

**ĐẠI HỌC QUỐC GIA TP. HỒ CHÍ MINH
TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA**

DƯƠNG THỊ NHƯ TRẦN

**MÔ PHỎNG QUÁ TRÌNH NÓNG CHẢY
HỆ VẬT LIỆU VÔ ĐỊNH HÌNH HAI CHIỀU**

Ngành: **VẬT LÝ KỸ THUẬT - VẬT LÝ TÍNH TOÁN**
Mã số ngành: 62520401

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ

TP. HỒ CHÍ MINH - NĂM 2022

Công trình được hoàn thành tại **Trường Đại học Bách Khoa – ĐHQG-HCM**

Người hướng dẫn 1: PGS. TS. Trần Thị Thu Hạnh

Người hướng dẫn 2: GS. TS. Võ Văn Hoàng

Phản biện độc lập 1:

Phản biện độc lập 2:

Phản biện 1:

Phản biện 2:

Phản biện 3:

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án họp tại

.....
.....

vào lúc giờ ngày tháng năm

Có thể tìm hiểu luận án tại thư viện:

- Thư viện Trường Đại học Bách Khoa – ĐHQG-HCM
- Thư viện Đại học Quốc gia Tp.HCM
- Thư viện Khoa học Tổng hợp Tp.HCM

DANH MỤC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ

Tạp chí quốc tế: 03

- Nội dung nghiên cứu của luận án công bố:

1. Duong Thi Nhu Tranh, Vo Van Hoang, and Tran Thi Thu Hanh, *Molecular dynamics simulation of melting of 2D glassy monatomic system*, Materials Research Express **5**, 015205 (2018).

2. Duong Thi Nhu Tranh, Vo Van Hoang, Tran Thi Thu Hanh, *Modeling glassy SiC nanoribbon by rapidly cooling from the liquid: An affirmation of appropriate potentials*, Physica B: Condensed Matter **608**, 412746 (2021).

- Công trình nghiên cứu liên quan tới luận án công bố:

1. Hang T. T. Nguyen, Duong Thi Nhu Tranh, *Evolution of the Graphene Layer in Hybrid Graphene/Silicon Carbide Heterostructures upon Heating*, European Physical Journal D **75**, 1-7 (2021).

Kỹ yếu hội nghị quốc tế

1. Dương Thi Nhu Tranh, Le Nguyen Tue Minh, Vo Van Hoang, *Size effects on melting process of 2D glassy monatomic solids*, Seventh International Workshop on Nanotechnology and Application (IWNA 2019), 2019

Kỹ yếu hội nghị trong nước

1. Duong Thi Nhu Tranh and Vo Van Hoang, *Molecular Dynamics Simulation of Melting of 2D Glassy Monatomic Systems*, Hội nghị Vật lý lý thuyết lần thứ 42, Cần Thơ, 2017

Đề tài nghiên cứu khoa học

1. Chủ nhiệm đề tài “Khảo sát các tính chất nhiệt động học của vật liệu tích hợp với graphene”, Mã số đề tài: T-KHUD-2020-09.

MỞ ĐẦU

1.1 Lí do thực hiện luận án

Khi nghiên cứu về vật liệu 2D bùng nổ, vật liệu nano vô định hình 2D kết hợp những đặc tính của cấu trúc 2D và vô định hình được dự đoán là vật liệu có tiềm năng ứng dụng rộng và nhận được nhiều quan tâm. Tuy nhiên, thông tin về sự chuyển pha của màng 2D vô định hình vẫn còn hạn chế, cần được nghiên cứu. Việc nghiên cứu các vấn đề này bằng thực nghiệm rất tốn kém và cần nhiều thời gian. Bằng phương pháp mô phỏng, chúng ta có thể kiểm tra lại các lý thuyết về chuyển pha vô định hình và đề xuất các ý tưởng mới.

1.2 Mục tiêu luận án

Mô phỏng quá trình nóng chảy của hệ vật liệu vô định hình dạng thủy tinh 2D bằng phương pháp mô phỏng MD, làm rõ các yếu tố ảnh hưởng trong hiện tượng nóng chảy của hệ vật liệu vô định hình 2D. Luận văn trình bày các đặc tính chung của hệ vô định hình dạng thủy tinh 2D khi nóng chảy với đối tượng nghiên cứu là các hệ đơn nguyên tử đơn giản tương tác với nhau qua thế Lennard – Jones – Gauss (LJG) và áp dụng nghiên cứu cho hệ vật liệu SiC, cụ thể:

- **Đối với hệ LJG đơn nguyên tử:** Khảo sát ảnh hưởng của kích thước của hệ và tốc độ nung nóng lên quá trình nóng chảy của các mô hình dạng tấm phẳng 2D, chứa các hạt tương tác với nhau qua thế tương tác LJG.
- **Đối với hệ vật liệu SiC:** Mô phỏng sự mô hình hóa và quá trình nóng chảy của các dải ruy băng SiC vô định hình dạng thủy tinh, xét ảnh hưởng của cạnh tự do và kích thước lên quá trình nóng chảy.

1.3 Các nội dung chính của luận án

Luận án trình bày nghiên cứu với những nội dung chính được phân bố như sau:

Phần mở đầu giới thiệu những vấn đề đặt ra, động lực thúc đẩy làm đề tài, phương pháp giải quyết các vấn đề và kết quả đã đạt được.

Chương 1 giới thiệu tổng quan về tình hình nghiên cứu quá trình nóng chảy của vật liệu vô định hình 2D.

Chương 2 trình bày cơ sở lý thuyết, phương pháp mô phỏng động lực học phân tử.

Chương 3 trình bày các kết quả và thảo luận các kết quả nghiên cứu. Trong chương này chia làm 2 phần: 1) Mô phỏng quá trình nóng chảy hệ đơn nguyên tử LJG vô định hình 2D; 2) Mô phỏng sự mô hình hóa và quá trình nóng chảy hệ các dải ruy băng silicon carbide (SiC nanoribbons) vô định hình.

Chương 4 trình bày các kết luận chính và hướng phát triển của luận án.

CHƯƠNG 1 TỔNG QUAN TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU LIÊN QUAN TỚI HỆ VẬT LIỆU VÔ ĐỊNH HÌNH HAI CHIỀU

1.1 Tổng quan về hệ vật liệu hai chiều được nghiên cứu

Thuật ngữ vật liệu 2D dùng để chỉ vật liệu phân lớp gồm một hoặc vài lớp nguyên tử. Sự thành công chế tạo ra graphene, là vật liệu 2D trong đầu tiên trong thực tế, của nhóm của Novoselov và Geim vào năm 2004 đã làm thay đổi những tính toán trong vật lý lý thuyết trước đây về vật liệu 2D, mở ra một kỷ nguyên mới cho việc nghiên cứu những vật liệu mới có những đặc tính ưu việt trong các lĩnh vực ứng dụng. Các công nghệ mới nhằm tổng hợp vật liệu 2D mới và các ứng dụng có liên quan cũng không ngừng được nghiên cứu, phát triển.

1.2 Hệ vật liệu vô định hình 2D: một số nghiên cứu và tiềm năng ứng dụng

Vật liệu vô định hình thiếu sự tuần hoàn về mặt cấu trúc nhưng về mặt cơ học thì nó có tính chất cơ bản của chất rắn như vật liệu tinh thể. Những vật liệu này là những ứng cử viên đầy hứa hẹn trong ứng dụng năng lượng và các lĩnh vực điện tử do những ưu điểm độc đáo của chúng như diện tích bề mặt riêng lớn, nhiều khuyết tật. Các phương pháp chế tạo màng vô định hình 2D bằng thực nghiệm và mô phỏng đã và đang được nghiên cứu và công bố.

1.3 Sự nóng chảy hệ vật liệu hai chiều và những vấn đề tồn đọng

Quá trình nóng chảy của các hệ tinh thể 2D thường được mô tả trải hai quá trình chuyển pha liên tục theo lý thuyết Berezinsky-Kosterlitz-Thouless-Nelson-Halperin-Young: tinh thể 2D → hexatic lỏng – rắn → hoàn toàn lỏng. Lý thuyết này cũng gây ra nhiều tranh cãi bởi những kết quả từ các nghiên cứu không khớp với nhau. Các nghiên cứu còn cho thấy, quá trình chuyển pha vô định hình sang lỏng của một hệ vật liệu còn phụ thuộc vào tốc độ nung nóng. Khi nung nóng các vật liệu vô định hình kém bền này sẽ xảy ra hai quá trình chuyển pha, từ vô định hình sang tinh thể và từ tinh thể sang lỏng. Tuy nhiên, cho đến nay các nghiên cứu về cơ chế nguyên tử của hiện tượng chuyển pha vô định hình của màng mỏng 2D vẫn chưa đưa ra được các thông tin đầy đủ.

CHƯƠNG 2 PHƯƠNG PHÁP TÍNH TOÁN – MÔ PHỎNG

2.1 Nội dung của phương pháp mô phỏng MD

Sử dụng phương pháp mô phỏng MD mô phỏng quá trình nóng chảy của hệ vô định hình 2D. Các nguyên tử được xem như các hạt chất điểm. Quỹ đạo của các nguyên tử được xác định bằng cách giải phương trình chuyển động Newton của các hạt tương tác với nhau trong hệ.

2.2 Thuật toán

Các bước mô phỏng MD dùng thuật toán Verlet có thể tóm lược như sau:

- Tạo hệ N hạt, các hạt được gán tọa độ và vận tốc đầu.
- Tính toán tổng lực tác dụng lên nguyên tử thứ i theo biểu thức (2.1):

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt} = \vec{F}_i \equiv - \sum_{j=1}^N \nabla U_{ij}(r). \quad (2.1)$$

Phương trình (2.1) miêu tả chuyển động của hạt i có khối lượng m_i , ở vị trí \vec{r}_i tại thời điểm t , với $U_{ij}(r)$ là thế năng tương tác giữa hai hạt i và j cho trước. Từ (2.1) suy ra được vị trí và gia tốc của nguyên tử ở thời điểm t . Thực hiện các vòng lặp thời gian để tính toán lại vị trí mới ở thời điểm $(t + \Delta t)$.

2.3 Các yếu tố cơ bản trong phương pháp mô phỏng MD

Để có thể tính toán và miêu tả tốt các đại lượng cần quan sát, ta cần quan tâm đến các yếu tố cơ bản như: điều kiện ban đầu, điều kiện biên, và tính toán lực tương tác giữa các nguyên tử, phân tử trong hệ khi mô phỏng.

2.4 Một số đặc trưng cấu trúc được tính trong phương pháp mô phỏng MD

Hàm phân bố xuyên tâm (RDF): xác định xác suất tìm thấy một nguyên tử ở khoảng cách r so với một nguyên tử được xác định trước. Vị trí đỉnh đầu tiên được xem gần đúng khoảng cách trung bình của các nguyên tử trong mô hình.

Số phối vị của nguyên tử: là tổng số nguyên tử, ion hoặc phân tử liên kết với nguyên tử được đề cập.

2.5 Các thế tương tác sử dụng trong luận án

2.5.1 Thế tương tác Lennard – Jones – Gauss

Thế tương tác Lennard – Jones – Gauss (LJG), gồm thế tương tác LJ và giếng thế Gauss, chỉ phụ thuộc vào tham số thang năng lượng cơ bản và tham số thang độ dài cơ bản, có dạng:

$$V(r) = \varepsilon_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] - \varepsilon \exp \left[- \frac{(r - r_G)^2}{2\sigma^2} \right]. \quad (2.8)$$

Với phần tương tác LJ ($V_{LJ}(r)$) và phần tương tác Gauss ($V_G(r)$) tương ứng:

$$V_{LJ}(r) = \varepsilon_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]. \quad (2.9)$$

$$V_G(r) = -\varepsilon \exp \left[- \frac{(r - r_G)^2}{2\sigma^2} \right]. \quad (2.10)$$

Ở đây, r_0 là đường kính nguyên tử, ε_0 độ sâu của giếng thế ứng với phần tương tác LJ trong thế LJG; r_G là vị trí, ε là độ sâu, và σ là độ rộng của giếng thế ứng với phần tương tác Gauss. Hệ đơn vị rút gọn LJ được sử dụng trong trường hợp này: đơn vị năng lượng là ε_0 , đơn vị chiều dài là r_0 , đơn vị nhiệt độ T là ε_0/k_B , và đơn vị thời gian là $\tau_0 = r_0(m/\varepsilon_0)^{1/2}$, k_B là hằng số Boltzmann, và m là khối lượng nguyên tử.

2.5.2 Thế tương tác Tersoff

Thế tương tác Tersoff có năng lượng của các nguyên tử dạng:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} f_C(r_{ij}) [f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij})]. \quad (2.11)$$

Trong đó, r_{ij} là khoảng cách từ nguyên tử i đến nguyên tử j ; $f_R(r_{ij})$ là thành phần tương tác đẩy; $f_A(r_{ij})$ là thành phần thế năng hấp dẫn liên quan với liên kết tương tác hút; $f_C(r_{ij})$ đặc trưng cho hàm bán kính cắt để hạn chế phạm vi của thế tương tác.

$$f_R(r_{ij}) = A_{ij} \exp(-\lambda_{ij} r_{ij}). \quad (2.12)$$

$$f_A(r_{ij}) = -B_{ij} \exp(-\mu_{ij} r_{ij}). \quad (2.13)$$

$$f_c(r_{ij}) = \begin{cases} 1, & r_{ij} < R_{ij} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos \left[\frac{\pi(r_{ij}-R_{ij})}{S_{ij}-R_{ij}} \right], & R_{ij} < r_{ij} < S_{ij} \\ 0, & r_{ij} > S_{ij} \end{cases} . \quad (2.14)$$

2.5.3 Thế tương tác Vashishta

Thế tương tác Vashishta bao gồm các phần tương tác hai thành phần $V_{ij}^{(2)}(r_{ij})$ và ba thành phần $V_{jik}^{(3)}(r_{ij}, r_{ik})$ được cho bởi:

$$V = \sum_{i < j} V_{ij}^{(2)}(r_{ij}) + \sum_{i, j < k} V_{jik}^{(3)}(r_{ij}, r_{ik}) . \quad (2.15)$$

Phần thế tương tác hai thành phần $V_{ij}^{(2)}(r_{ij})$ có dạng:

$$V_{ij}^{(2)}(r) = \frac{H_{ij}}{r^{\eta_{ij}}} + \frac{Z_i Z_j}{r} e^{-r/\lambda} - \frac{D_{ij}}{2r^4} e^{-\frac{r}{\xi}} - \frac{W_{ij}}{r^6} . \quad (2.16)$$

Phần tương tác ba thành phần $V_{jik}^{(3)}(r_{ij}, r_{ik})$ được xem như một hàm phụ thuộc không gian và góc:

$$V_{jik}^{(3)}(r_{ij}, r_{ik}) = R^{(3)}(r_{ij}, r_{ik}) P^{(3)}(\theta_{jik}) . \quad (2.17)$$

CHƯƠNG 3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Mô phỏng quá trình nóng chảy của hệ đơn nguyên tử vô định hình hai chiều

Hệ LJG, gọi chung cho hệ gồm các nguyên tử tương tác với nhau bởi thế tương tác LJG, được dùng trong mô phỏng như một hệ đơn giản khi quan sát những đặc tính cơ bản chung của hệ vật liệu. Sự phụ thuộc vào nhiệt độ và kích thước của các đặc tính cấu trúc và động lực học của các hệ trong quá trình nung nóng được phân tích và thảo luận thông qua các hàm phân bố xuyên tâm, phân bố số phối vị, phân bố vòng, tính linh động của các nguyên tử và sự phân cụm của chúng. Cơ chế nguyên tử của sự nóng chảy cũng được phân tích thông qua xu hướng tăng tính linh động và phá vỡ các cụm nguyên tử khi nung nóng.

3.1.1 Tính toán mô phỏng cho hệ đơn nguyên tử vô định hình hai chiều

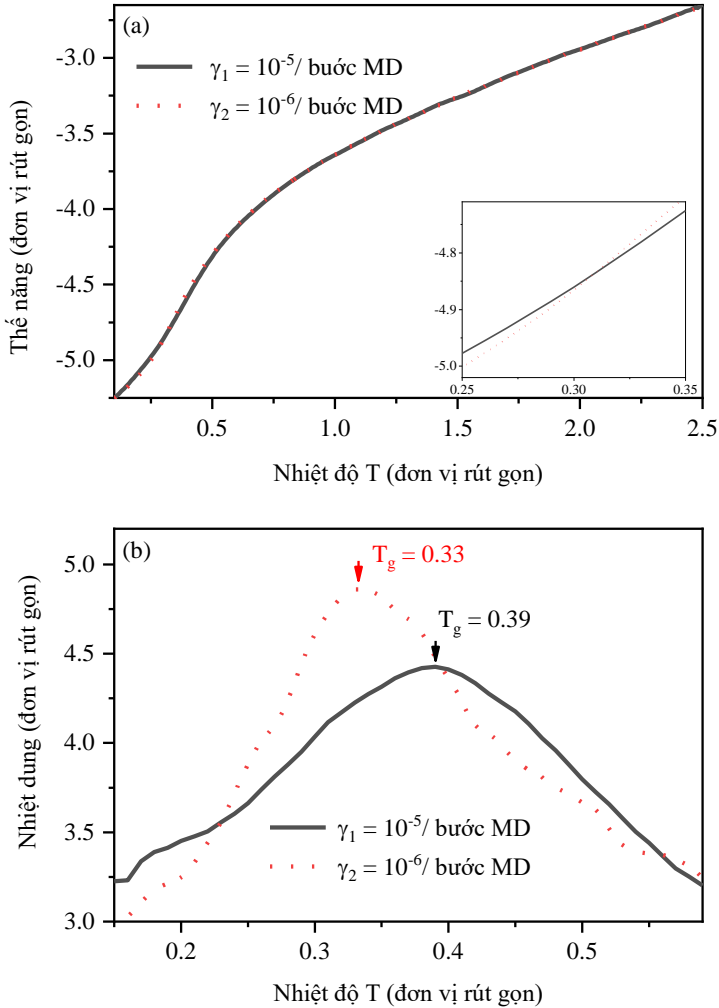
Mô hình ban đầu được tạo ra có $N = 6400$ nguyên tử với cấu trúc tinh thể ô vuông đơn giản có kích thước $S = 80r_o \times 80r_o$, mật độ $\rho = (N/S) = 1$ (đơn vị trút gọn), ở điều kiện biên tuần hoàn. Các nguyên tử tương tác với nhau bằng thế tương tác LJG. Các mô hình được tiến hành mô phỏng theo các bước sau:

- *Hồi phục mô hình ban đầu để thu hệ ở trạng thái lỏng*: Các tấm phẳng tinh thể 2D hồi phục ở nhiệt độ $T = 2.5$ để đạt được trạng thái lỏng cân bằng.
- *Làm lạnh nhanh hệ từ trạng thái lỏng*: Hệ được làm lạnh xuống, nhiệt độ giảm tuyến tính theo thời gian theo quy luật $T = T_o - \gamma \times n$ cho đến khi đạt nhiệt độ $T = 0.1$. Ở đây, $\gamma = 10^{-6}$ /bước MD là tốc độ làm lạnh và n là số bước MD. Sau khi làm lạnh, hệ thu được trạng thái vô định hình dạng thủy tinh được hồi phục.
- *Nung nóng các mô hình LJG đơn nguyên tử vô định hình (dạng thủy tinh) 2D từ nhiệt độ 0.1 lên đến 2.5*: Hệ được nung nóng lên đến $T = 2.5$ theo quy luật $T = T_o + \gamma \times n$ bằng hai quá trình mô phỏng độc lập với hai tốc độ nung $\gamma_1 = 10^{-5}$ /bước MD và $\gamma_2 = 10^{-6}$ /bước MD tương ứng.

Thuật toán Verlet được sử dụng với mỗi bước thời gian MD là $dt = 0.001\tau_o$. Chế độ NVT được sử dụng trong mô phỏng này.

3.1.2 Kết quả và thảo luận

Từ sự phụ thuộc vào nhiệt độ của thế năng ta có thể khảo sát các đại lượng và hiện tượng quan trọng như nhiệt độ chuyển pha và dạng chuyển pha của vật liệu. Như thể hiện **Hình 3.1a**:



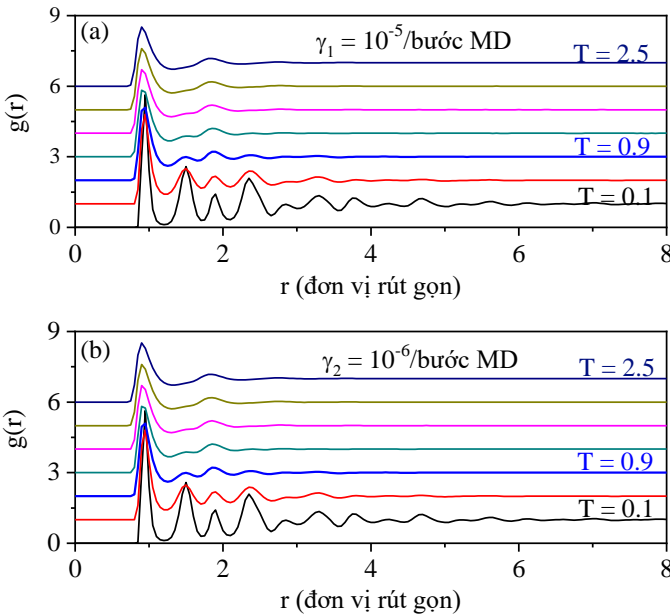
Hình 3.1 Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của thế năng của hệ (a), và nhiệt dung của hệ (b) khi được nung nóng từ trạng thái vô định hình dạng thủy tinh. Hình chèn biểu diễn sự phụ thuộc vào nhiệt độ của thế năng của hệ trên mỗi nguyên tử trong vùng nhiệt độ lân cận nhiệt độ chuyển pha.

i) Các đường cong biểu diễn sự phụ thuộc vào nhiệt độ của thế năng tương tác lệch khỏi sự thay đổi tuyến tính trong vùng nhiệt độ $0.2 < T < 0.8$, được xác định là vùng chuyển pha từ trạng thái thủy tinh sang lỏng của hệ.

ii) Trong vùng nhiệt độ chuyển pha, đặc biệt lân cận $T = 0.33$, đường thế năng của hệ được nung nóng với tốc độ $\gamma_2 = 10^{-6}$ /bước MD có độ dốc lớn hơn so với của hệ được nung nóng với tốc độ $\gamma_1 = 10^{-5}$ /bước.

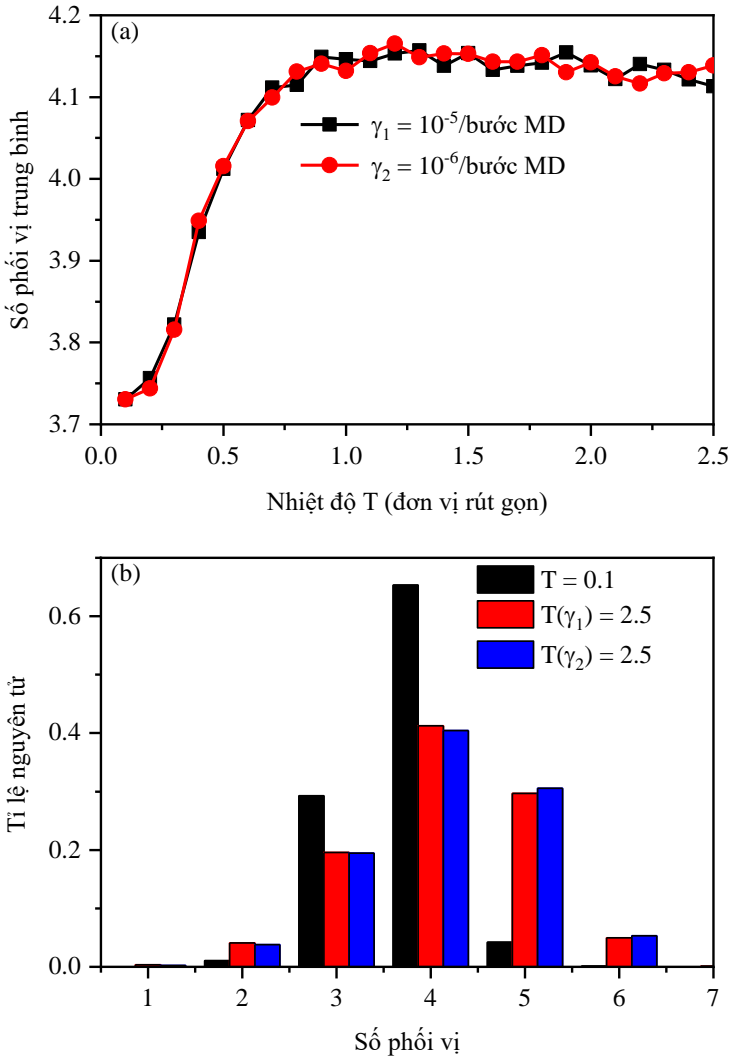
Kết quả thể hiện ở **Hình 3.1b** cho thấy, các đường nhiệt dung theo nhiệt độ của các hệ có một đỉnh duy nhất ở xung quanh giá trị nhiệt độ $T_g = 0.33$ đối với hệ được nung nóng với tốc độ $\gamma_2 = 10^{-6}$ /bước MD, và có đỉnh tại vị trí có nhiệt độ $T_g = 0.39$ đối với hệ sử dụng tốc độ nung nóng $\gamma_1 = 10^{-5}$ /bước MD.

Sự thay đổi về cấu trúc của các mô hình khi được nung nóng thể hiện ở **Hình 3.2** qua hàm phân bố xuyên tâm. Theo sự tăng nhiệt độ, các đỉnh phụ của đường $g(r)$ có xu hướng dần biến mất và hầu như hoàn toàn biến mất tại nhiệt độ khoảng 0.9 trong cả hai trường hợp mô phỏng, lúc này hệ đã nóng chảy hoàn toàn. Bên cạnh đó, các đường $g(r)$ ở hai mô hình sử dụng tốc độ nung nóng khác nhau hầu như không có sự khác biệt.



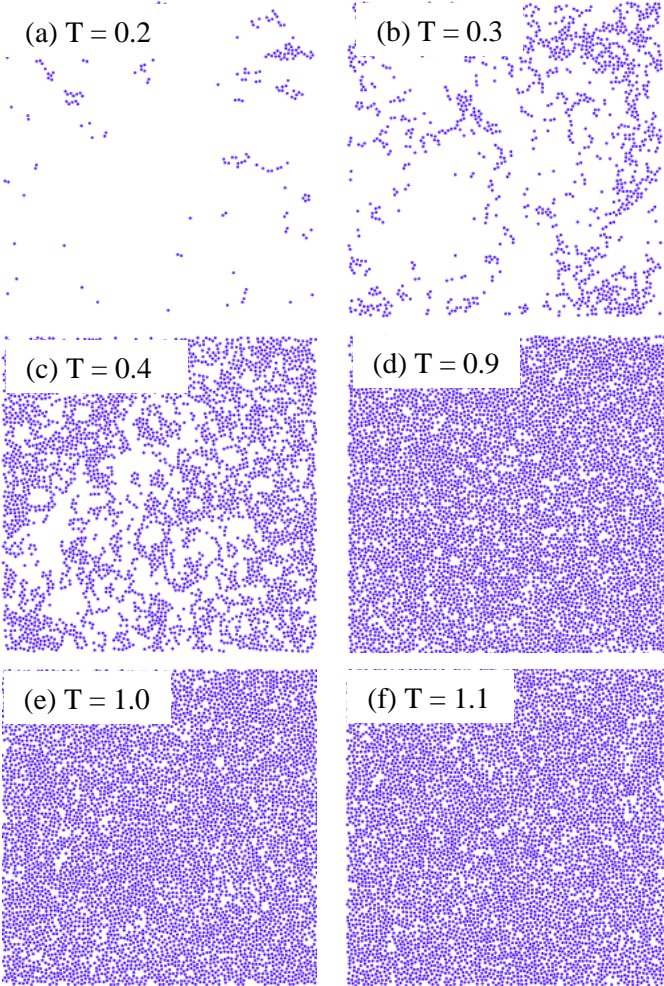
Hình 3.2 Hàm phân bố xuyên tâm của các mô hình khi được nung nóng từ trạng thái vô định hình dạng thủy tinh ở nhiệt độ từ 0.1 đến 2.5 với gia số tăng 0.4 từ dưới lên trên.

Chi tiết hơn về cấu trúc của các mô hình có thể quan sát sự phân bố số phối vị. Từ **Hình 3.3** cho thấy, cả hai đường biểu diễn sự phụ thuộc vào nhiệt độ của số phối vị trung bình \bar{Z} của các mô hình khi nung nóng ứng với hai tốc độ khác nhau đều thay đổi mạnh và nhanh theo sự thay đổi nhiệt độ trong vùng nhiệt độ $0.2 < T < 0.8$. Tuy nhiên, phân bố số phối vị trung bình hay phân bố số phối vị của các mô hình nung nóng ở hai tốc độ hầu như không có sự khác nhau.



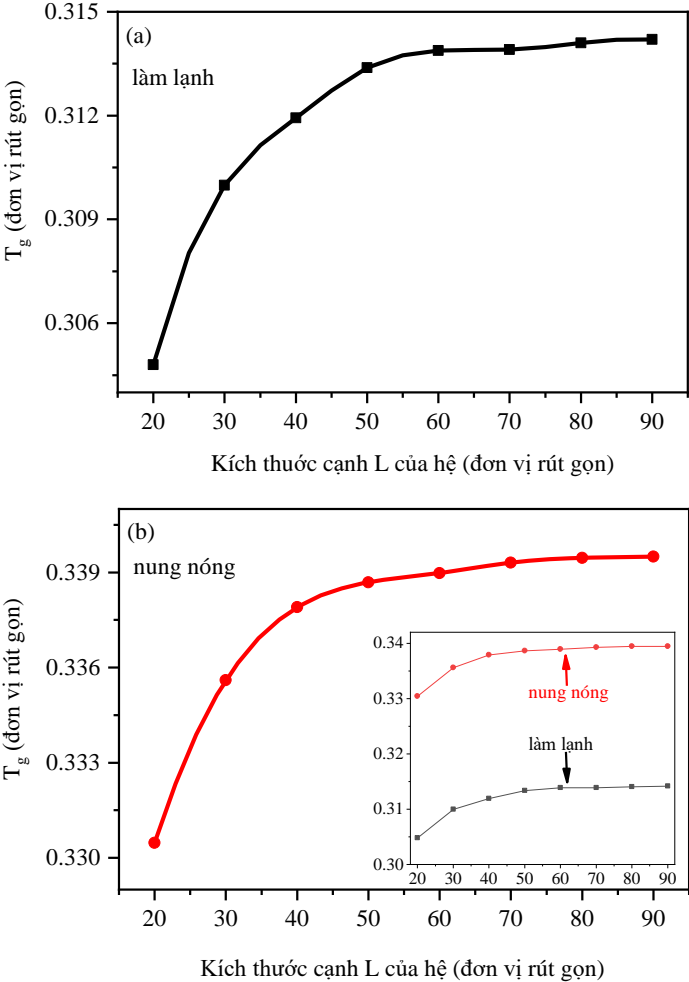
Hình 3.3 Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của số phối vị trung bình khi nung nóng từ trạng thái vô định hình dạng thủy tinh (a), phân bố số phối vị của hệ tại một số nhiệt độ nhất định (b).

Cơ chế nguyên tử của sự nóng chảy của hệ vật liệu vô định hình 2D được quan sát thông qua phân tích sự sắp xếp không gian-thời gian của các nguyên tử dạng lỏng xuất hiện trong suốt quá trình nung nóng. **Hình 3.8** cho thấy, ở nhiệt độ thấp hơn giá trị T_g , các nguyên tử dạng lỏng đã xuất hiện trong mô hình. Trong vùng nhiệt độ chuyển pha chúng phát triển nhanh chóng theo sự tăng nhiệt độ. Các nguyên tử dạng lỏng xuất hiện đồng nhất trong khắp mô hình. Hệ nóng chảy đồng nhất. Điều này không giống cơ chế nóng chảy trong hệ 3D có bề mặt tự do.



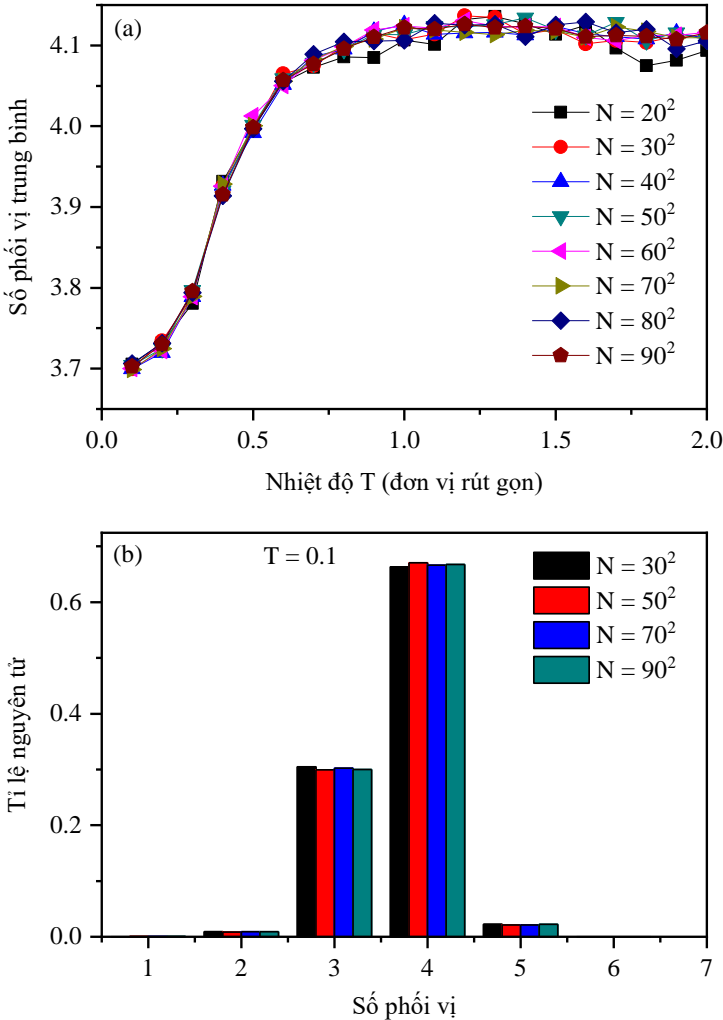
Hình 3.8 Hình ảnh 2D của các nguyên tử dạng lỏng xuất hiện trong hệ tại một số nhiệt độ nhất định.

Ảnh hưởng của kích thước lên quá trình nóng chảy của hệ LJG được khảo sát và phân tích qua 8 mô hình có kích thước khác nhau. Mỗi mô hình có kích thước $S = L \times L$ (L là độ dài một cạnh của mô hình, đơn vị rút gọn), ứng với số nguyên tử N là $20^2, 30^2, 40^2, 50^2, 60^2, 70^2, 80^2$ và 90^2 nguyên tử. Như kết quả thể hiện ở **Hình 3.9**, nhiệt độ chuyển pha của hệ chịu ảnh hưởng bởi kích thước. Theo sự tăng kích thước của hệ, nhiệt độ chuyển pha của hệ cũng tăng theo. Cho tới khi hệ đạt một giá trị kích thước tới hạn, cụ thể có kích thước cạnh $L > 60$ (hệ chứa hơn 3600 nguyên tử), sự ảnh hưởng này từ từ biến mất.



Hình 3.9 Sự phụ thuộc vào kích thước của nhiệt độ chuyển pha của hệ.

Khảo sát số phối vị được trình bày ở **Hình 3.10** để có thể hiểu hơn về cấu trúc của các hệ. Số phối vị trung bình \bar{Z} tại các nhiệt độ trong quá trình nóng chảy của các hệ hầu như không có sự khác biệt. Kết quả cho thấy yếu tố kích thước không ảnh hưởng lên cấu trúc hệ thu được tại các nhiệt độ trong quá trình nóng chảy. Tuy nhiên hệ có càng nhiều nguyên tử ($> 60^2$), tính ổn định và thống kê của hệ càng cao.



Hình 3.10 Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của số phối vị trung bình trong quá trình nóng chảy (a) và tỉ lệ số phối vị của một số hệ tại nhiệt độ 0.1 (b).

3.1.3 Kết luận

Các kết quả của nghiên cứu quá trình nóng chảy của các mô hình các hạt LJG đơn nguyên tử vô định hình dạng thủy tinh 2D đưa ra khẳng định rằng:

- (i) Hầu như không có sự khác biệt về cấu trúc của các mô hình thu được khi sử dụng hai tốc độ nung nóng khác nhau trong trường hợp này.
- (ii) Vùng nhiệt độ chuyển pha của hệ đơn nguyên tử vô định hình dạng thủy tinh 2D có các nguyên tử tương tác với nhau theo thể tương tác LJG nằm trong vùng nhiệt độ từ 0.2 đến 0.8 (tương ứng từ 23.6 K đến 94.4 K đối với Ar). Trong vùng này, các đặc tính động học của hệ phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ.
- (iii) Sự nóng chảy của hệ các tấm phẳng vô định hình dạng thủy tinh 2D thể hiện bản chất đồng nhất, tức là các nguyên tử lỏng xuất hiện đồng nhất trong toàn hệ. Các nguyên tử lỏng xuất hiện trong khắp mô hình và phát triển theo sự tăng nhiệt độ của hệ khi nung nóng, dẫn đến sự hình thành sự chuyển pha thủy tinh – lỏng trong mô hình.
- (iv) Sự nóng chảy của hệ vô định hình dạng thủy tinh 2D không tuân lý thuyết Berezinsky-Kosterlitz-Thouless-Nelson-Halperin-Young về sự nóng chảy của các tinh thể 2D. Theo lý thuyết này, các tinh thể 2D chuyển sang trạng thái lỏng có trải qua một pha trung gian, gồm hai quá trình chuyển pha liên tục.
- (v) Nhiệt độ chuyển pha thủy tinh – lỏng T_g tăng khi tăng kích thước của hệ. Khi hệ đạt tới kích thước đủ lớn ($N > 60^2$), giá trị T_g hầu như không thay đổi.
- (vi) Ảnh hưởng của kích thước của hệ lên quá trình nóng chảy chỉ thể hiện về mặt động học, còn đặc tính cấu trúc của hệ thu được thì không chịu ảnh hưởng này.
- (vii) Trong vùng nhiệt độ chuyển pha, độ dịch chuyển nguyên tử có chịu ảnh hưởng của kích thước của hệ. Khi ở vùng nhiệt độ cao, sự phụ thuộc này hầu như không còn.

Các kết quả này đã được công bố trong bài báo “*Molecular dynamics simulation of melting of 2D glassy monatomic system*” trên tạp chí Materials Research Express 5 (2018).

3.2 Mô phỏng quá trình mô hình hóa và nóng chảy của hệ vật liệu SiC vô định hình dạng thủy tinh hai chiều

Từ phương pháp nghiên cứu tổng quát về quá trình nóng chảy của hệ LJG đơn nguyên tử, để có cái nhìn bao quát hệ vật liệu hai nguyên tử SiC được chọn để tiến hành nghiên cứu. SiC là chất bán dẫn có sự phù hợp tốt về các đặc tính hóa học, cơ học và nhiệt học khiến nó trở thành chất bán dẫn được lựa chọn cho các ứng dụng trong môi trường khắc nghiệt. Mạng SiC vô định hình nhận được quan tâm do các ứng dụng tiềm năng của chúng trong các thiết bị điện tử và quang học. Có thể tìm thấy các lớp SiC vô định hình như lớp phủ chống phản xạ, chống mài mòn trong vi mạch điện tử và trong ứng dụng y tế.

Trong phần này, nội dung mô phỏng trình bày gồm hai phần chính: 1) Mô hình hóa các dải ruy băng SiC dạng rắn thu được bằng cách làm lạnh nhanh từ dạng lỏng; 2) Mô phỏng quá trình nóng chảy các dải ruy băng thu được ở trạng thái dạng thủy tinh. Ở phần đầu, hai mô phỏng độc lập được tiến hành: một mô phỏng sử dụng thể tương tác Tersoff và mô phỏng còn lại sử dụng thể tương tác Vashishta để tìm ra thể tương tác phù hợp với mục đích thu được dải ruy băng SiC dạng vô định hình dạng thủy tinh khi làm lạnh nhanh. Các dải ruy băng vô định hình thu được được tiến hành mô phỏng quá trình nóng chảy. Ảnh hưởng của cạnh tự do và kích thước của hệ lên quá trình nóng chảy được khảo sát.

3.2.1 Tính toán mô phỏng cho hệ các dải ruy băng nano SiC

Hai mô phỏng MD riêng biệt khảo sát dải ruy băng nano SiC dạng rắn thu được trong quá trình làm lạnh nhanh, một trong số đó sử dụng thể tương tác Tersoff và mô phỏng còn lại sử dụng thể tương tác Vashishta, theo các bước sau:

- *Bước hồi phục ban đầu:* Mẫu mô hình tinh thể SiC 2D ban đầu có cấu trúc tổ ong chứa 6240 nguyên tử với kích thước $S = 160.83 \text{ \AA} \times 160.95 \text{ \AA}$ được tạo ra và hồi phục tại 300 K, sử dụng chế độ NPT với điều kiện biên tuần hoàn. Để thu được dải ruy băng nano SiC, một biên được đưa vào biên phản xạ đàn hồi. Sau đó, dải ruy băng SiC được hồi phục tại 300 K.
- *Nung nóng chảy dải ruy băng tinh thể SiC từ 300 K lên đến 8000 K:* với tốc độ 10^{11} K/s để thu được hệ ở trạng thái lỏng hoàn toàn.

- *Làm lạnh hệ từ trạng thái lỏng*: Sau khi hồi phục, dải ruy băng SiC được làm lạnh nhanh xuống 300 K với tốc độ làm lạnh 10^{13} K/s.

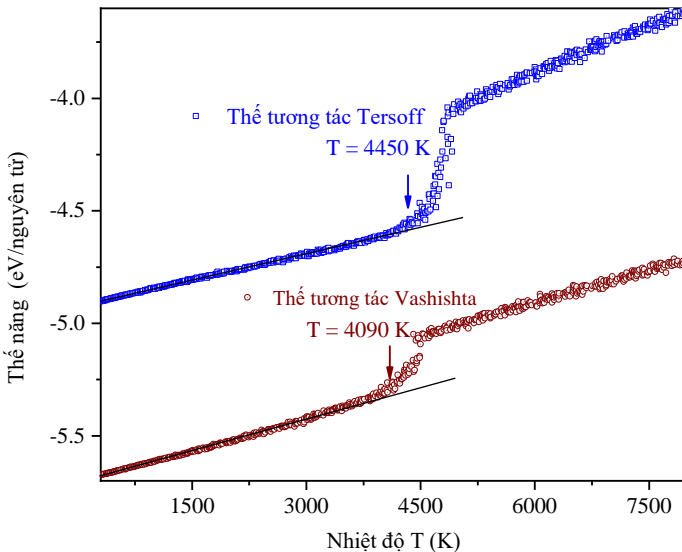
Nhiệt độ của các hệ tăng/giảm tuyến tính theo thời gian cho đến khi đạt đến nhiệt độ T theo biểu thức $T = T_0 \pm \gamma \times t$. Ở đây, T_0 là nhiệt độ bắt đầu, γ là tốc độ nung nóng/làm lạnh, và t là thời gian dùng khi nung nóng/làm lạnh. Một bước MD bằng 0.001 ps. Chế độ “NVT” được sử dụng trong mô phỏng MD này.

Từ kết quả thu được, thế phù hợp trong việc tạo dải ruy băng SiC dạng thù tinh được đưa ra. Các dải ruy băng thù tinh thu được sẽ được dùng để mô phỏng quá trình nóng chảy.

3.2.2 Kết quả và thảo luận

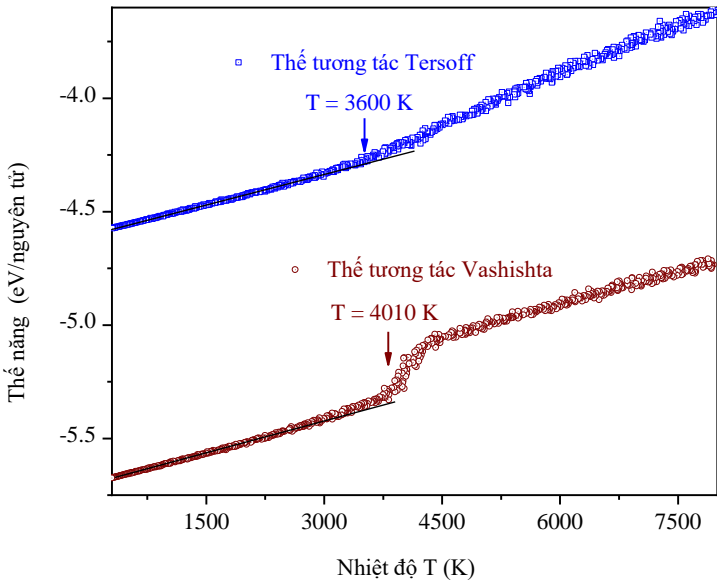
3.2.2.1 Mô hình hóa dải ruy băng SiC vô định hình bằng cách làm lạnh nhanh từ chất lỏng: Một sự khẳng định về các thể năng tương tác thích hợp

Các dải ruy băng tinh thể SiC được nung nóng từ nhiệt độ 300 K lên đến 8000 K. Sự chuyển pha và điểm nóng chảy của các mô hình được nghiên cứu qua sự phụ thuộc vào nhiệt độ của thể năng tương tác của các hệ được thể hiện trong **Hình 3.12**. Có thể thấy mô hình sử dụng thể tương tác Tersoff mô phỏng bắt đầu nóng chảy tại nhiệt độ $T = 4450$ K, trong khi đối với mô hình sử dụng thể tương tác Vashishta là tại nhiệt độ $T = 4090$ K.



Hình 3.12 Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của thể năng tương tác của hệ khi nung nóng các dải ruy băng tinh thể SiC từ nhiệt độ 300 K lên 8000 K.

Các dải ruy băng SiC ở trạng thái lỏng được làm lạnh nhanh từ nhiệt độ 8000 K xuống 300 K, có đường phụ thuộc vào nhiệt độ của thế năng tương tác thể hiện ở **Hình 3.15**. So sánh kết quả được trình bày ở **Hình 3.12** với **Hình 3.15** cho thấy, các đồ thị của quá trình nung nóng và làm lạnh có sự khác biệt về hành vi thay đổi giữa mô hình sử dụng thế tương tác Tersoff so với mô hình sử dụng thế tương tác Vashishta để mô phỏng. Thế tương tác Tersoff nhạy cảm hơn thế tương tác Vashishta để biểu hiện các hiện tượng trễ nhiệt. Theo sự thay đổi nhiệt độ trong quá trình làm lạnh, thế năng tương tác của mô hình sử dụng thế tương tác Tersoff có sự thay đổi nhanh và hành vi thay đổi này thể hiện dạng chuyển pha từ trạng thái lỏng sang thủy tinh, trong khi đường cong biểu diễn thế năng tương tác theo nhiệt độ của mô hình sử dụng thế tương tác Vashishta có dạng bậc thang và gần như dốc thẳng là hành vi chuyển từ trạng thái lỏng sang tinh thể.



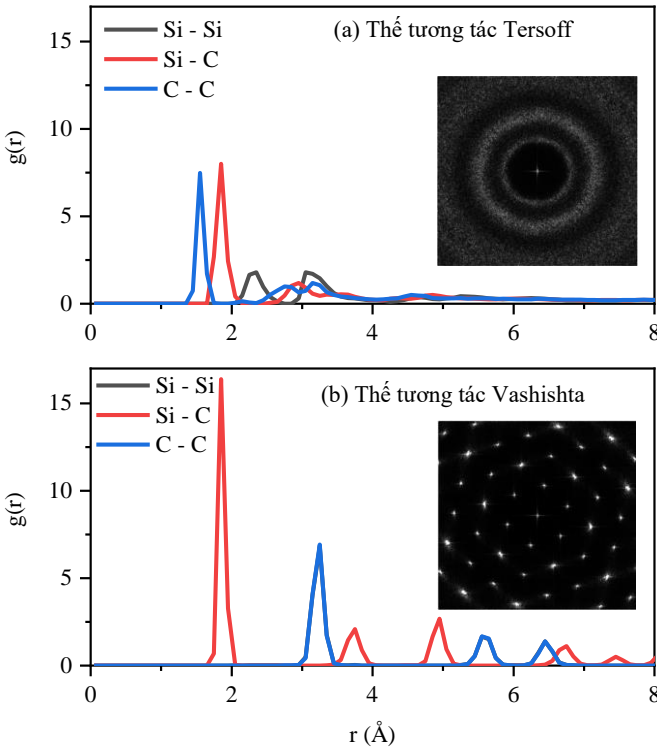
Hình 3.15 Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của thế năng tương tác của hệ khí làm lạnh nhanh các dải ruy băng SiC ở trạng thái lỏng từ 8000K xuống 300 K.

Phân tích cấu trúc của các mô hình tại nhiệt độ 300 K thông qua hàm phân bố xuyên tâm $g(r)$ và ảnh nhiễu xạ ở **Hình 3.16** cho thấy:

i) Mô hình thu được khi mô phỏng bằng thế tương tác Tersoff (**Hình 3.16a**): các đường $g(r)$ có các đỉnh thứ nhất thấp, vị trí đỉnh thứ nhất của đường $g(r)_{Si-C}$ ở khoảng 1.849 Å, của đường $g(r)_{Si-Si}$ ở khoảng 2.321 Å và của đường $g(r)_{C-C}$

ở khoảng 1.536 Å; ảnh nhiễu xạ là những vầng sáng mờ dần khi ra xa thể hiện bản chất trạng thái vô định hình.

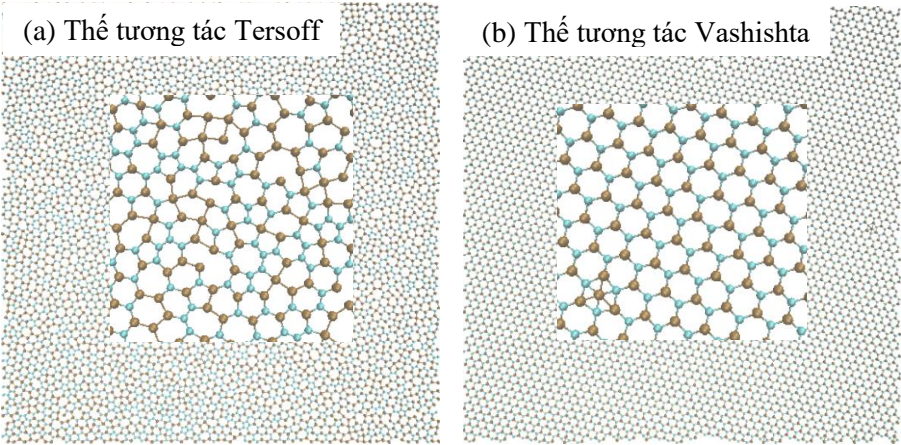
ii) Mô hình thu được khi mô phỏng bằng thể tương tác Vashishta (**Hình 3.16 b**): đường $g(r)$ của mô hình thu được có các đỉnh đầu tiên rõ ràng, nhọn, cao với vị trí đỉnh thứ nhất của đường $g(r)_{Si-C}$ ứng với độ dài liên kết của Si – C là ~ 1.849 Å và đỉnh thứ nhất của đường $g(r)_{Si-Si}$ trùng với của đường $g(r)_{C-C}$ tại vị trí ~ 3.210 Å; ảnh nhiễu xạ có các điểm sáng rõ nét thể hiện bản chất trạng thái tinh thể.



Hình 3.16 Hàm phân bố xuyên tâm $g(r)$ và hình ảnh nhiễu xạ (hình chèn) của cấu hình nguyên tử thu được tại nhiệt độ $T = 300$ K khi làm lạnh từ trạng thái lỏng của hệ cho trường hợp sử dụng thể tương tác Tersoff (a), và khi sử dụng thể tương tác Vashishta (b) để mô phỏng.

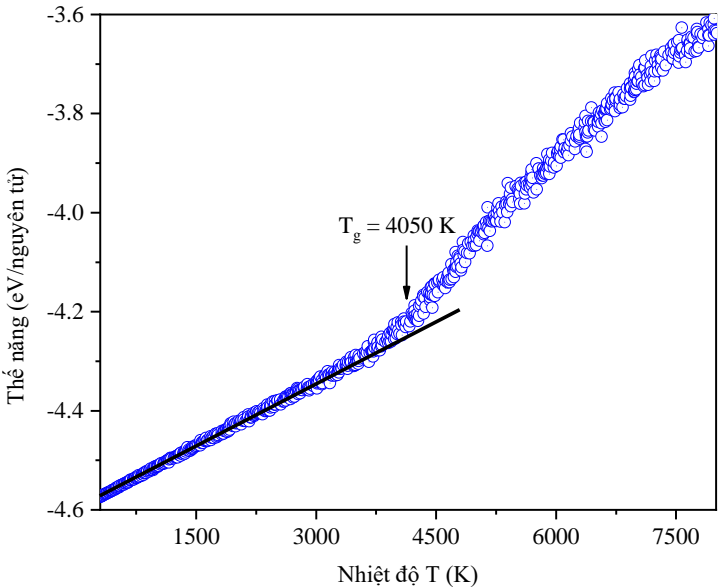
Hình ảnh 2D cấu hình nguyên tử của các mô hình thu được ở nhiệt độ 300 K ở **Hình 3.19** cho thấy, tuy mô hình thu được ở trạng thái rắn trong cả hai mô phỏng đều chứa phần lớn vòng 6, nhưng có sự khác biệt về bản chất liên kết. Mô hình khi sử dụng thể Tersoff mô phỏng có chứa các liên kết đồng nguyên tử (Si – Si, C – C) và dị nguyên tử (Si – C), trong khi mô hình sử dụng thể Vashishta mô phỏng hầu như chỉ chứa liên kết nguyên tử Si – C. Dải ruy băng thu được khi

sử dụng thế tương tác Tersoff để mô phỏng thể hiện trạng thái vô định hình dạng thủy tinh, còn khi sử dụng thế tương tác Vashishta mô phỏng thì ở trạng thái tinh thể với cấu trúc tổ ong có các khuyết tật khối u (adatom) và biên hạt.



Hình 3.19 Hình ảnh 2D của các dải ruy băng thu được ở nhiệt độ 300 K sau khi làm lạnh nhanh từ trạng thái lỏng, các nguyên tử được tô màu như sau: màu vàng đất dùng cho nguyên tử Si và màu lục lam dùng cho nguyên tử C.

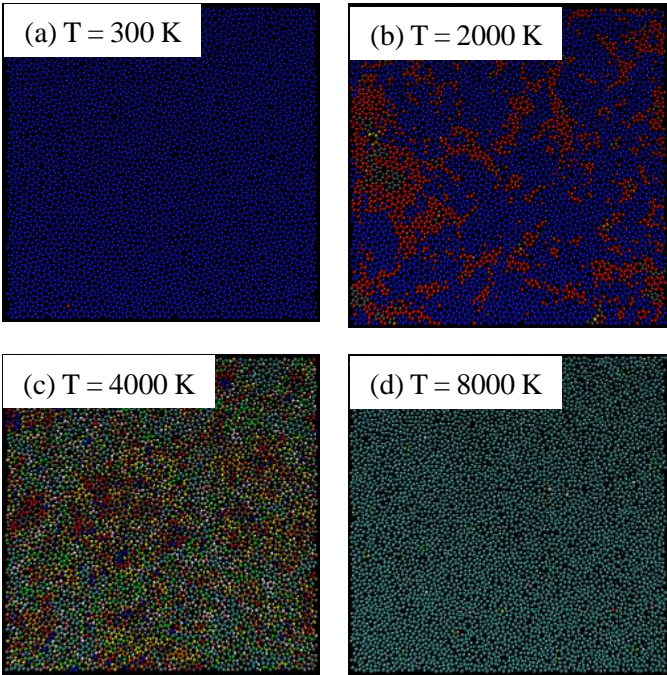
3.2.2.2 Sự nóng chảy của các dải ruy băng SiC



Hình 3.21 Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của thế năng tương tác trong quá trình nóng chảy của hệ dải ruy băng SiC vô định hình thu được.

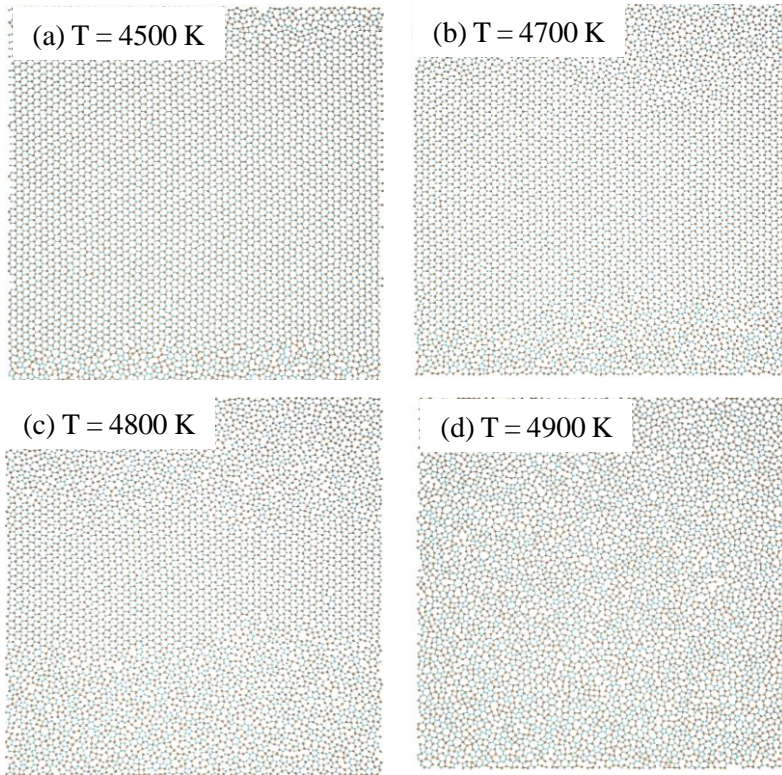
Dải ruy băng thu được ở trạng thái vô định hình dạng thủy tinh được nung nóng và khảo sát sự nóng chảy. Như kết quả trình bày ở **Hình 3.21**, sự phụ thuộc vào nhiệt của của thế năng trên mỗi nguyên tử của hệ thể hiện đặc trưng cho chuyển pha từ trạng thái thủy tinh sang lỏng. Theo sự tăng nhiệt độ khi nung nóng, đường thế năng lệch khỏi biên đổi tuyến tính tại nhiệt độ khoảng $T_g = 4050$ K, cho thấy tại nhiệt độ đó mô hình bắt đầu nóng chảy.

Cơ chế nguyên tử của sự nóng chảy của dải ruy băng vô định hình được khảo sát thông qua sự thay đổi độ linh động của các nguyên tử trong quá trình nung nóng. **Hình 3.23** cho thấy, ban đầu các nguyên tử có độ linh động thấp, theo sự tăng nhiệt độ, các nguyên tử dịch chuyển mạnh hơn. Như kết quả thể hiện



Hình 3.23 Hình ảnh 2D cấu hình nguyên tử với các nguyên tử có cùng (gần bằng) độ dịch chuyển ad tại một số nhiệt độ nhất định. Các nguyên tử được tô màu như sau: màu xanh lam cho các nguyên tử có $ad = [0.0 - 0.5)$ Å, màu đỏ cho các nguyên tử có $ad = [0.5 - 1.0)$ Å, màu xám cho các nguyên tử có $ad = [1.0 - 1.5)$ Å, màu cam cho các nguyên tử

có $ad = [1.5 - 2.0)$ Å, màu vàng cho các nguyên tử có $ad = [2.0 - 2.5)$ Å, màu rậm nắng cho các nguyên tử có $ad = [2.5 - 3.0)$ Å, màu bạc cho các nguyên tử có $ad = [3.0 - 3.5)$ Å, màu xanh lá cho các nguyên tử có $ad = [3.5 - 4.0)$ Å, màu trắng cho các nguyên tử có $ad = [4.0 - 4.5)$ Å, màu hồng cho các nguyên tử có $ad = [4.5 - 5.0)$ Å, và màu lục lam cho các nguyên tử có $ad \geq 5.0$ Å.



Hình 3.24 Hình ảnh 2D của dải ruy băng thu được ở nhiệt độ 4000 K sau khi được nung nóng từ trạng thái tinh thể.

ở **Hình 3.23b**, khi hệ ở 2000 K, các nguyên tử có $ad = [0.5 - 1.0) \text{ \AA}$ (được tô màu đỏ) đã xuất hiện trong hệ như các nguyên tử trạng thái lỏng nằm rải rác trong khắp vùng không gian của mô hình. Hành vi nóng chảy của hệ dải ruy băng vô định hình thể hiện tương tự như hệ tấm phẳng 2D không có cạnh tự do. Các nguyên tử dạng lỏng đầu tiên xuất hiện rải rác trong khắp mô hình trong quá trình nung nóng. Từ đó có thể khẳng định, cạnh tự do không ảnh hưởng đến cơ chế nóng chảy của dải ruy băng vô định hình. Điều này khác với hành vi nóng chảy của dải ruy băng ở trạng thái tinh thể. Cạnh tự do ảnh hưởng đến quá trình nóng chảy của hệ ở trạng thái tinh thể. Trong quá trình nung nóng dải ruy băng tinh thể SiC, các nguyên tử dạng lỏng đầu tiên chỉ xuất hiện từ cạnh tự do (**Hình 3.24**). Các dải ruy băng tinh thể bắt đầu nóng chảy từ cạnh tự do rồi từ từ lan dần

vào trong. Tiếp tục nung nóng cho tới một nhiệt độ tới hạn, các nguyên tử dạng lỏng sẽ xuất hiện đồng nhất trong khắp mô hình, hệ “sụp đổ”, cấu trúc tinh thể bị phá vỡ đồng thời.

3.2.3 *Kết luận*

Mô phỏng sự mô hình hóa và quá trình nóng chảy của các dải băng ruy băng SiC đưa ra một số kết luận mới. Cụ thể:

(i) Thế tương tác Tersoff thích hợp hơn so với Vashishta trong trường hợp mô hình hóa dải ruy băng nano SiC ở trạng thái vô định hình dạng thủy tinh bằng cách làm lạnh nhanh từ trạng thái lỏng.

(ii) Cấu trúc của dải ruy băng SiC thu được ở trạng thái vô định hình dạng thủy tinh khi sử dụng thế tương tác Tersoff mô phỏng có phần lớn các liên kết vòng chứa các liên kết đồng nguyên tử (Si – Si, C – C) và các liên kết dị nguyên tử (Si – C).

(iii) Nhiệt độ chuyển pha thủy tinh – lỏng T_g bị ảnh hưởng bởi kích thước của hệ.

(iv) Cảnh tự do không ảnh hưởng đến cơ chế nóng chảy của dải ruy băng vô định hình. Hành vi nóng chảy của các dải ruy băng vô định hình tương tự như của tấm phẳng tuần hoàn 2D. Các nguyên tử lỏng đầu tiên bắt đầu xuất hiện rải rác trong khắp mô hình trong quá trình nung nóng.

(v) Cơ chế nóng chảy của các dải ruy băng ở trạng thái vô định hình so với ở trạng thái tinh thể là khác nhau.

Các kết quả đã được công bố trong bài báo “*Modeling glassy SiC nanoribbon by rapidly cooling from the liquid: An affirmation of appropriate potentials*” trên tạp chí Physica B: Condensed Matter 608 (2021).

CHƯƠNG 4 KẾT LUẬN VÀ ĐỊNH HƯỚNG VỀ NHỮNG NGHIÊN CỨU TIẾP THEO

4.1 Kết luận

Luận án đã thực hiện mô phỏng MD về sự nóng chảy hệ vô định hình dạng thủy tinh 2D với hai hệ: hệ LJG đơn nguyên tử, và hệ vật liệu SiC. Kết quả thực hiện luận án đã đưa ra một số kết luận mới về sự nóng chảy của hệ vật liệu vô định hình 2D mà những nghiên cứu trước đó chưa từng công bố, cụ thể như sau:

1. Quá trình nóng chảy của hệ vô định hình 2D không tuân theo lý thuyết Berezinsky-Kosterlitz-Thouless-Nelson-Halperin-Young về sự nóng chảy của các tinh thể 2D. Theo lý thuyết này, các tinh thể 2D chuyển sang trạng thái lỏng có trải qua một pha trung gian, gồm hai quá trình chuyển pha liên tục.

2. Tồn tại vùng nhiệt độ chuyển pha thủy tinh – lỏng của hệ vô định hình dạng thủy tinh 2D trong quá trình nóng chảy. Trong vùng nhiệt độ này, các đặc tính động học của hệ phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ.

3. Nhiệt độ chuyển pha thủy tinh – lỏng T_g tăng theo sự tăng kích thước của hệ. Cho tới khi kích thước hệ đạt giá trị tới hạn, sự ảnh hưởng này sẽ không còn.

4. Ảnh hưởng của kích thước của hệ và tốc độ nung nóng của các hệ 2D vô định hình trong quá trình nóng chảy chỉ thể hiện về mặt nhiệt động học, còn đặc tính cấu trúc của hệ thu được thì không chịu ảnh hưởng này.

5. Sự nóng chảy của hệ vô định hình 2D là đồng nhất. Cạnh tự do của các dải ruy băng vô định hình không ảnh hưởng đến cơ chế nóng chảy của hệ. Hành vi nóng chảy của các dải ruy băng có cạnh tự do và các tấm phẳng tuần hoàn vô định hình là như nhau. Trong quá trình nóng chảy, các nguyên tử dạng lỏng đầu tiên bắt đầu xuất hiện và phân bố rải rác trong khắp mô hình.

Ngoài ra, khi nghiên cứu quá trình nóng chảy của các mô hình các hạt LJG đơn nguyên tử vô định hình dạng thủy tinh còn đưa ra một số kết luận mới riêng như sau:

1. Vùng nhiệt độ chuyển pha của hệ đơn nguyên tử vô định hình dạng thủy tinh 2D có các nguyên tử tương tác với nhau theo thể tương tác LJG nằm trong vùng

nhiệt độ từ 0.2 đến 0.8 (tương ứng từ 23.6 K đến 94.4 K). Trong vùng này, các đặc tính động học của hệ phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ.

2. Nhiệt độ chuyển pha thủy tinh – lỏng T_g tăng khi tăng kích thước của hệ. Khi hệ đạt tới kích thước đủ lớn ($N \geq 60^2$), giá trị T_g hầu như không thay đổi.

Nghiên cứu sự mô hình hóa và quá trình nóng chảy của các dải ruy băng hệ SiC còn đưa ra một số kết quả mới đặc trưng riêng của hệ, cụ thể như sau:

1. Thế tương tác Tersoff thích hợp hơn so với Vashishta trong trường hợp làm lạnh nhanh để thu được các dải ruy băng nano SiC ở trạng thái vô định hình dạng thủy tinh.

2. Dải ruy băng SiC thu được ở trạng thái vô định hình dạng thủy tinh khi mô phỏng bởi thế Tersoff có phần lớn vòng 6 (lục giác) chứa các liên kết đồng nguyên tử (Si - Si, C - C) cùng với các liên kết dị nguyên tử (Si - C).

3. Cơ chế nóng chảy của các dải ruy băng ở trạng thái vô định hình so với ở trạng thái tinh thể là khác nhau. Hành vi nóng chảy của các dải ruy băng vô định hình tương tự như của tấm phẳng tuần hoàn 2D. Các nguyên tử lỏng đầu tiên bắt đầu xuất hiện rải rác trong khắp mô hình trong quá trình nung nóng.

4.2 Định hướng về những nghiên cứu tiếp theo

1. Nghiên cứu khuyết tật của hệ vật liệu SiC.

2. Nghiên cứu ảnh hưởng các vật liệu tích hợp lên hệ mô hình lai hóa của vật liệu SiC: Một phần nghiên cứu đã thực hiện với mô hình lai graphene/SiC và đã có công bố trên tạp chí quốc tế khi quan sát sự phát triển của lớp graphene trong mô hình lai khi nung nóng (trong bài báo “*Evolution of the Graphene Layer in Hybrid Graphene/Silicon Carbide Heterostructures upon Heating*” trên tạp chí European Physical Journal D 75 (2021)). Các kết quả cho thấy vùng nhiệt độ nóng chảy của lớp graphene trong mô hình lai graphene/SiC là từ 4400 K đến 4600 K và kết quả này gần với kết quả của graphit đã được nghiên cứu rộng rãi bằng thực nghiệm.