

SỰ ẢNH HƯỞNG CỦA NỒNG ĐỘ TẠP CHẤT B LÊN VI CẤU TRÚC VÀ QUÁ TRÌNH TINH THỂ HÓA CỦA MÔ HÌNH HẠT NANO $Fe_{1-x}B_x$

• Nguyễn Trọng Dũng^(*), Trịnh Thị Hương^(**), Nguyễn Chính Cường^(***)

Tóm tắt

Bài báo này nghiên cứu sự ảnh hưởng của nồng độ tạp chất B lên vi cấu trúc và quá trình tinh thể hóa của mô hình hạt nano $Fe_{1-x}B_x$ (với $x = 1\%, 3\%, 5\%$). Các hạt nano $Fe_{1-x}B_x$ được tạo ra từ phương pháp mô phỏng động lực học phân tử với thế tương tác cặp Pak-Doyama và điều kiện biên tự do. Các đặc trưng vi cấu trúc được phân tích qua hàm phân bố xuyên tâm (RDF), kích thước hạt, năng lượng và số phối trí. Quá trình tinh thể hóa được xác định thông qua sự tách Pick tại đỉnh thứ hai của hàm phân bố xuyên tâm theo các bước dịch chuyển. Các kết quả thu được cho thấy, có sự ảnh hưởng của nồng độ tạp chất B lên vi cấu trúc và quá trình tinh thể hóa.

Từ khoá: Nồng độ tạp chất B, vi cấu trúc, tinh thể hóa, mô hình hạt nano $Fe_{1-x}B_x$, mô phỏng động lực học phân tử.

1. Tổng quan

Fe-B là hợp kim có nhiều ứng dụng trong khoa học, công nghệ và cuộc sống. Fe-B là vật liệu từ mềm được ứng dụng nhiều trong công nghệ điện tử, siêu dẫn. Độ cứng, độ bền cơ học của Fe-B phụ thuộc nhiều vào thành phần hoá học. Điện trở suất của Fe-B vô định hình lớn hơn so với hợp kim Fe-B ở trạng thái tinh thể và thay đổi rất ít khi nhiệt độ thay đổi. Các nghiên cứu trước đây cho thấy, mật độ khối lượng Fe-B phụ thuộc mạnh vào nồng độ các thành phần á kim như: $Fe_{84}B_{16}$ có mật độ $7,38 \text{ g/cm}^3$, $Fe_{80}B_{20}$ có mật độ $7,31 \text{ g/cm}^3$ và $Fe_{75}B_{25}$ có mật độ $7,22 \text{ g/cm}^3$... [9]. Với các điều kiện và các phương pháp chế tạo khác nhau mà Fe-B có thể tồn tại ở trạng thái tinh thể hoặc trạng thái vô định hình. Phương pháp thực nghiệm (nhiều xạ tia X, nhiều xạ neutron) thường được sử dụng để nghiên cứu vi cấu trúc của vật liệu [3]. Khi sử dụng phương pháp nhiễu xạ tia X cho thấy, hợp kim vô định hình Fe-B có hiện tượng tách Pick tại đỉnh thứ hai của hàm phân bố xuyên tâm, nó giống như với các hợp kim vô định hình khác Fe-P, Co-B, Co-P và Ni-B [7]. Một số mô hình khác được dùng để nghiên cứu Fe-B vô định hình (như mô hình sắp xếp các quả cầu cứng của Boudreaux và cộng sự) [2]: Ban đầu xây dựng mô hình 2500 nguyên tử, cho dịch chuyển thống kê hồi phục với thế tương tác Lennard - Jones đã

cho các kết quả: Tại đỉnh thứ hai của hàm phân bố xuyên tâm xuất hiện hiện tượng tách Pick, độ cao của hai Pick bằng nhau, có mật độ nhỏ hơn giá trị thực nghiệm khoảng $0,8 \text{ g/cm}^3$. Bên cạnh đó, còn nhiều nghiên cứu khác xác định sự phụ thuộc của nồng độ á kim B lên vi cấu trúc, ví dụ nghiên cứu mô hình khối Fe-B (2000 nguyên tử) với thế tương tác cặp Pak-Doyama, điều kiện biên tuần hoàn đã được thực hiện bởi nhóm tác giả Vo Van Hoang [8], mô hình hạt nano FeB của nhóm tác giả P. H. Kien và cộng sự [10]. Các nghiên cứu vi cấu trúc của hạt nano sắt, hạt nano FeB cho thấy xuất hiện hiện tượng tách Pick tại đỉnh thứ 2 của hàm phân bố xuyên tâm, đây là cơ sở để giải thích hiện tượng tinh thể hóa của vật liệu [4], [5], [10]. Đã có một số thế được phát triển qua các nghiên cứu như: Thế More, thế tương tác cặp Lennard - Jones, thế tương tác cặp Pak-Doyama, thế Stillinger - Weber và thế nhúng... tuy nhiên, thế tương tác cặp Pak-Doyama vẫn là thế phù hợp nhất đối với các mô hình có số lượng lớn nguyên tử, đặc biệt phù hợp với vật liệu Fe-B.

2. Phương pháp nghiên cứu

Mô hình hạt nano $Fe_{1-x}B_x$ (5000 nguyên tử, nồng độ tạp chất B là $x = 1\%, 3\%, 5\%$) được xây dựng bằng phương pháp mô phỏng động lực học phân tử (MD) với thế tương tác cặp Pak-Doyama (1) và điều kiện biên tự do.

$$\varphi(r_{ij}) = \begin{cases} a(r_{ij} + b)^4 + c(r_{ij} + d)^2 + e & \text{khi } r_{ij} < r_{\text{cut}} \\ 0 & \text{khi } r_{ij} > r_{\text{cut}} \end{cases} \quad (1)$$

^(*) Nghiên cứu sinh, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.

^(**) Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.

^(***) Học viên cao học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.

trong đó: $\varphi(r_{ij})$ (eV) là thế năng tương tác cặp; r_{ij} (Å) là khoảng cách giữa các nguyên tử; r_{cut} là bán kính cắt (Å); các hệ số a, b, c, d và e được xác định theo các thông số thực nghiệm như module đàn hồi và hằng số mạng [1], [6].

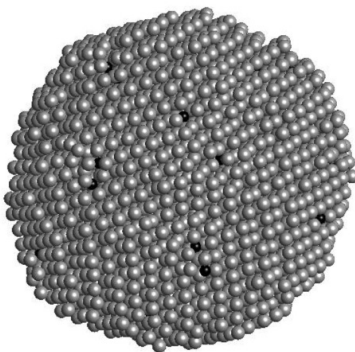
Bảng 1. Các thông số của mô hình $Fe_{1-x}B_x$

Tương tác	a (eV/Å ⁴)	b (Å)	c (eV/Å ²)	d (Å)	e (eV)	r_{cut} (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

Ban đầu, các hạt với khối lượng riêng $\rho = 7,6 \text{ g/cm}^3$ được xây dựng bằng cách gieo ngẫu nhiên các nguyên tử (phân tử) vào trong khối hình cầu có bán kính $R = 29 \text{ Å}$ rồi cho dịch chuyển 5.10^5 bước thống kê hồi phục với số hạt, thể tích và nhiệt độ không đổi. Sau đó, các hạt được tăng nhiệt với 2.10^6 bước dịch chuyển để tăng nhiệt độ lên 900 K ở áp suất 0 MPa. Tiếp theo ta cho dịch chuyển 4.10^7 bước với số hạt, thể tích và năng lượng không đổi để hệ đạt trạng thái cân bằng. Cuối cùng, dựa vào trạng thái cân bằng để xác định vi cấu trúc cũng như quá trình tinh thể hóa của các hạt.

3. Kết quả và thảo luận

Mô hình $Fe_{1-x}B_x$ (5.000 nguyên tử) với nồng độ pha tạp chất B là $x = 1\%, 3\%, 5\%$ khi đạt trạng thái cân bằng hình dạng của hạt có dạng như ở Hình 1, kích thước và năng lượng của các hạt được thể hiện như Bảng 2.



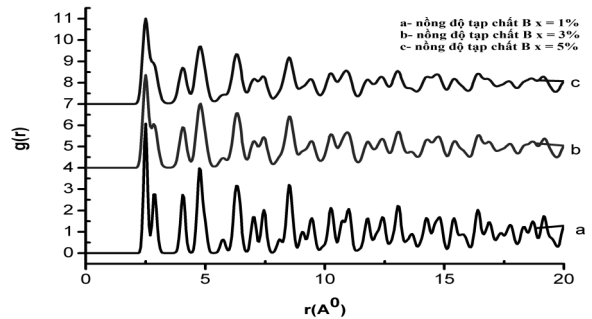
Hình 1. Hình dạng hạt nano $Fe_{1-x}B_x$ với $x = 1\%$

Bảng 2. Kích thước và năng lượng của các hạt nano $Fe_{1-x}B_x$ với $x = 1\%, 3\%, 5\%$

Nồng độ B	1%	3%	5%
Kích thước (nm)	2,9	2,9	2,9
Năng lượng (eV)	-1,095	-1,103	-1,115

Quan sát Hình 1 ta thấy, hạt nano $Fe_{1-x}B_x$ với $x = 1\%$ có dạng hình cầu được tạo bởi 2 loại nguyên tử, trong đó nguyên tử Fe màu xám, còn nguyên tử B màu đen. Tương tự, Bảng 2 cho thấy, các hạt nano $Fe_{1-x}B_x$ đều có kích thước nano. Khi tăng nồng độ tạp chất B từ 1% đến 5% thì kích thước của hạt không thay đổi, năng lượng của hệ giảm. Như vậy, với nồng độ tạp chất nhỏ hơn 5% chưa làm thay đổi cấu trúc hình học, nhưng khi tăng nồng độ tạp chất trong $Fe_{1-x}B_x$ sẽ dẫn đến năng lượng của hệ giảm.

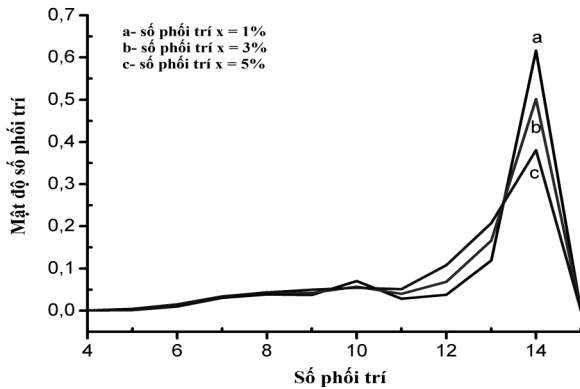
Để tìm hiểu sâu hơn vấn đề này, chúng tôi khảo sát hàm phân bố xuyên tâm và kết quả được thể hiện Hình 2.



Hình 2. Hàm phân bố xuyên tâm của hạt nano $Fe_{1-x}B_x$ với $x = 1\%, 3\%, 5\%$

Quan sát Hình 2 ta thấy, các hạt nano $Fe_{1-x}B_x$ với $x = 1\%, 3\%, 5\%$ đều có giá trị đỉnh đầu tiên của hàm phân bố xuyên tâm chiếm ưu thế và vị trí đỉnh đầu tiên thay đổi không đáng kể. Kết quả này chứng tỏ, khoảng cách nội phân tử giữa các nguyên tử không phụ thuộc vào nồng độ tạp chất B. Như vậy, liên kết giữa các nguyên tử trong mô hình không tồn tại trật tự xa mà luôn tồn tại trật tự gần. Độ cao đỉnh thứ nhất của hàm phân bố xuyên tâm đối với hạt có nồng độ tạp chất B 1% có giá trị lớn nhất. Khi tăng nồng độ tạp chất B lên thì độ cao đỉnh thứ nhất của hàm phân bố xuyên tâm giảm. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết luận ở trên là khi tăng nồng độ tạp chất B dẫn đến năng lượng của hệ giảm.

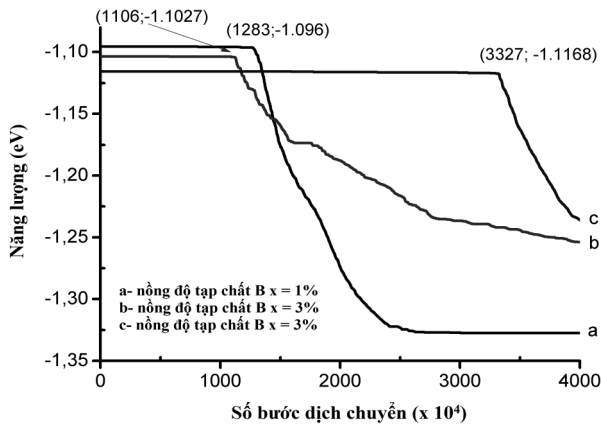
Chúng tôi tiếp tục khảo sát số phối trí của các hạt và thu được kết quả như Hình 3.



Hình 3. Số phối trí của hạt $Fe_{1-x}B_x$ với $x = 1\%, 3\%, 5\%$

Kết quả Hình 3 cho thấy, số phối trí của các hạt nano $Fe_{1-x}B_x$ có giá trị 14 là chủ yếu. Khi tăng nồng độ B lên thì mật độ số phối trí 14 giảm. Điều đó có thể lí giải là sự ảnh hưởng của nồng độ tạp chất B lên vi cấu trúc của mô hình là do tính không đồng nhất trong mô hình gây ra. Như vậy, khi tăng nồng độ tạp chất B lên dẫn đến năng lượng của hệ giảm, chính điều này dẫn đến sự thay đổi vi cấu trúc của hạt.

Để tìm hiểu thêm, chúng tôi khảo sát sự phụ thuộc giữa năng lượng vào số bước dịch chuyển, kết quả được thể hiện như ở Hình 4.

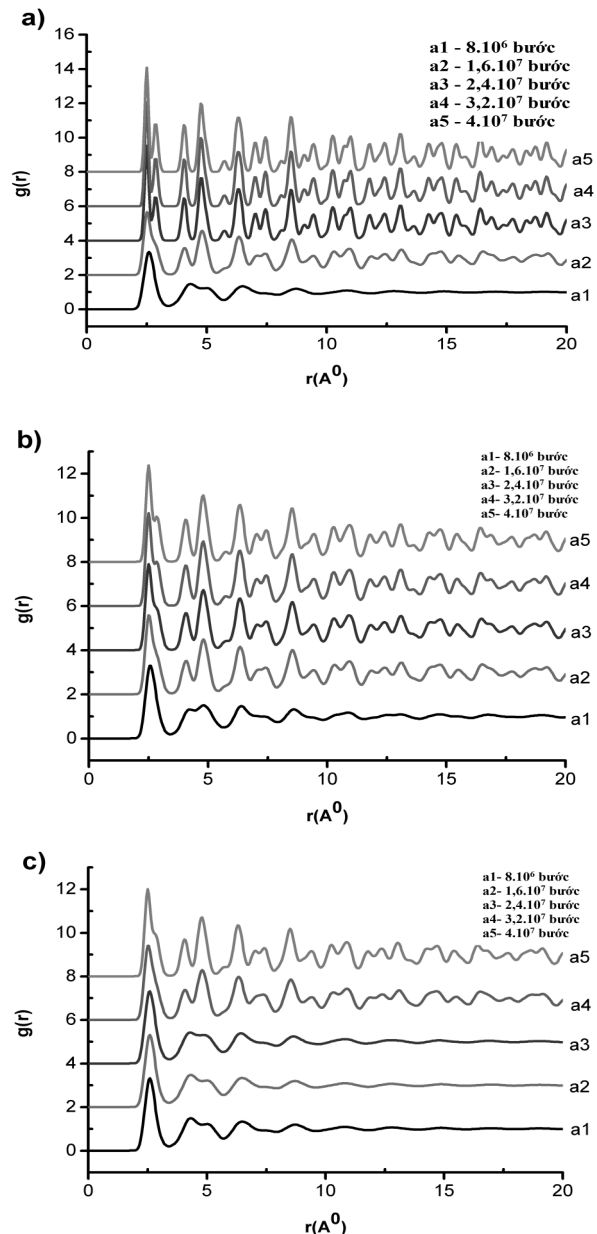


Hình 4. Năng lượng của hạt nano $Fe_{1-x}B_x$ với $x = 1\%, 3\%, 5\%$

Quan sát Hình 4 ta thấy, hạt nano $Fe_{1-x}B_x$ với $x = 1\%$ có giá trị năng lượng lớn nhất. Khi tăng nồng độ tạp chất B lên thì năng lượng của hệ giảm dần. Còn khi tăng số bước dịch chuyển lên 4.107 bước ta thấy rằng, với hạt có nồng độ tạp chất B 1% thì năng lượng của hệ giảm nhiều

nhất, nó nằm trong phạm vi cỡ 107 bước dịch chuyển. Điều đó chỉ ra, hạt có nồng độ tạp chất B 1% dễ xảy ra quá trình tinh thể hóa nhất. Khi tăng nồng độ tạp chất B lên 3%, 5% thì ta thấy năng lượng của hệ giảm ít dần. Điều đó cho thấy, nồng độ tạp chất B ảnh hưởng tới vi cấu trúc và quá trình tinh thể hóa.

Tiếp theo, chúng tôi khảo sát hàm phân bố xuyên tâm, số phối trí tại các bước dịch chuyển 8.106 bước; 1,6.107 bước; 2,4.107 bước; 3,2.107 bước và 4.107 bước, kết quả được thể hiện trên Hình 5, Bảng 3.



Hình 5. Hàm phân bố xuyên tâm của hạt nano $Fe_{1-x}B_x$ với $x = 1\%$ (a), 3% (b), 5% (c)

Bảng 3. Số phối trí của hạt nano $Fe_{1-x}B_x$ với nồng độ tạp chất B và số bước dịch chuyển khác nhau

Số bước	8.10^6	$1,6.10^7$	$2,4.10^7$	$3,2.10^7$	4.10^7	8.10^6	$1,6.10^7$	$2,4.10^7$	$3,2.10^7$	4.10^7
Tạp chất B	Số phối trí					Mật độ số phối trí				
$x = 1(\%)$	13	14	14	14	14	0,2871	0,5645	0,6149	0,6161	0,6163
$x = 3(\%)$	13	14	14	14	14	0,2664	0,4602	0,4871	0,4983	0,5017
$x = 5(\%)$	12	12	13	14	14	0,2507	0,2549	0,2441	0,3254	0,3806

Kết quả trên Hình 5, Bảng 3 cho thấy hạt nano $Fe_{1-x}B_x$ với $x = 1\%$ (Hình 5a) có đỉnh thứ nhất của hàm phân bố xuyên tâm chiếm ưu thế, khi tăng số bước chạy thì vị trí đỉnh thứ nhất của hàm phân bố xuyên tâm không đổi, độ cao hàm phân bố xuyên tâm tăng. Khi tăng số bước chạy lên 8.10^6 bước thì đỉnh thứ hai của hàm phân bố xuyên tâm chưa xuất hiện hiện tượng tách Pick, số phối trí của hạt là 13, mật độ số phối trí là 0,2871 chứng tỏ với số bước chạy $< 8.10^6$ bước thì hạt vẫn tồn tại ở trạng thái vô định hình. Khi tăng số bước chạy lên $1,6.10^7$ bước tại đỉnh thứ hai của hàm phân bố xuyên tâm bắt đầu xuất hiện hiện tượng tách thành 2 Pick, số phối trí tăng lên 14, mật độ số phối trí tăng lên là 0,5645 chứng tỏ với số bước chạy $1,6.10^7$ bước thì hạt bắt đầu chuyển sang trạng thái tinh thể hóa. Khi tăng số bước dịch chuyển lên $2,4.10^7$ bước, $3,2.10^7$ bước, 4.10^7 bước thì độ cao của đỉnh thứ nhất và 2 Pick đỉnh thứ hai của hàm phân bố xuyên tâm tăng chứng tỏ quá trình tinh thể hóa của mô hình ngày càng tăng khi tăng số bước dịch chuyển. Các kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả của báo cáo [2], [4], [8]. Tương tự, với các hạt có nồng độ tạp chất B 3% (Hình 5b), 5% (Hình 5c). Các kết quả cho thấy, hạt với nồng độ tạp chất B 1% dễ xảy ra quá trình tinh thể hóa nhất, khi tăng nồng độ tạp chất B lên dẫn đến quá trình tinh thể hóa của hạt giảm. Điều đó cho thấy có sự ảnh hưởng của nồng độ tạp chất B lên vi cấu trúc và quá trình tinh thể

hóa hạt nano $Fe_{1-x}B_x$ với $x = 1\%$, $x = 3\%$, $x = 5\%$ là rất lớn.

4. Kết luận

Bài báo này nghiên cứu sự ảnh hưởng của nồng độ tạp chất B lên vi cấu trúc và quá trình tinh thể hóa của mô hình hạt nano $Fe_{1-x}B_x$ đã thu được kết quả:

- Xây dựng thành công các hạt nano $Fe_{1-x}B_x$ với nồng độ tạp chất B là $x = 1\%$, $x = 3\%$, $x = 5\%$ bằng phương pháp động lực học phân tử với thế tương tác cặp Pak - Doyama và điều kiện biên tự do và cho kết quả phù hợp với các kết quả [2], [4], [8].

- Xác định hình dạng hạt nano $Fe_{1-x}B_x$ (với $x = 1\%$, $x = 3\%$, $x = 5\%$) có dạng hình cầu và có kích thước nano.

- Xác định sự ảnh hưởng của nồng độ tạp chất B lên vi cấu trúc hạt nano $Fe_{1-x}B_x$. Nguyên nhân chính dẫn đến kết quả này là do hiệu ứng năng lượng, khi tăng nồng độ tạp chất B dẫn đến năng lượng, số phối trí của hệ giảm.

- Xác định được sự ảnh hưởng của nồng độ tạp chất B lên quá trình tinh thể hóa của hạt nano $Fe_{1-x}B_x$. Với nồng độ tạp chất B 1% dễ xảy ra quá trình tinh thể hóa, khi tăng nồng độ tạp chất B lên 3%, 5% sẽ làm quá trình tinh thể hóa giảm.

- Xác định có sự ảnh hưởng của nồng độ tạp chất B lên vi cấu trúc, quá trình tinh thể hóa hạt nano $Fe_{1-x}B_x$.

Tài liệu tham khảo

- [1]. D. S. Boudreaux and J. M. Gregor (1977), "Structure simulation of transition-metal metalloid glasses", *Journal of Applied Physics*, (vol 48), p. 5057-5061.
- [2]. J. M. Delaye and Y. Limoge (1993), "Simulation of vacancies in a Lennard-Jones glass", *Journal of Non-Crystalline Solids*, (vol 156), p. 982-985.
- [3]. M. L. Fdez-Gubieda et al (2000), "Local structure and ferromagnetic character of Fe-B and Fe-P amorphous alloys", *Physical Review B*, (vol 62), p. 5746-5750.
- [4]. R. Yamamoto, T. Mihara, K. Taira and M. Doyama (1979), "The frequency distribution functions of the crystalline, amorphous and liquid iron", *Solid State Communication*, (vol 36), p. 377-379.

- [5]. R. Yamamoto, H. Matsuoka and M. Doyama (1978), “Structural relaxation of the dense random packing model for amorphous iron”, *Physica Status Solidi A*, (vol 45), p. 305-314.
- [6]. S. K. Sharma, M. P. Macht and V. Naundorf (1992), “A SIMS investigation of impurity diffusion in amorphous $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ ”, *Acta Metallurgica et Materialia*, (vol 40), p. 2439-2449,
- [7]. T. Fujiwara and Y. Ishii (1980), “Structural analysis of models for the amorphous metallic alloy $\text{Fe}_{100-x}\text{P}_x$ ”, *Journal of Physics F: Metal Physics*, (vol 9), p. 1901-1911.
- [8]. Vo Van Hoang, (2004), “Computer simulation of the effects of B and P concentrations on microstructure in amorphous Fe-B and Fe-P alloys”, *Physica B*, (vol 348), p. 347-352.
- [9]. Y. Waseda (1981), “The structure of liquids, amorphous solids and solids fast ion conductors”, *Progress in Materials Science*, (vol 26), p. 1-22.
- [10]. P. H. Kien, N. T. Thao, P. K. Hung (2014), “The local structure and crystallization of FeB nanopar”, *Modern Physics Letters B*, (vol 28), p. 1450246.

**THE INFLUENCE OF THE B-DOPED CONCENTRATION ON
THE MICROSTRUCTURE AND THE CRYSTALLIZATION PROCESS
OF $\text{Fe}_{1-x}\text{B}_x$ NANO-PARTICLES MODEL**

Summary

This paper studies the influence of the B-doped concentration on the microstructure and the crystallization process of $\text{Fe}_{1-x}\text{B}_x$ nano-particles model (with $x = 1\%$, 3% , 5%). The $\text{Fe}_{1-x}\text{B}_x$ nano-particles were created by Molecular Dynamics Simulation method with the Pak-Doyama pair-interaction and the free boundary condition. The microstructure characteristics were analyzed through the radial distribution functions (RDF), particle size, energy and coordination number. The process crystallization was determined by the 2nd Pick separation of radial distribution function by step movements. The results indicate that there is certain influence of B-doped concentrations on microstructure and crystallization process.

Keywords: B-doped concentration, microstructure, crystallization process, $\text{Fe}_{1-x}\text{B}_x$ nano-particles model, Molecular Dynamics Simulation.

Ngày nhận bài: 22/9/2016; Ngày nhận lại: 21/10/2016; Ngày duyệt đăng: 08/12/2016.