

NGHIÊN CỨU CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO, TÍNH CHẤT VÀ ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG CỦA MỘT SỐ VẬT LIỆU HẠT TỬ KÍCH THƯỚC NANOMET

Nguyễn Xuân Phúc¹, Lê Văn Hồng¹, Đỗ Hùng Mạnh¹, Nguyễn Anh Tuấn¹, Phạm
Hoài Linh¹, Nguyễn Chí Thuần¹, Nguyễn Thanh Ngọc¹, Ngô Thành Hiếu¹, Ngô Thị
Hồng Lê¹, Nguyễn Mạnh Hà¹, Trần Thị Minh Nguyệt¹, Lê Thị Cát Tường¹,
Võ Vọng¹, Lưu Tuấn Hưng² và Vũ Anh Tuấn³

¹ Viện Khoa học vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam
18 Hoàng Quốc Việt, quận Cầu Giấy, Hà Nội; Email: phucnx@ims.vast.ac.vn

² Khoa Vật lý, Đại học Vinh

³ Viện Hoá học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Tóm tắt. Bài báo giới thiệu tổng quan các kết quả nghiên cứu một số vật liệu hạt ôxyt từ tính kích thước nanômet, chế tạo bằng các kỹ thuật nghiền cơ năng lượng cao (NCNLC), sol-gel và đồng kết tủa được nhóm nghiên cứu tiến hành từ 2003 lại đây. Các hệ hạt từ chế tạo đều được kiểm tra cấu trúc bằng nhiễu xạ tia X và hiển vi điện tử SEM. Tính chất xúc tác đối với hệ perovskite tổng hợp bằng phương pháp NCNLC được khảo sát bằng BET và chương trình nhiệt độ phản ứng TPSR. Ngoài việc các đại lượng như từ độ bão hoà, nhiệt độ chuyển pha Curie được đặc trưng chung cho tất cả các hệ mẫu, tính siêu thuận từ tương tác và cấu trúc lõi từ-vỏ phi từ của một số hệ hạt perovskite được nghiên cứu kỹ thêm bằng các phép đo động và phép làm khớp Langevin. Hiệu ứng đốt từ đã được tập trung nghiên cứu đối với mẫu manghetite và các mẫu perovskite chế tạo bằng các phương pháp khác nhau. Khả năng ứng dụng hiệu ứng này đã được thử nghiệm nghiên cứu cho 2 lĩnh vực: (i) ứng dụng giải hấp cho vật liệu hấp phụ dung môi hữu cơ, và (ii) diệt tế bào ung thư bằng liệu pháp nhiệt. Hiệu ứng tách từ đã được nghiên cứu thành công đối với việc bắt giữ và tách sạch ion As khỏi nước nhiễm thạch tín. Các kết quả nghiên cứu thu được mở ra triển vọng nghiên cứu phát triển các hệ hạt từ nanô như là đối tượng quan trọng trong Vật liệu y sinh và môi trường.

GIỚI THIỆU

Vật liệu hạt nanô từ tính là đối tượng rất được quan tâm nghiên cứu trong nhiều lĩnh vực, như: chất lỏng từ, xúc tác, công nghệ sinh học và y sinh, chụp ảnh cộng hưởng từ, tích trữ dữ liệu, và xử lý môi trường (xem [1-3] và các tài liệu trích dẫn trong đó). Kích thước hạt nanô của phần đa các ứng dụng kể trên yêu cầu phải đạt dưới một giá trị tới hạn nào đó, mà giá trị này ở khoảng 10-20nm. Mỗi một hạt từ khi đó trở thành một đơn domain và tại nhiệt độ lớn hơn nhiệt độ ‘blocking’, T_B , hệ sẽ là siêu thuận từ (STT). Tính siêu thuận từ nói lên rằng các hạt nanô từ giống như các nguyên tử thuận từ không lờ, phản ứng rất nhanh với từ trường ngoài. Tính chất này làm cho các hạt nanô từ thu được sự quan tâm ứng dụng rộng rãi trong y sinh vì khi tắt từ trường thì tại nhiệt độ phòng không còn nguy cơ của hiện tượng kết cụm như kiểu các hạt sắt từ nữa. Tuy nhiên, đối với các hạt bé đến vùng kích thước STT, vấn đề không

thể tránh là tính tự kết đám nhằm giảm diện tích bề mặt so với thể tích, và bề mặt hạt dễ trần thường dễ bị ôxy hoá dẫn đến làm suy giảm từ độ mẫu. Các hạt nanô từ do vậy thường được gá ghép với hoặc bao phủ bằng các chất hữu cơ (chất hoạt hoá bề mặt hoặc polyme), hay bao bọc bởi chất vô cơ như các bon hoặc silica, titana. Trong nhiều trường hợp, các lớp phủ này không chỉ đóng vai trò bảo vệ mà còn được tiếp tục chức năng hoá cho các mục đích sử dụng cụ thể, như: xúc tác, đánh dấu sinh học, tách chiết sinh học... Một hiệu ứng vật lý liên quan đến hạt nanô từ đáng quan tâm là hiệu ứng đốt từ: các hạt từ được đốt nóng tới dưới nhiệt độ Curie (T_c) khi được đặt trong từ trường ngoài xoay chiều. Trong 3 cơ chế tiêu tán năng lượng đóng góp cho hiện tượng đốt từ có 2 cơ chế liên quan đến vùng kích thước hạt thuận từ, đó là hồi phục Neel và hồi phục Brown. Hồi phục Neel được mô tả bởi quan hệ giữa thời gian hồi phục, τ với hàng rào thế, $K_{eff} V_m$ (K_{eff} là hằng số dị hướng từ, V_m là thể tích hạt từ): $\tau_N = \tau_0 \cdot \exp(K_{eff} V_m / k_B T)$, $\tau_0 \sim 10^{-9}$ s. Hồi phục Brown liên quan đến chuyển động quay hạt từ trong môi trường chất lỏng, quan hệ thời gian hồi phục với các đại lượng liên quan là: $\tau_B = (4\pi\eta r_h^3 / k_B T)$, trong đó η là độ nhớt của chất lỏng và r_h là bán kính động học của hạt từ. Cơ chế thứ 3 đóng góp cho hiệu ứng đốt từ là cơ chế từ trễ, có mặt khi hạt từ có kích thước lớn hơn đơn đômen và từ trường ngoài, $H = H_0 \cos \omega t$, có biên độ H_0 lớn hơn lực kháng từ H_c của hệ hạt.

Với các nghiên cứu tiến hành trong 4 năm qua, tập thể tác giả đã quan tâm một loạt khá nhiều vấn đề: từ khâu công nghệ chế tạo các hệ hạt từ, khảo sát các tính chất lý-hoá của các hệ hạt chế tạo, cho đến một số thử nghiệm định hướng ứng dụng cụ thể. Phần đáng kể các kết quả nghiên cứu là tập trung cho hiệu ứng đốt từ và định hướng ứng dụng trong nhiệt trị diệt tế bào ung thư.

THỰC NGHIỆM

Vật liệu từ tính bao gồm hai nhóm hợp chất: kim loại/hợp kim và ôxyt. Bài này giới thiệu các kết quả đối với các hợp chất ôxyt, mà lý lo tập trung nghiên cứu là do chúng bền với tác động ôxy hoá và cũng dễ chế tạo hơn. Các hệ hạt nanô từ đã chế tạo thuộc 3 họ hợp chất sau: (i) hợp chất perovskite $La_{1-x}A_x(Mn,Co)_{1-y}M'_yO_3$, (ii) magnetite Fe_3O_4 , và (iii) ferit $(Mn_{1-x}Zn_x)Fe_2O_4$. Phương pháp NCNLC được mô tả kỹ trong [20]. Thành phần mẫu cụ thể, phương pháp chế tạo và mục đích nghiên cứu được tập hợp trong Bảng 1.

Bảng 1: Các vật liệu ôxyt nanô từ tính.

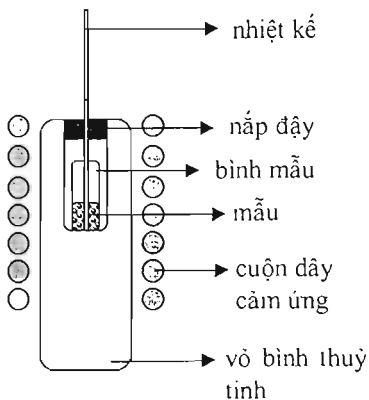
Họ vật liệu	Các chất cụ thể	P/pháp chế tạo	Mục đích n/cứu
$La_{1-x}A_x(Mn-Co)_{1-y}M'_yO_3$, $M' = Ti, Zn$	$La_{0.8}Ce_{0.2}CoO_3$	Nghiền cơ NLC, Sol-gel	Cấu trúc, VL xúc tác [6],[17,18,20,21]
	$La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-y}Zn_yO_3$	Nghiền cơ NLC	Cấu trúc & động học hạt từ [7,8]
	$La_{1-x}(Sr,Ca)_xMnO_3$	Nghiền cơ NLC	Đốt từ [19]
	$La_{1-x}Sr_xMn_{1-y}Ti_yO_3$	Sol-gel	Điều chỉnh T_c , đốt từ [15]
Fe_3O_4	Fe_3O_4	Đồng kết tủa	Hấp phụ & tách As [9] Đốt từ [12,19]
$Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$	$x = 0, 0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4$ và 0,5	Đồng kết tủa	Đốt từ & giải pháp [10, 19]

Một số mẫu hạt từ nanô sau khi chế tạo cũng đã được nghiên cứu bọc phủ bằng một số chất như: silica đối với perovskite [11], tinh bột và dextran đối với magnetite. Nhằm nghiên cứu hiệu ứng giải hấp bằng đốt từ, các mẫu hạt nanô ferit ($\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x$) Fe_2O_4 được mang (pha trộn) trên một số chất hấp phụ cấu trúc mao quản trung bình (MQTB) như SBA ... theo các tỷ lệ khối khác nhau.

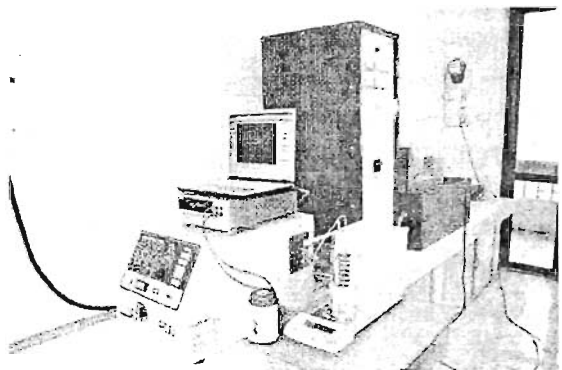
Cấu trúc tinh thể của các mẫu chế tạo được khảo sát trên nhiều xạ kế Siemens D5000 (VKHVL). Ảnh hiển vi điện tử được chụp trên thiết bị SEM của Trung tâm KHVL, ĐHKHTN Hà Nội và FE-SEM Hitachi S-4800 của PTNTĐ Viện KHVL. Riêng đối với một số mẫu hạt nghiền cơ NLC, có tiến hành chụp thêm ảnh hiển vi điện tử truyền qua TEM, nhờ sự giúp đỡ của đồng nghiệp tại Chemnitz (CHLB Đức) [21]. Diện tích bề mặt hạt và độ hoạt hoá xúc tác [6] được thực hiện trên thiết bị BET và sắc ký khí Siemens tại các Viện Công nghệ Hoá học và Khoa học vật liệu ứng dụng Tp Hồ Chí Minh. Phép phân tích hoá học đối với các mẫu magnetite hấp thụ và làm sạch As [12] được thực hiện tại Viện Hoá học, Viện KH&CNVN.

Các phép đo từ được thực hiện trên các thiết bị của Phòng Vật lý các vật liệu từ và siêu dẫn và PTNTĐ Vật liệu & linh kiện điện tử của Viện KHVL, gồm: hệ từ kế mẫu rung (VSM) tự chế tạo, hệ đo hệ số từ hoá động tự chế tạo, và hệ đo các tính chất vật lý PPMS do Hãng Quantum Design chế tạo. Tùy mục đích nghiên cứu mà chọn lựa một số trong các đại lượng từ sau đây để xác định đối với mẫu cụ thể: nhiệt độ T_c và T_B xác định từ phép đo đường từ nhiệt đo ở từ trường bé cỡ 100 Oe chế độ làm lạnh có, $M_{FC}(T)$, và làm lạnh không từ trường $M_{ZFC}(T)$; từ độ bão hoà M_S và lực kháng từ H_C - từ đường từ cong hoá và khử từ $M(H)$ đo tới từ trường bão hoà; hệ số từ hoá động đo theo các tần số và nhiệt độ khác nhau.

Để nghiên cứu hiệu ứng đốt từ, một hệ đo mới đã được xây dựng (Hình 1). Chi tiết về hệ đo được mô tả kỹ trong Luận văn thạc sĩ [19]. Từ trường xoay chiều có tần số 219 kHz và cường độ $40 \div 100$ Oe, tạo bởi cuộn dây cảm ứng của một máy phát thương mại RDO-HFI có công suất lỗi ra 5kW. Các mẫu đo được hoà tan trong dung dịch nước hoặc dầu ăn và được đặt cách nhiệt với môi trường ngoài bằng một vỏ bình thủy tinh được hút chân không $10^{-3} \div 10^{-4}$ Torr.



(a)



(b)

Hình 1: (a) minh họa bố trí thí nghiệm đốt từ và (b) ảnh chụp hệ đo đốt từ.

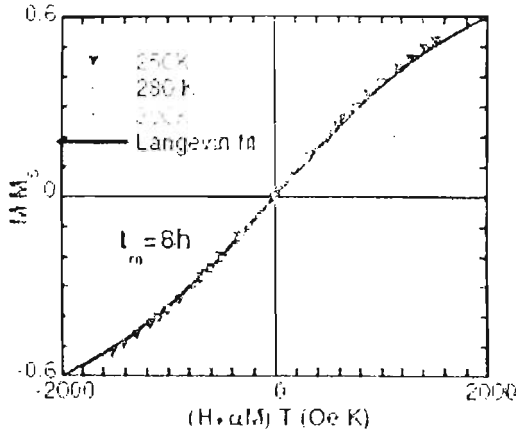
Đại lượng quan trọng đối với hiệu ứng đốt từ là công suất toả nhiệt (SLP-specific loss power), hay còn gọi là tốc độ hấp thụ nhiệt (SAR-specific absorbtion rate), được xác định từ công thức : $SLP = C \frac{m_s}{m_i} \frac{\Delta T}{\Delta t}$, trong đó C là nhiệt dung riêng của hệ mẫu (hạt từ và

dung dịch), m_s là khối lượng tổng cộng của hệ mẫu và m_i là khối lượng hạt từ. $\frac{\Delta T}{\Delta t}$ là tốc độ tăng nhiệt ban đầu, xác định từ tiếp tuyến của đường cong nhiệt độ phụ thuộc thời gian tại thời điểm bắt từ trường.

Phép đo giải hấp được thực hiện bằng phương pháp cân khối lượng sử dụng một cân phân tích có độ chính xác $\pm 0,05$ mg. Phần trăm khối lượng khí giải hấp được tính theo công thức $P_D = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100\%$, trong đó m_0 là khối lượng hỗn hợp sau khi giải hấp bão hoà và m là khối lượng hỗn hợp tại thời điểm đo. Hiệu suất giải hấp được xác định từ công thức $H = \frac{P_D}{P_A} \times 100\%$; trong đó P_A là tỉ lệ phần trăm khối lượng khí đã hấp phụ được.

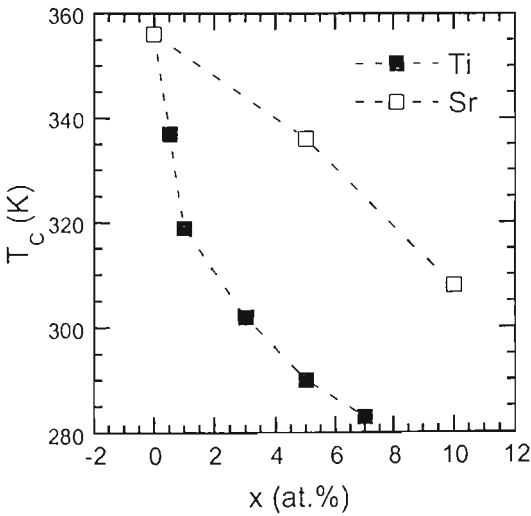
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Các giản đồ nhiễu xạ Ronghen cho thấy tất cả các mẫu hạt nanô chế tạo được đều đơn pha. Các hạt vật liệu từ nanô chế tạo được đa phần có kích thước trong vùng thuận từ (từ 10-20nm). Một số hạt có kích thước lớn trên giới hạn này thường là do được nung ở nhiệt độ khá cao hoặc đã được tổng hợp bằng phản ứng pha rắn trước khi cho nghiền cơ năng lượng cao. Ngoài việc kích thước hạt phụ thuộc vào thời gian nghiền, nhiệt độ nung sau khi tạo pha, đối với các mẫu ferit Mn,Zn [10] chúng tôi còn quan sát được sự phụ thuộc kích thước hạt vào nồng độ Zn thế cho Mn. Trong khi mẫu không chứa Zn có kích thước hạt lớn cỡ 50 nm thì các mẫu pha Zn có kích thước hạt giảm hẳn vài ba lần. Hiện tượng tụ đám đối với các hạt nanô từ tính cũng đã được chúng tôi quan sát khi so sánh ảnh SEM, FE-SEM (phân giải cao hơn) và TEM [7]: ảnh SEM cho thấy các đám tụ hình cầu kích thước lớn gần μm , trong khi ảnh TEM cho thấy các đám này bao gồm các hạt có kích thước thuận từ ($< 20\text{nm}$). Khi phân tích tổng hợp quan hệ tính chất cấu trúc hạt này với tính chất từ cho mẫu tổng hợp bằng phương pháp nghiền cơ, thông qua việc làm khớp hàm Langevin ([7,8], xem hình 2) chúng tôi đã thấy rằng: (i) kích thước vùng hạt có trật tự từ bé hơn kích thước hạt quan sát bằng ảnh TEM, nghĩa là hạt có cấu trúc lõi từ và vỏ phi từ, và (ii) các hạt siêu thuận từ này có tương tác lưỡng cực từ (dipole) với nhau. Tính mất trật tự từ và cả về trật tự tinh thể của lớp vỏ hạt perovskite tổng hợp bằng phương pháp nghiền cơ rất có thể là yếu tố quan trọng làm cho hiệu năng xúc tác ôxy hoá và/hoặc denox của các mẫu hạt nanô này là khá cao.



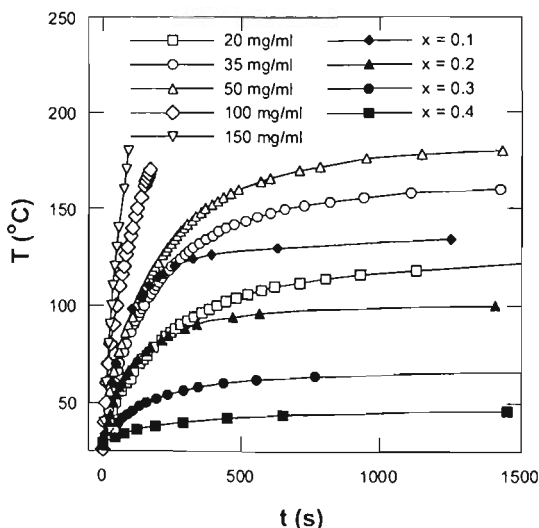
Hình 2. Đường khớp Langevin, suy ra kích thước hạt từ và hiệu ứng siêu thuận từ tương tác đối với các hạt manganite chế tạo bằng phương pháp NCNLC.

Nghiên cứu của chúng tôi cũng đã khẳng định, khi kích thước hạt càng bé thì nhiệt độ Curie và từ độ bão hoà (M_s) cũng dễ dàng giảm xuống [15]. Đối với việc ứng dụng hạt nano từ cho mục đích nhiệt trị diệt tế bào ung thư, việc điều chế các hạt có được nhiệt độ Curie lớn hơn thân nhiệt vài chục độ đồng thời từ độ bão hoà M_s ít suy giảm nhất chính là đòi hỏi cần quan tâm dành cho các nhà nghiên cứu hạt từ nano. Từ kết quả nghiên cứu vật liệu khối của mẫu manganite chúng tôi đã chế tạo được mẫu hạt $La_{1-x}Sr_xMn_{1-y}Ti_yO_3$ điều chỉnh T_c trong vùng 70 độ trên nhiệt độ phòng bằng lượng bé Ti thế cho Mn và đã thu được kết quả tốt hơn so với cách điều khiển bằng kích thước hạt và/hoặc tăng nồng độ Sr thế cho La ([15], hình 3).

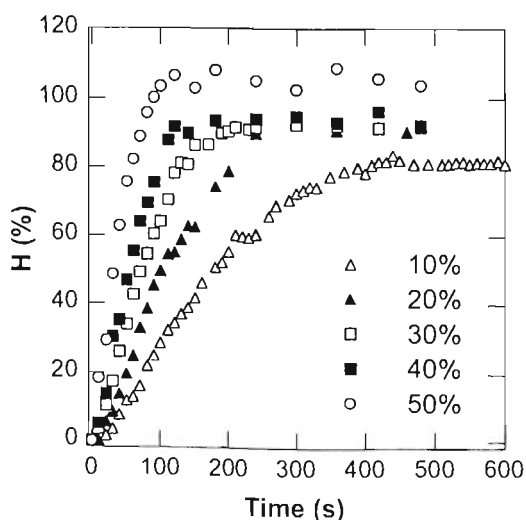


Hình 3. T_c phụ thuộc nồng độ nguyên tử Sr, Ti thay thế trong vật liệu manganite.

Đối với mẫu ferit Mn-Zn nhiệt độ T_c có thể điều khiển trong vùng rộng từ 200°C trở xuống [10,17]. Nhằm ứng dụng vật liệu này làm môi trường nhiệt giải hấp đối với các dung môi hữu cơ bằng trường xoay chiều, chúng tôi đã nghiên cứu kỹ hiệu ứng đốt nhiệt-từ cho các mẫu pha tạp kẽm trong vùng nồng độ từ 0 đến 50% [10]. Quá trình đốt nhanh và giữ nhiệt trong vùng 100-150°C có thể dễ dàng đạt được đối với các mẫu pha tạp $x(\text{Zn}) < 20\%$ (Hình 4). Thử nghiệm giải hấp đối với các mẫu hạt ferit nano trộn với chất hấp phụ mao quản trung bình SBA hấp phụ xylene cho thấy độ giải hấp trong vòng 5' có thể đạt trên 80% khi ta dùng lượng hạt từ/chất SBA không quá 40% (Hình 5).

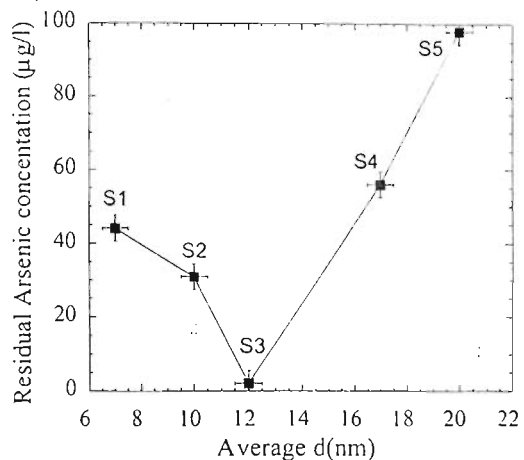
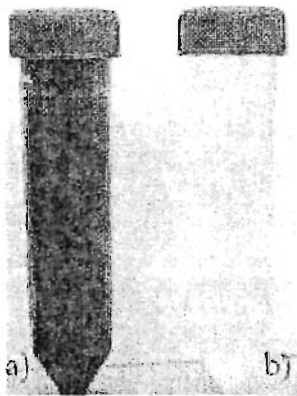


Hình 4. Đường cong đốt từ cho các mẫu ferit với nồng độ hạt từ trong dung dịch khác nhau (mẫu không chứa Zn) và với nồng độ Zn khác nhau trong hợp phần.



Hình 5. Sự phụ thuộc của hiệu suất giải hấp theo thời gian của các mẫu hỗn hợp hạt từ/chất hấp phụ với các tỉ lệ khối lượng hạt từ khác nhau (10-50% khối lượng hỗn hợp).

Hạt từ magnetite là loại vật liệu được nghiên cứu ứng dụng nhiều nhất hiện nay. Chúng tôi đã nghiên cứu chế tạo hạt nano Fe_3O_4 bằng phương pháp đồng kết tủa và thu được khả năng khống chế kích thước hạt cũng như độ đồng nhất hạt khá tốt, có thể ứng dụng được trong một số mục đích khác nhau [9,12,16]. Nhằm mục đích sử dụng hạt nano magnetite cho hấp phụ và tách làm sạch As trong nước nhiễm thạch tín, nhiều hệ hạt đã được chế tạo với đường kính hạt thay đổi từ 7-20nm. Mặc dù độ hấp phụ các ion As tăng đơn điệu theo chiều giảm kích thước hạt, việc tách các hạt từ đã hấp phụ As ra khỏi nước bằng từ trường ngoài (dùng nam châm vĩnh cửu đơn giản) chỉ đạt hiệu quả tới một độ bé tới hạn nào đó của hạt từ. Khảo sát của chúng tôi đã khẳng định được kết quả công bố mới (năm 2006) của một nhóm nhà khoa học Mỹ là vùng kích thước hạt tối ưu cho ứng dụng này nằm trong khoảng 10-12nm (hình 6).



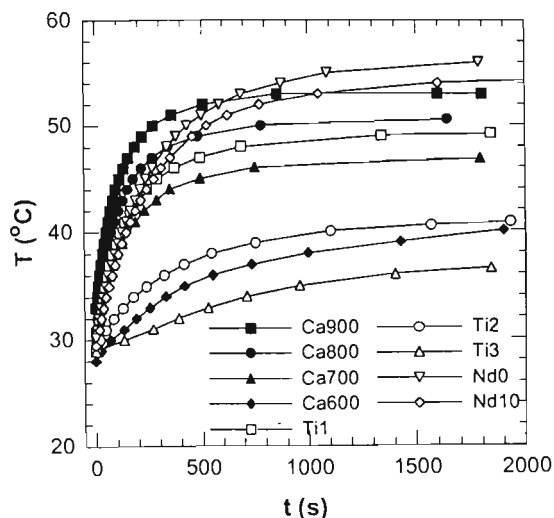
Hình 6. Hình trái: (a) nước trước khi tuyển tách hạt từ và (b) sau khi tuyển tách hạt từ.
Hình phải: hiệu suất xử lý As phụ thuộc kích thước hạt nano từ.

Hiệu ứng đốt từ đối với vùng nhiệt độ đốt bão hoà, T_s , vài chục độ trên thân nhiệt là mối quan tâm tập trung nghiên cứu của nhóm tác giả, vì đây là vùng ứng dụng hiệu ứng này làm nhiệt trị (hyperthermia) chữa ung thư. Nhằm mục đích này, nhóm tác giả đã tiến hành nghiên cứu cho cả 2 loại vật liệu hạt nano là perovskite và magnetite.

Vật liệu perovskite có lợi thế là có nhiệt độ T_c nằm ngay ở vùng quan tâm, do vậy có thể xem nó như là vật liệu 'thông minh', nghĩa là chỉ đốt đủ để giết tế bào ung thư (40-60°C) và tự biết ngắt đốt ($T_s < T_c$) để khỏi làm hại đến các tế bào sống (không chịu được nhiệt độ trên 70°C). Điểm yếu của vật liệu này là khó bọc các lớp tương hợp sinh học, và độ độc hại hoá chất chưa được khảo cứu kỹ. Chúng tôi đã thử nghiệm việc bọc hạt nano perovskite bằng silica [11] và đang nghiên cứu khả năng bọc hạt này bằng các bon. Về hiệu ứng đốt từ, nghiên cứu của chúng tôi cho thấy với hạt nano manganite thu được có từ độ bão hoà cỡ 70emu/g, việc đạt nhiệt độ đốt bão hoà (không phụ thuộc thời gian đốt lâu) cỡ 40-55°C là hoàn toàn khả thi ([14,16] và hình 7). Điều khó khăn hiện nay là phải tìm được chế độ bọc lớp mỏng lên hạt để việc bọc lớp tương thích sinh học không làm mất hiệu năng đốt do công suất đốt phụ thuộc tuyến tính với mật độ hạt từ.

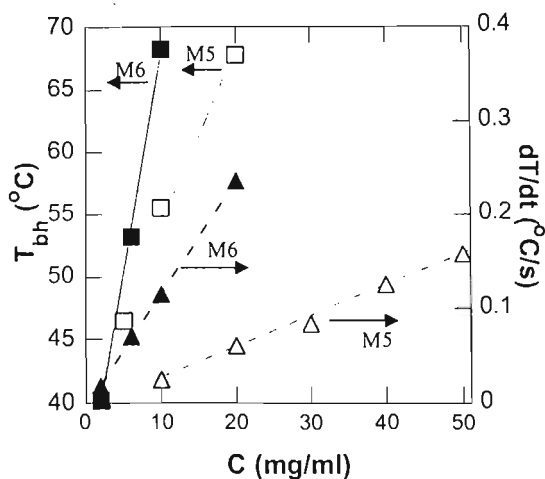
Hạt nano magnetite đã được nghiên cứu bọc thành công bởi tinh bột và dextran. Nhờ các hạt magnetite chế tạo được có từ độ bão hoà khá cao (xấp xỉ 75 emu/g), và việc bọc đã tạo được chất lỏng từ khá bền trong nước (trên 30 ngày) nên chúng tôi đã dùng hệ

hạt từ này nghiên cứu hiệu ứng đốt tương đối kỹ. Hình 8 trình bày các đại lượng nhiệt độ bão hoà và tốc độ tăng nhiệt phụ thuộc nồng độ hạt từ trong dung dịch đối với 2 hệ mẫu



Hình 7. Các đường đốt từ trong từ trường 219 kHz, 80 Oe của các hạt perovskite.

hạt magnetite chế tạo [16]. Quan hệ tuyến tính của 2 đại lượng này với nồng độ hạt nano magnetite nói lên tầm quan trọng của phân bố hạt từ trong vật được đốt (u, mô) khi sử dụng dịch magnetite cho mục đích y sinh.



Hình 8. Nhiệt độ bão hoà phụ thuộc nồng độ hạt magnetite trong dung dịch. Các mẫu M5 và M6 tương ứng với các hạt từ có từ độ bão hoà 65 và 75 emu/g.

KẾT LUẬN

Các kết quả nghiên cứu của tập thể tác giả đã được công bố trong gần 15 công trình về hạt từ kích thước nano [4-17]. Từ các nội dung trình bày tóm tắt kết quả nghiên cứu trên đây, có thể rút ra một số kết luận chung như sau:

a) Về khoa học: (1) Kích thước phân trật tự từ của hạt bao giờ cũng bé hơn kích thước toàn khối hạt, các hạt có xu thế tụ đám với nhau, (2) Các đại lượng đặc trưng từ tính như nhiệt độ Curie, từ độ bão hoà M_s , lực kháng từ H_c của hệ hạt STT bao giờ cũng bị suy giảm so với các đại lượng tương đương của hệ vật liệu khối và phụ thuộc nhiều vào kích thước hạt, (3) Hiệu năng đốt từ tăng mạnh khi tăng M_s và H_c do vậy việc tìm điều kiện tổng hợp để 2 đại lượng này lớn nhất có thể là rất quan trọng;

b) Về hướng nghiên cứu: (4) Sau thời gian 4 năm tiến hành nghiên cứu, đã xây dựng được một hướng nghiên cứu mới là vật liệu hạt từ nano, có nhiều triển vọng ứng dụng trong các lĩnh vực khác nhau; (5) Vấn đề lớn đặt ra cho giai đoạn nghiên cứu tiếp theo là công nghệ bọc hạt nano từ tính bằng các lớp chức năng hoá sinh khác nhau; (6) Đề tài cần được phát triển theo hướng các nghiên cứu liên ngành, lý-hoá-sinh-môi trường, và đã có thể chọn một vài vấn đề cụ thể để nghiên cứu ứng dụng.

Lời cảm ơn. Các kết quả nghiên cứu hạt từ nano có được là nhờ sự tài trợ của một số đề tài nghiên cứu như: đề tài nghiên cứu cơ bản cấp nhà nước mã số 04.107.06, đề tài cấp Viện KHCNVN và 02 đề tài cấp cơ sở Viện Khoa học vật liệu. Tập thể tác giả xin bày tỏ lời cảm ơn tới các cơ quan đã tài trợ các đề tài trên và đặc biệt là đối với GS.VS. Nguyễn Văn Hiệu, người luôn luôn ủng hộ và khuyến khích việc mở hướng và tiến hành các đề tài mang tính liên ngành về vật liệu nano. Các tác giả cũng bày tỏ lời cảm ơn PTNTĐ Viện KHVLT đã hỗ trợ thực hiện nhiều phép đo, cảm ơn rất nhiều các đồng nghiệp đã giúp đỡ đo đạc và thảo luận kết quả.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. An-Hui Lu, E.L. Salabas, and Ferdi Schuth, *Angewandte Chemie Int. Ed.* 2007, 46, 1222-1244.
2. A.K. Gupta, M. Gupta, *Biomaterials* 2005, 26, 3995.
3. S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset, P. Verveka, G. Goglio, A. Demourgues, J. Portier, E. Pollert, E. Duguet, *Prog. Solid State Chem.* 2006, 34, 237.
4. N.X. Phúc, Đ.H. Mạnh, L.T.C. Tường, T.Đ. Thành, V. Vọng, L.T. Hưng, T.T.M. Nguyệt và L.V. Hồng, *Procds of IWONN'04, Hanoi* (2004) 249-252.
5. Đ.H. Mạnh, N. H. Dân, N. H. Đức, L.V. Hồng và N.X. Phúc, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, Vol. 46, Nơ 1 (2008) 87-96.
6. Đỗ Hùng Mạnh, Trần Thị Minh Nguyệt, Nguyễn Văn Quý, Trần Đăng Thành, Lê Văn Hồng và Nguyễn Xuân Phúc, *Tuyển tập các báo cáo Hội nghị Vật lý chất rắn toàn quốc lần thứ V, Vũng Tàu*, 12-14/11/2007, tr. 900-903.

7. N.X.Phuc, N.M. Ha, D.H. Manh, L.T. Hung, L.T.C. Tuong, L.V. Hong and Yeong Der Yao, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 304 (2006) 133-137.
8. N.M. Ha, D.H. Manh, L.V. Hong and N.X. Phuc, *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 52, No. 5, May, 2008, 1447-1451.
9. N.T. Ngoc, P.H. Linh, N.V. Dai, D.N.H. Nam, T.D. Thanh, D.H. Manh, N.C. Thuan, N.X. Phuc and L.V. Hong, *Proceeding of the IWNA 2007*, Vung Tau, November 15-17, 2007, p. 128-131
10. N.X. Phuc, H. Yen, B.H. Linh, N.A. Tuan, N.C. Thuan, L.V. Hong, D.C. Thang, V. Thanh, D.T. Phuong and V.A. Tuan, *Proceeding of the IWNA 2007*, Vung Tau, November 15-17, 2007, p. 232-235.
11. N.T. Hieu, N.T.H. Le, N.C. Thuan, D.H. Manh, N.A. Tuan, N.X. Phuc, and L.V. Hong, *Proceeding of The First International Workshop on Nanotechnology and Application*, IWNA 2007, November 15-17, 2007, Vung Tau, p. 107-110.
12. N.A. Tuan, N.C. Thuan, N.T. Ngoc, N.T. Hieu, D.H. Manh, N.T.H. Le, T.D. Thanh, D.N.H. Nam, N.X. Phuc, and L.V. Hong, *Proceeding of the IWNA 2007*, Vung Tau, November 15-17, 2007, p. 111-114
13. Nguyễn Anh Tuấn, Nguyễn Chí Thuần, Phạm Văn Thạch, Ngô Thành Hiếu, Ngô Thị Hồng Lê, Phạm Hoài Linh, Lê Văn Hồng và Nguyễn Xuân Phúc, *Hội nghị Vật lý Chất rắn Toàn quốc lần thứ 5*, Vũng Tàu 12-14/11, 2007, 760.
14. Nguyễn Chí Thuần, Nguyễn Anh Tuấn, Ngô Thành Hiếu, Bùi Doãn Huân, Huỳnh Đăng Chính, Lê Văn Hồng và Nguyễn Xuân Phúc, *Hội nghị Vật lý Chất rắn Toàn quốc lần thứ 5*, Vũng Tàu 12-14/11, 2007, 285.
15. NX Phuc, NT Hieu, HTH Le, DH Manh, NA Tuan, LV Hong, LTC Tuong, *Journal of the Korean Physical Society – Vol. 52, No.5 (2008)* 1492-1495.
16. Phạm Hoài Linh, Nguyễn Thanh Ngọc, Trần Đăng Thành, Nguyễn Chí Thuần, Lê Văn Hồng, Nguyễn Xuân Phúc, *Hội nghị VLCCR V*, Vũng Tàu, 12-14/11/2007, tr. 116-120.
17. L.T. Hung, T.T.M. Nguyet, V. Vong, L.V. Hong, N.X. Phuc, S. Schulze and M.Hietschold, “HRTEM and SAED studies on crystal structure, grain size and morphology of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ nano-perovskite prepared by sol-gel method”, *Proceedings of International Conference on Engineering Physics*, Hanoi, Oct. 9-12, 2006, pp. 101-104.
18. Lưu Tuấn Hưng, Đỗ Hùng Mạnh, Nguyễn mạnh Hà, Võ Vọng, Nguyễn Xuân Phúc và Michael Hietschold “Nghiên cứu cấu trúc và dạng thù hình của vật liệu nanô perovskite bằng phương pháp hiển vi điện tử”, *Tuyển tập báo cáo Hội nghị vật lý toàn quốc lần thứ VI, Tập III*, NXB KH&KT, Hà Nội 2006, tr. 1071-1074.
19. Nguyễn Anh Tuấn, Hiệu ứng đốt từ trong các hạt từ kích thước nanomet, *Luận văn thạc sĩ, ĐH Công nghệ* 2008.
20. Đỗ Hùng Mạnh, Nghiên cứu một số vật liệu nanô perovskite chế tạo bằng phương pháp nghiền cơ năng lượng cao, *Luận văn thạc sĩ, ĐH Công nghệ* 2008.
21. Lưu Tuấn Hưng, Nghiên cứu vi cấu trúc của một số vật liệu ôxit và hợp kim kích thước nanô met bằng phương pháp HVĐT, *Luận án tiến sĩ, Viện KHV, Hà Nội*, 2008