm năng lượng của hạt nano.

4. Khảo sát với hạt nano Fe_xB_{100-x} nồng độ Bo cao, chúng tôi xét hai mẫu hạt nano Fe₉₀B₁₀ ở nhiệt độ 900 K, kết quả mô phỏng chỉ ra sự tinh thể hóa phụ thuộc mạnh vào cách tạo các hạt nano này. Điều này là do nguyên tử Bo đã cản trở quá trình tinh thể hạt nano Fe_xB_{100-x}.

2. Kiến nghị

Mặc dù những đặc trưng về cấu trúc và quá trình tinh thể hóa của các hạt nano Fe, Fe-B đã được nghiên cứu, những vẫn còn nhiều khía cạnh liên quan vẫn chưa được hiểu rõ. Cụ thể, các trạng thái trung gian giữa các dạng vô định hình và tinh thể chưa được nghiên cứu, sự không đồng nhất về cấu trúc trong các hạt nano và lý thuyết về tinh thể hóa ở cấp độ nguyên tử vẫn chưa rõ ràng... Trong các nghiên cứu tiếp theo, chúng tôi sẽ phát triển các kết quả mô phỏng trước đây về cơ chế tạo mầm, phát triển tinh thể và sự tiến hóa cấu trúc vi mô trong hạt nano. Chúng tôi cũng sẽ thực hiện phân tích có hệ thống về cấu trúc của các cụm giống như tinh thể để xác định các trạng thái trung gian. Cấu trúc vi mô địa phương của hạt nano vô định hình và tinh thể cũng sẽ được xem xét.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Alcoutlabi, M., & McKenna, G. B. (2005), "Effects of confinement on material behaviour at the nanometre size scale", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 17(15), R461.
2. Alder, B. J., & Wainwright, T. E. (1957), "Phase transition for a hard sphere system", *The Journal of chemical physics*, 27(5), 1208-1209.
3. Alder, B. J., & Wainwright, T. E. (1959), "Studies in molecular dynamics. I. General method", *The Journal of Chemical Physics*, 31(2), 459-466.
4. Allen, M. P., & Tildesley, D. J. (2017), "Computer simulation of liquids", *Oxford university press*.
5. Carroll, K. J., Pitts, J. A., Zhang, K., Pradhan, A. K., & Carpenter, E. E. (2010), "Nonclassical crystallization of amorphous iron nanoparticles by radio frequency methods", *Journal of Applied Physics*, 107(9), 09A302.
6. Debouttière, P. J., Roux, S., Vocanson, F., Billotey, C., Beuf, O., Favre-Réguillon, A., ... & Tillement, O. (2006), "Design of gold nanoparticles for magnetic resonance imaging", *Advanced Functional Materials*, 16(18), 2330-2339.
7. Duong, T. T., Le, T. S., Tran, T. T. H., Nguyen, T. K., Ho, C. T., Dao, T. H., ... & Ha, P. T. (2016), "Inhibition effect of engineered silver nanoparticles to bloom forming cyanobacteria", *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 7(3), 035018.
8. Duy, T. P., & Van Hoang, V. (2012), "Atomic mechanism of homogeneous melting of bcc Fe at the limit of superheating", *Physica B: Condensed Matter*, 407(6), 978-984.
9. Epifani, M., Pellicer, E., Arbiol, J., Sergent, N., Pagnier, T., & Morante, J. R. (2008), "Capping ligand effects on the amorphous-to-crystalline transition of CdSe nanoparticles", *Langmuir*, 24(19), 11182-11188.
10. Evteev, A. V., Kosilov, A. T., Levchenko, E. V., & Logachev, O. B. (2006), "Kinetics of isothermal nucleation in a supercooled iron melt", *Physics of the Solid State*, 48(5), 815-820.
11. Gao, L., & Zhang, Q. (2001), "Effects of amorphous contents and particle size on the photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticles", *Scripta materialia*, 44(8-9), 1195-1198.
12. Gutierrez, G., & Johansson, B. (2002), "Molecular dynamics study of structural properties of amorphous Al₂O₃", *Physical Review B*, 65(10), 104202.
13. Han, J., Wang, C., Liu, X., Wang, Y., Liu, Z. K., & Jiang, J. (2015), "Atomic-Level Mechanisms of Nucleation of Pure Liquid Metals during Rapid Cooling", *Chem. Phys. Chem*, 16(18), 3916-3927.
14. Hoang, V. V., Hung, N. H., & Anh, N. H. T. (2003), "Computer simulation of the effects of B, P concentration on the pore distribution in the amorphous Co-B, Co-P alloys", *In Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials* (Vol. 18, pp. 43-48). Trans Tech Publications.
15. Huber, D. L. (2005), "Synthesis, properties, and applications of iron nanoparticles", *Small*, 1(5), 482-501.

16. Hung, P. K., Vinh, L. T., & Kien, P. H. (2010), "About the diffusion mechanism in amorphous alloys", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356(25-27), 1213-1216.
17. Kelton, K. F. (2013), "Crystal nucleation in supercooled liquid metals", *Int. J. Microgravity Sci. Appl*, 30, 11-18.
18. Kien, P. H., Hung, P. K., & Thao, N. T. (2014), "Study of local density fluctuations in liquid and amorphous iron using molecular dynamics simulation", *International Journal of Modern Physics B*, 28(31), 1450217.
19. Kien, P. H., Hung, P. K., & Thao, N. T. (2015), "Molecular dynamic simulation of Fe nanoparticles", *International Journal of Modern Physics B*, 29(06), 1550035.
20. Kien, P. H., Lan, M. T., Dung, N. T., & Hung, P. K. (2014), "Annealing study of amorphous bulk and nanoparticle iron using molecular dynamics simulation", *International Journal of Modern Physics B*, 28(23), 1450155.
21. Lacks, D. J. (2000), "First-order amorphous-amorphous transformation in silica", *Physical review letters*, 84(20), 4629.
22. Levchenko, E. V., Evteev, A. V., Riley, D. P., Belova, I. V., & Murch, G. E. (2010), "Molecular dynamics simulation of the alloying reaction in Al-coated Ni nanoparticle", *Computational Materials Science*, 47(3), 712-720.
23. Liu, Y., RamaRao, N., Miller, T., Hadjipanayis, G., & Teplyakov, A. V. (2013), "Controlling physical properties of iron nanoparticles during assembly by "Click Chemistry", *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(39), 19974-19983.
24. Lopez, J. M., & Silbert, M. (1989), "Structural diffusion model calculations of the pair distribution function of aluminium: from the liquid to the amorphous phase", *Solid state communications*, 69(5), 585-587.
25. Madras, G., & McCoy, B. J. (2007), "Kinetic model for transformation from nanosized amorphous TiO₂ to anatase", *Crystal growth & Design*, 7(2), 250-253.
26. Majérus, O., Cormier, L., Calas, G., & Beuneu, B. (2004), "A neutron diffraction study of temperature-induced structural changes in potassium disilicate glass and melt", *Chemical Geology*, 213(1-3), 89-102.
27. Ozgen, S., & Duruk, E. (2004), "Molecular dynamics simulation of solidification kinetics of aluminium using Sutton–Chen version of EAM", *Materials Letters*, 58(6), 1071-1075.
28. Pak, H. M., & Doyama, M. (1969), "The calculation of a vacancy and divacancies in α -iron", *J. Fac. Eng. Univ. Tokyo B*, 30(2), 111-115.
29. Pan, C., Shen, P., & Chen, S. Y. (2007), "Condensation, crystallization and coalescence of amorphous Al₂O₃ nanoparticles", *Journal of crystal growth*, 299(2), 393-398.
30. Qin, S., Lei, W., Liu, D., Lamb, P., & Chen, Y. (2013), "Synthesis of single-crystal nanoparticles of indium oxide by "urea glass" method and their electrochemical properties", *Materials letters*, 91, 5-8.
31. Rahman, A. (1964), "Correlations in the motion of atoms in liquid argon", *Physical Review*, 136(2A), A405.

32. Rahman, A., Stillinger, F. H., & Lemberg, H. L. (1975), "Study of a central force model for liquid water by molecular dynamics", *The Journal of Chemical Physics*, 63(12), 5223-5230.
33. Rapaport, D. C., & Rapaport, D. C. R. (2004), "The art of molecular dynamics simulation", *Cambridge university press*.
34. Robinson, G. W. (1996), "Water in biology, chemistry, and physics: experimental overviews and computational methodologies", *World Scientific*, (Vol. 9).
35. Sears, V. F., Sköld, K., & Price, D. L. (1986), "Neutron scattering, methods of experimental physics".
36. Shahi, A. K., Pandey, B. K., Singh, B. P., & Gopal, R. (2016), "Structural and optical properties of solvothermal synthesized nearly monodispersed CdSe nanocrystals", *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 7(3), 035010.
37. Shibuta, Y., Oguchi, K., Takaki, T., & Ohno, M. (2015), "Homogeneous nucleation and microstructure evolution in million-atom molecular dynamics simulation", *Scientific reports*, 5, 13534.
38. Shibuta, Y., Watanabe, Y., & Suzuki, T. (2009), "Growth and melting of nanoparticles in liquid iron: A molecular dynamics study" *Chemical Physics Letters*, 475(4-6), 264-268.
39. Shimono, M., & Onodera, H. (2015), "Dynamics and geometry of icosahedral order in liquid and glassy phases of metallic glasses", *Metals*, 5(3), 1163-1187.
40. Stobiecki, F. (1989), "Reactive diffusion in amorphous Fe-B and Co-Zr multilayer films", *Acta Metallurgica*, 37(12), 3361-3366.
41. Tian, Z. A., Liu, R. S., Dong, K. J., & Yu, A. B. (2011), "A new method for analyzing the local structures of disordered systems", *EPL (Europhysics Letters)*, 96(3), 36001.
42. Van Hoang, V. (2009), "Molecular dynamics simulation of liquid and amorphous Fe nanoparticles", *Nanotechnology*, 20(29), 295703.
43. Van Hoang, V., & Cuong, N. H. (2009), "Local icosahedral order and thermodynamics of simulated amorphous Fe", *Physica B: Condensed Matter*, 404(2), 340-346.
44. Van Hoang, V., & Ganguli, D. (2012), "Amorphous nanoparticles—Experiments and computer simulations", *Physics Reports*, 518(3), 81-140.
45. Van Hoang, V., Belashchenko, D. K., & Thuan, V. T. M. (2004), "Computer simulation of the structural and thermodynamics properties of liquid and amorphous SiO₂", *Physica B: Condensed Matter*, 348(1-4), 249-255.
46. Verlet, L. (1967), "Computer "experiments" on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules", *Physical review*, 159(1), 98.
47. Xie, C., Hu, J., Wu, R., & Xia, H. (1999), "Structure transition comparison between the amorphous nanosize particles and coarse-grained polycrystalline of cobalt", *Nanostructured Materials*, 11(8), 1061-1066.
48. Xing, Y., Smith, A. M., Agrawal, A., Ruan, G., & Nie, S. (2006), "Molecular profiling of single cancer cells and clinical tissue specimens with

- semiconductor quantum dots”, *International journal of nanomedicine*, 1(4), 473.
49. Zhang, H., & Banfield, J. F. (2002), “Kinetics of crystallization and crystal growth of nanocrystalline anatase in nanometer-sized amorphous titania”, *Chemistry of materials*, 14(10), 4145-4154.
50. Zhu, W., Song, W. L., & Wang, J. J. (2013), “Atomic Simulation of Size Effect and Surface Properties of Aluminum Nanoparticles”, *In Advanced Materials Research* (Vol. 680, pp. 8-14). Trans Tech Publications.