

# NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU TỪ KÍCH THƯỚC NANÔ BẰNG PHƯƠNG PHÁP NGHIỀN CƠ NĂNG LƯỢNG CAO

ĐỖ HÙNG MANH, NGUYỄN HUY DẦN, NGUYỄN HỮU ĐỨC,  
LÊ VĂN HỒNG, NGUYỄN XUÂN PHÚC

## 1. Sơ lược về phương pháp nghiền cơ năng lượng cao

Chế tạo vật liệu bằng phương pháp nghiền cơ là một kĩ thuật xử lí bột khô và nó thường tổng hợp cả hai pha: pha giả bền và pha bền vững. Kĩ thuật nghiền cơ được phát hiện vào khoảng giữa thế kỷ XX, để tổng hợp một tổ hợp hợp kim có các hạt oxit phân tán nhằm tăng độ bền trong siêu hợp kim nền Ni [1 - 2].

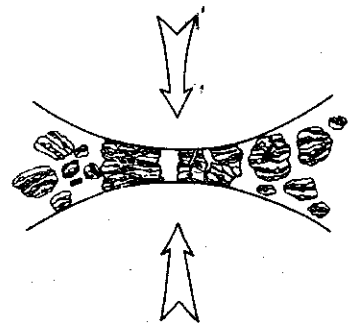
Nghiền cơ năng lượng cao (NCNLC) là một kĩ thuật xử lí đa năng, ích lợi về kinh tế và đơn giản về kĩ thuật. Ưu thế lớn nhất của NCNLC là tổng hợp những vật liệu mới, chẳng hạn việc tạo hợp kim từ những phần tử không thể trộn lẫn thông thường, không thể thực hiện được bằng những kĩ thuật khác ngoài kĩ thuật NCNLC. Quá trình nghiền năng lượng cao bao gồm: nạp bột (vật liệu ban đầu) và phần tử nghiền (thường là bi nghiền được làm từ thép cứng hoặc hỗn hợp C-W) trong một bình nghiền (thường được làm cùng vật liệu với bi nghiền) được bịt kín trong môi trường khí trơ tinh khiết (để chống hoặc hạn chế tới mức thấp nhất sự oxi hóa của các chất trong suốt thời gian nghiền).

Trong quá trình NCNLC các hạt bột bị biến dạng do tác động của môi trường nghiền (bi, bình...) (hình 1), sinh ra một số lớn các sai hỏng tinh thể: lệch mạng, lỗ trống, các biến dạng mạng, tăng biên hạt... Các viên bi va chạm gây nên sự đứt gãy và sự gắn kết nguội của các hạt bột, tạo nên các bề mặt phân cách ở mức độ nguyên tử. Quá trình bẻ gãy làm tăng số mặt phân cách và giảm kích thước hạt từ milimet tới nanomet. Cạnh tranh với quá trình giảm kích thước hạt, một số pha trung gian được tạo ra bên trong các hạt hoặc ở bề mặt của hạt. Khi thời gian nghiền kéo dài tỷ phần thể tích các pha trung gian tăng tạo ra sản phẩm sau cùng ổn định, đó là kết quả của sự cân bằng của hai quá trình bẻ gãy và gắn kết của các hạt bột. Quá trình NCNLC có thể được xem như quá trình động học cao, trong đó sự va chạm của môi trường nghiền là sự kiện chính góp phần chuyển năng lượng động từ công cụ nghiền vào bột cần nghiền. Phương trình cơ bản mô tả mối liên hệ giữa động năng ( $E_{dn}$ ), khối lượng  $m$  và vận tốc  $v$  của bi là:

$$E_{dn} = 1/2 mv^2$$

Từ phương trình trên có thể thấy vận tốc của môi trường nghiền là thừa số đóng góp chính vào năng lượng động. Thuật ngữ "nghiền năng lượng cao" liên quan đến các điều kiện tạo các hạt cấu trúc nanô trong bình nghiền. "Tổng hợp cơ" là kết quả của các phản ứng hóa - lí giữa các hạt bột được nghiền tới kích thước nanomet bằng các lực cơ học.

Tính năng đáng lưu ý của phương pháp NCNLC là tạo được các vật liệu vô định hình (VĐH) và nano tinh thể. Sự VĐH hoá là một trong những hiện tượng phổ biến nhất trong các hỗn hợp bột vật liệu tạo bằng



Hình 1. Sự va đập của các hạt bột giữa hai viên bi trong quá trình nghiền cơ [1]

phương pháp NCNLC. Pha VDH có thể được tạo thành từ những hỗn hợp bột của các nguyên tố, hoặc trực tiếp hay thông qua sự hình thành của pha trung gian:

$$mA + nB = (A_mB_n)_{VDH}$$

$$mA + nB = (A_mB_n)_{tinh\ thể} \rightarrow (A_mB_n)_{VDH}$$

Một dung dịch rắn tạo thành trước pha VDH, phụ thuộc vào sự liên hệ về năng lượng tự do tương đối của hai pha cạnh tranh. Sự VDH hoá trong hợp kim trật tự thường biến đổi theo cách khác:

*Pha trật tự  $\rightarrow$  pha bất trật tự  $\rightarrow$  pha có cấu trúc mịn (tinh thể nanô)  $\rightarrow$  pha VDH.*

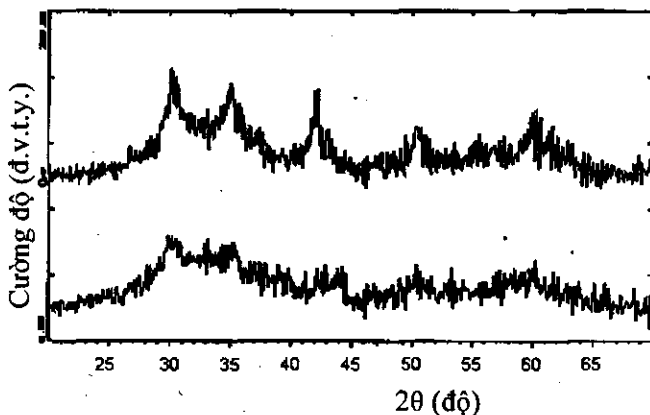
Nghiên phản ứng là một quá trình nghiên cơ kèm theo các phản ứng hóa học. Ban đầu nghiên phản ứng được sử dụng để tạo nên các hợp kim siêu bền, siêu nhẹ như DISPAL (hợp kim chứa  $Al_4C_3$  và  $Al_2O_3$ ), một số hợp kim đặc biệt khác chứa W-C, Ti-Ni,  $TiB_2$ . Các vật liệu chế tạo bằng phương pháp NCNLC đã được ứng dụng rất nhiều trong thực tế và có những ưu điểm nổi trội hơn so với các vật liệu chế tạo bằng phương pháp khác. Ngoài các ứng dụng như các hợp kim siêu bền..., phương pháp NCNLC còn có rất nhiều tiềm năng khác như chế tạo vật liệu nhiệt điện, vật liệu tích lũy hydro, các bột ôxít từ kích thước nanomet...

Bài báo này sẽ tóm lược một số kết quả nghiên cứu chế tạo các vật liệu từ bằng phương pháp NCNLC trong thời gian gần đây tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt nam.

## 2. Nghiên cứu chế tạo vật liệu từ kích thước nanô bằng phương pháp NCNLC

### 2.1. Chế tạo hợp kim Nd-Fe-Al-Co-B có lực kháng từ cao bằng phương pháp NCNLC

Hợp kim nền Nd-Fe-Al được quan tâm nghiên cứu bởi khả năng tạo trạng thái vô định hình (VDH) lớn và lực kháng từ ( $H_c$ ) cao ở nhiệt độ phòng. Các nghiên cứu đầu tiên xuất phát từ các mẫu hợp kim VDH khối 3 thành phần Nd-Fe-Al với  $H_c$  đạt được cỡ 3,8 kOe được chế tạo bằng phương pháp nguội nhanh [3 - 4]. Để nâng cao các thông số từ cứng cho hợp kim, nhiều tác giả đã thêm vào hợp kim các nguyên tố như Cu, Co, Dy, B [5 - 7]. Với nồng độ thích hợp của Co và B,  $H_c$ ,  $M_s$  (từ độ bão hoà),  $M_r$  (từ độ dư) và  $T_c$  (nhiệt độ Curie) của hợp kim có thể đồng thời được nâng cao một cách đáng kể.  $H_c$  khá cao cỡ 15 kOe đã thu được ở hợp kim  $Nd_{35}Fe_{30}Al_{10}Co_{20}B_5$  chế tạo bằng phương pháp đúc [7]. Bằng phương pháp phun băng,  $H_c$  của hợp kim 5 thành phần này còn được nâng cao hơn nữa, đạt tới ~23 kOe ở hợp phần  $Nd_{25}Fe_{30}Al_{10}Co_{30}B_5$  [8]. Gần đây, nhóm tác giả [9, 10] đã sử dụng phương pháp NCNLC để chế tạo các mẫu hợp kim (Nd, Pr)-Fe-Al-Co-B và đã thu được  $H_c$  ~19 kOe ở hợp phần  $Nd_{40}Fe_{30}Al_{10}Co_{15}B_5$  và  $H_c$  ~29 kOe ở hợp phần  $Pr_{40}Fe_{30}Al_{10}Co_{15}B_5$ . Về mặt cơ chế  $H_c$  cao của hợp kim nền Nd-Fe-Al cho đến nay vẫn chưa được thống nhất. Một số kết quả nghiên cứu cho thấy vai trò của dị hướng ngẫu nhiên và sự tương tác giữa các đám VDH [3 - 4], các kết quả khác lại cho thấy vai trò của tâm ghim vách đô men [11 - 12] hoặc do các pha tinh thể

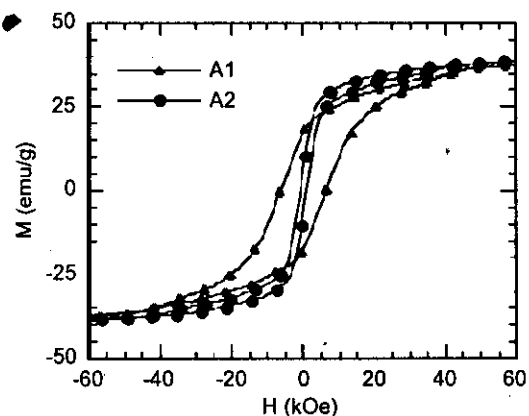


Hình 2. Phổ XRD của các mẫu A1 (dưới) và A2 (trên) chưa ủ nhiệt

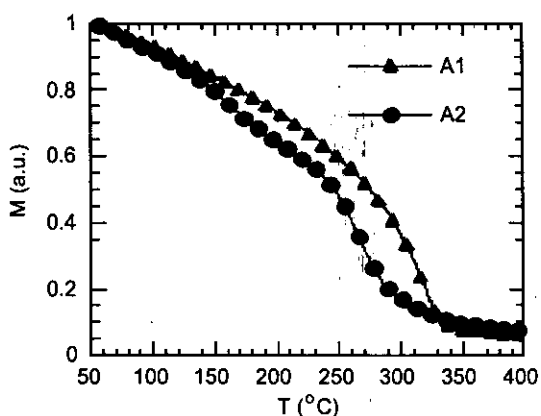
[7 - 10] gây nên  $H_c$  lớn cho hợp kim. Trong nghiên cứu này, báo cáo kết quả chế tạo các hợp kim  $Nd_{40}Fe_{30}Al_{10}Co_{15}B_5$  bằng phương pháp nghiền cơ và nghiên cứu cấu trúc bằng các phương pháp hiện đại để làm sáng tỏ cơ chế từ cứng của hợp kim.

Các mẫu hợp kim  $Nd_{40}Fe_{30}Al_{10}Co_{15}B_5$  được chế tạo bằng phương pháp NCNL trên máy SPEX 8000D theo hai cách. Cách thứ nhất là nghiền từ tiền hợp kim năm thành phần Nd-Fe-Al-Co-B (A1). Cách thứ hai là nghiền từ hỗn hợp gồm tiền hợp kim bốn thành phần Nd-Fe-Al-Co cùng với B (A2). Các tiền hợp kim được nấu bằng lò hồ quang từ các nguyên tố sạch. Thời gian nghiền hợp kim là 5 giờ. Sau đó các mẫu hợp kim được ủ ở các nhiệt độ  $T_a$  khác nhau 750, 800, 850 và 900°C trong các khoảng thời gian  $t_a$  khác nhau 5, 10, 20 và 40 phút. Tất cả các quá trình tạo mẫu, nấu hồ quang, nghiền và ủ nhiệt, đều được thực hiện trong môi trường khí Ar để tránh sự oxy hóa mẫu. Tính chất từ của mẫu được khảo sát trên hệ đo từ trường xung và từ kế mẫu rung. Vi cấu trúc của hợp kim đã được phân tích bằng cách kết hợp các phương pháp: nhiễu xạ tia X (XRD), hiển vi điện tử quét (SEM), hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao (HRTEM).

Phổ XRD của hai mẫu hợp kim chưa ủ nhiệt (hình 2) cho thấy mẫu A1 gần như VDH hoàn toàn trong khi đó mẫu A2 bị kết tinh một phần. Như vậy việc thêm B vào cùng lúc hay sau khi tạo tiền hợp kim (khi nấu hồ quang) đã làm ảnh hưởng đến sự VDH hóa của hợp kim. Các phép đo từ trễ (hình 3) và từ nhiệt (hình 4) cũng cho thấy quá trình tạo tiền hợp kim đã ảnh hưởng đến sự hình thành các pha từ trong quá trình nghiền dẫn đến tính chất từ khác nhau của hai mẫu hợp kim này. Ta thấy rằng mẫu A1 thể hiện tính đơn pha từ cứng với  $H_c \sim 6,5$  kOe và  $T_C \sim 340^\circ\text{C}$  còn mẫu A2 lại thể hiện tính từ mềm với  $H_c \sim 0,7$  kOe. Mẫu A2 còn thể hiện tính đa pha từ trên các đường cong từ trễ (hai đầu phình ra) và từ nhiệt (vết ngấn). Điều này có thể là do pha tinh thể trong mẫu này gây nên. Quá trình tạo tiền hợp kim vẫn còn ảnh hưởng đến tính chất từ cho cả các mẫu hợp kim đã được ủ nhiệt như sẽ được trình bày dưới đây.



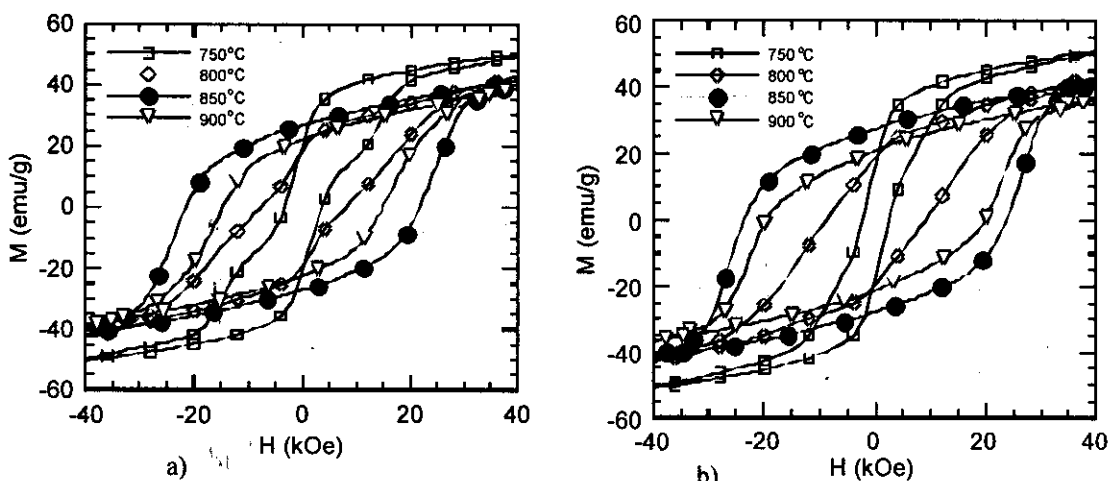
Hình 3. Các đường từ trễ ở nhiệt độ phòng của mẫu hợp kim A1 và A2 chưa ủ nhiệt



Hình 4. Các đường từ nhiệt ( $H = 100$  Oe) của hợp kim A1 và A2 chưa ủ nhiệt

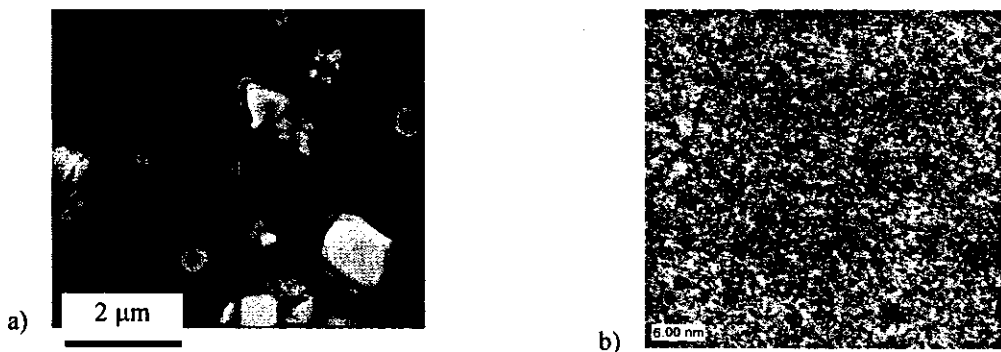
Hình 5 cho thấy các đường từ trễ của các mẫu hợp kim A1 và A2 được ủ tại các nhiệt độ  $T_a = 750, 800, 850$  và  $900^\circ\text{C}$  trong thời gian  $t_a = 20$  phút. Ta thấy rằng nhiệt độ ủ ảnh hưởng rất mạnh đến  $H_c$  của cả hai hợp kim A1 và A2, trong khi đó  $M_s$  lại gần như không thay đổi. Qui luật biến đổi cho cả hai hợp kim là giống nhau:  $H_c$  tăng mạnh theo  $T_a$  sau đó lại giảm đi. Nhiệt độ ủ  $T_a = 850^\circ\text{C}$  là tối ưu cho cả hai hợp kim. Tuy vậy, mẫu A2 có  $H_c$  cao hơn mẫu A1 cỡ 2 kOe tại nhiệt độ ủ tối ưu này. Sau khi tìm được nhiệt độ ủ tối ưu, các mẫu hợp kim lại được ủ trong các khoảng thời gian khác nhau tại nhiệt độ này để xác định được thời gian ủ tối ưu. Ta thấy xu hướng biến đổi là tương tự nhau và thời gian ủ  $t_a$  tối ưu là 20 phút cho cả hai hợp kim. Tuy

nhiên, giá trị  $H_c$  lớn nhất của hợp kim A2 vẫn cao hơn của hợp kim A1. Như vậy ta có thể kết luận rằng với chế độ xử lý nhiệt  $T_a = 850^\circ\text{C}$ ,  $t_a = 20$  phút và việc tạo tiền hợp kim theo cách thứ hai (không nấu hồ quang B cùng các kim loại) là tối ưu cho hợp kim để có lực kháng từ lớn nhất đạt tới  $\sim 24$  kOe. Các kết quả nghiên cứu hơn nữa về tính chất từ của các mẫu hợp kim này có thể được tham khảo trong [13].



Hình 5. Các đường từ trễ ở nhiệt độ phòng của các mẫu hợp kim A1(a) và A2 (b) được ủ tại các nhiệt độ  $T_a$  khác nhau trong thời gian 20 phút

Để thấy được mối liên hệ giữa cấu trúc với tính chất từ hay cơ chế từ cứng của hợp kim, mẫu hợp kim có lực kháng từ lớn nhất đã được phân tích cấu trúc một cách kỹ lưỡng bằng các phép đo XRD, SEM và HRTEM [14]. Sau khi ủ mẫu đã bị kết tinh khá nhiều. Kết quả làm nhiễu xạ XRD với các phổ chuẩn đã cho thấy sự xuất hiện của pha tinh thể  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  trong mẫu hợp kim có  $H_c$  cao này. Sự hình thành pha tinh thể  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  trong hợp kim còn được khẳng định lại bằng các phép phân tích hiển vi điện tử. Trên ảnh SEM (hình 6a) cho thấy hai loại hạt tinh thể với độ tương phản khác nhau. Phân tích các hạt màu sẫm bằng nhiễu xạ điện tử tán xạ ngược (EBSP) cho thấy pha tinh thể của chúng là  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Kết quả này phù hợp với các kết quả phân tích bằng phương pháp XRD và đo tính chất từ. Ngoài các hạt tinh thể có kích thước micromet quan sát được trên các ảnh SEM, trong mẫu còn có các hạt tinh thể có kích thước nanomet và các đám VDH được quan sát bằng các ảnh HRTEM (hình 6b).



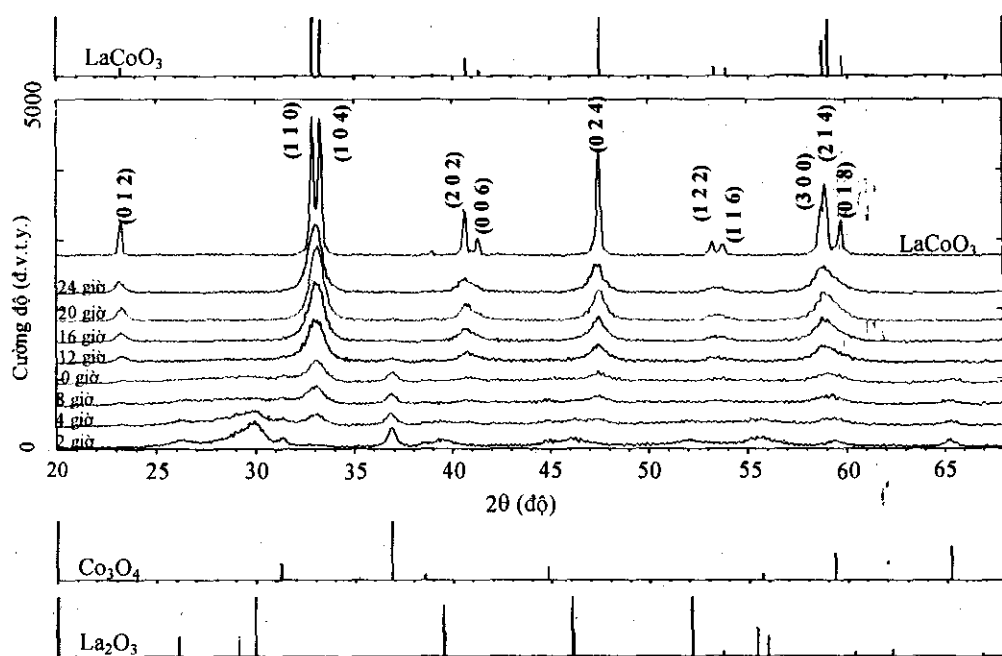
Hình 6. Ảnh SEM (a) và HRTEM (b) của mẫu hợp kim A2 đã được ủ nhiệt tối ưu

Tóm lại, chúng tôi đã chế tạo được mẫu hợp kim nền Nd-Fe-Al có lực kháng từ lớn nhất từ trước đến nay (~ 24 kOe) bằng phương pháp NCNLC. Quá trình tạo tiền hợp kim ảnh hưởng đến sự hình thành các pha từ trong cả các mẫu chưa được và đã được xử lý nhiệt. Nhiệt độ và thời gian ủ ảnh hưởng rất lớn đến lực kháng từ của hợp kim. Sự hình thành pha tinh thể  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  trong quá trình ủ nhiệt có thể là nguyên nhân chính tạo nên lực kháng từ cao cho hợp kim này.

## 2.2. Nghiên cứu chế tạo vật liệu perovskite $\text{ABO}_3$ dạng hạt kích thước nanomet

Gần đây, Kaliaguine và cộng sự [15] đã công bố kết quả chế tạo các hạt perovskite  $\text{ABO}_3$  có kích thước cỡ nanomet bằng phương pháp nghiền cơ có hoạt tính xúc tác tốt (do có diện tích bề mặt riêng lớn, sai hỏng bề mặt nhiều...). Phần này trình bày một số kết quả nghiên cứu thực hiện đối với hệ perovskite bao gồm quá trình tổng hợp và phân tích cấu trúc, tính chất từ.

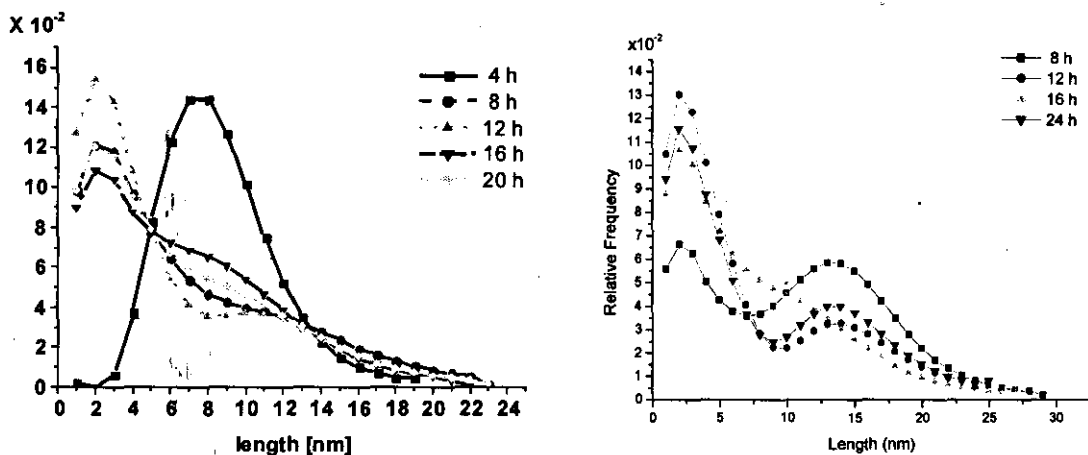
Các hệ hạt nano  $\text{LaCoO}_3$  và  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  và  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  (viết tắt là LCO, LSMO và LCMO tương ứng) đã được chế tạo bằng phương pháp NCNLC từ các hóa chất ban đầu:  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  và  $\text{CaCO}_3$  có độ sạch cao. Bột  $\text{La}_2\text{O}_3$  được nung ở nhiệt độ  $900^\circ\text{C}$  trong thời gian 5 giờ để loại bỏ hoàn toàn pha hydroxit trước khi cân. Các hóa chất ban đầu được chuyển về dạng oxit trước khi nghiền. Quá trình nghiền được thực hiện trên thiết bị SPEX 8000D. Cấu trúc tinh thể, quá trình hình thành pha tinh thể, kích thước hạt trung bình, phân bố kích thước hạt của các hệ này đã được thực hiện trên nhiễu xạ tia X (XRD) D5000. Kích thước, dạng thù hình thực của các hạt được khảo sát qua các ảnh SEM thực hiện trên máy JSM-5410LV và các ảnh TEM, HRTEM thực hiện trên máy Philip CM20-FEG. Các tính chất từ của hệ các hạt nano được khảo sát trên hệ MPMS.



Hình 7. Quá trình hình thành pha perovskite LCO theo thời gian nghiền

Hình 7 trình bày kết quả khảo sát động học sự hình thành pha của hệ  $\text{LaCoO}_3$  với thời gian nghiền thay đổi từ 2 giờ đến 24 giờ. Ta thấy, trong suốt 2 giờ đầu tiên chưa xuất hiện các đỉnh đặc trưng cho pha perovskite, chỉ thấy được các đỉnh đặc trưng cho các oxit ban đầu. Pha tinh

thể perovskite bắt đầu hình thành sau 4 giờ nghiền và khá đơn pha sau 16 giờ nghiền. Trong khi đó với hệ  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  và  $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$  thời gian để tạo được các mẫu đơn pha chỉ là 8 giờ và 4 giờ. Nếu tiếp tục nghiền sau khi đã tạo được trạng thái đơn pha các đỉnh phổ hầu như không đổi, chứng tỏ pha và kích thước các hạt perovskite nanô trong các hệ này khá ổn định. Ngoài 3 hệ nêu trên, chúng tôi cũng đã tổng hợp thành công một số perovskite phức hợp (chứa 3 hoặc 4 loại oxit khác nhau), trong đó  $A = \text{La, Nd, Sr, Ce, Ca}$  và  $B = \text{Co, Mn, Zn}$ . Điều này chứng tỏ phương pháp NCNLC là một phương pháp hiệu quả để tổng hợp các hạt perovskite nanô.



Hình 8. Phân bố kích thước hạt tính theo phương pháp Warren-Averbach cho hệ LCMO (a) và hệ LSMO (b)

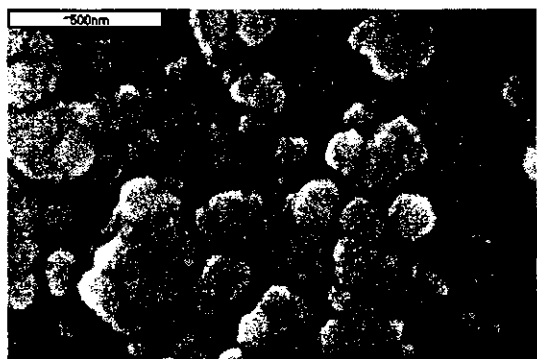
Phương pháp Warren-Averbach được sử dụng để xác định kích thước trung bình và phân bố kích thước hạt từ các phổ XRD. Hình 8 là phân bố kích thước hạt tính cho hai hệ LSMO và LCMO. Trong cả hai hệ mẫu này đều tồn tại hai vùng kích thước hạt: vùng một chứa các hạt đường kính cỡ 2 - 3 nm và vùng hai chứa các hạt đường kính từ 6 - 20 nm. Phương pháp NCNLC đã tạo nên các hạt nhỏ có cấu trúc tinh thể. Các hạt kích thước < 20 nm kết thành các hạt cỡ 100 - 200 nm có thể quan sát thấy trong hầu hết các mẫu với thời gian nghiền khác nhau (hình 9). Trạng thái kết đám của các hạt perovskite nanô từ tạo nên tương tác lưỡng cực từ giữa các hạt nanô lân cận còn gọi là siêu thuận từ tương tác đã được khảo sát qua các công bố [21, 22]. Hình thái, kích thước hạt trung bình cũng đã được khảo sát bằng TEM và HRTEM. Hình 10 cho thấy sắp xếp ngẫu nhiên của các nguyên tử tại các biên hạt, góp phần lí giải giá trị từ độ giảm khi thời gian nghiền tăng. Kích thước hạt trung bình cho hệ LSMO nhận được từ các số liệu XRD và TEM được cho trong bảng 1.

Bảng 1. Kích thước hạt trung bình của hệ LSMO, tính toán từ giản đồ nhiễu xạ tia X và các ảnh TEM

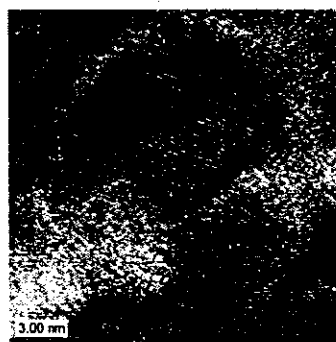
| Thời gian nghiền (giờ) | $D_{X\text{-ray}}$ (nm) | $D_{\text{TEM}}$ (nm) |
|------------------------|-------------------------|-----------------------|
| 8                      | 11,0                    | 17,5                  |
| 12                     | 8,3                     | 12,0                  |
| 16                     | 7,8                     | 10,8                  |
| 24                     | 8,9                     | 8,7                   |

Thuật ngữ “siêu thuận từ tương tác” được dùng cho tập hợp các hạt sắt từ đơn đô men có tương tác lưỡng cực. Tính chất từ của hệ các hạt này có các biểu hiện khác xa với các hạt siêu thuận từ cổ điển. Chứng cứ đầu tiên phải kể đến là sự phân kì của các đồ thị  $M/M_s$  phụ thuộc  $H/T$  (xem hình nhỏ trong hình 11). Lí do của sự phân kỳ này là tương tác lưỡng cực giữa các hạt nanô dẫn đến sự đóng góp tổng cộng của tập hợp các hạt này vào giá trị độ lớn của từ độ. Một bằng chứng khác là độ cảm từ  $\chi$  nhận được từ các phép đo  $M_{zc}(T)$  ở từ trường ngoài 5 Oe (hình nhỏ

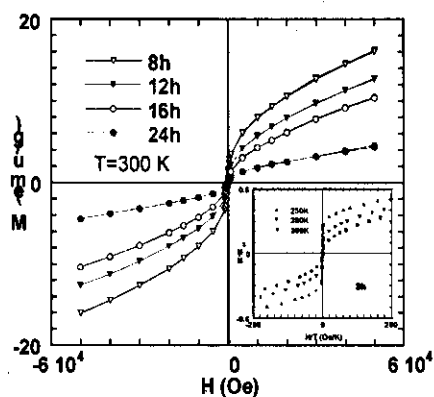
trong hình 12) tuân theo quy luật Curie-Weiss  $\chi = C_{sp}/(T-T_0)$ . Trong khi đó các hạt siêu thuận từ không tương tác tuân theo quy luật Curie  $\chi = C_{sp}/T$ . Trong đó  $C_{sp}$  là hằng số Curie cho trường hợp siêu thuận từ,  $T_0$  là điểm cắt của đường ngoại suy tuyến tính của đường  $\chi(T)^{-1}$  với trục T trong vùng thuận từ. Giá trị  $T_0$  càng lớn biểu hiện tương tác giữa các hạt càng lớn. Chúng tôi nhận được giá trị  $T_0$  trong khoảng 250 - 300 K cho tất cả các mẫu. Đường cong từ độ hợp nhất (không phân kì) thu được bằng cách áp dụng phương pháp gần đúng trường trung bình. Trong phép gần đúng này số hạng trường trung bình  $H_{dip} = \alpha M$  được thêm vào giá trị của trường ngoài  $H_{ext}$  (chi tiết về phương pháp được trình bày tại [22]).



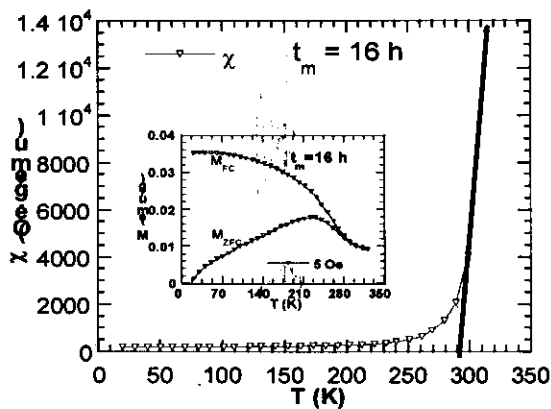
Hình 9. Ảnh SEM của mẫu LSMO sau 8 giờ nghiền



Hình 10. Ảnh HRTEM của mẫu LSMO sau 8 giờ nghiền



Hình 11. Các đường từ trễ của các mẫu LSMO đo tại  $T = 300$  K. Hình nhỏ: Các đường  $M/M_s$  vs.  $H/T$  cho mẫu LSMO sau 8 giờ nghiền



Hình 12. Đường cong nghịch đảo của độ cảm từ một chiều phụ thuộc nhiệt độ của mẫu LSMO sau 16 giờ nghiền

Thông số từ độ bão hòa  $M_s$  tại 0 K được xác định từ đồ thị  $M$  phụ thuộc  $1/H^2$  bằng cách ngoại suy giá trị từ độ đo được tại nhiệt độ 4,5 K tới giá trị trường từ lớn. Giá trị từ độ bão hòa của các mẫu nằm trong khoảng 20 - 45 emu/g và giảm khi thời gian nghiền tăng. Các giá trị từ độ bão hòa này là khá nhỏ so với mẫu khối (103 emu/g) là hệ quả tất yếu của tập hợp các hạt kích thước nano bởi tỉ lệ bề mặt so với khối tăng lên rất lớn. Thêm vào đó, các mẫu được tổng hợp bằng phương pháp NCNL sinh ra số lượng sai hỏng mạng đáng kể. Các nguyên nhân đó làm cho giá trị từ độ tổng cộng của hệ các hạt này giảm. Từ các giá trị  $M_s$  và  $\alpha$  đã thu được

các đồ thị biểu diễn  $M/M_s$  phụ thuộc  $(H_{ext} + \alpha M)/T$  ở các nhiệt độ khác nhau cho tất cả các mẫu. Một kết quả làm khớp giữa lý thuyết và thực nghiệm áp dụng cho mẫu LSMO sau 8 h nghiền được cho trên hình 13. Các kết quả làm khớp áp dụng cho các mẫu LSMO đã được dùng để tính kích thước hạt cho các mẫu trong hệ này. Việc xác định kích thước các hạt na nô từ các số liệu nhận được bằng phương pháp đo từ đã tính đến cấu trúc vô-lỗ của các hạt này. Theo mô hình này các hạt từ nhỏ với lõi có từ tính thường được bao bởi lớp vỏ không từ. Nguyên nhân của lớp vỏ không từ trong trường hợp này có lẽ do các sai hỏng cấu trúc tạo nên trong quá trình nghiền cơ. Các kết quả nhận được trong bảng 2. Trong đó  $\langle D \rangle$  là kích thước trung bình các hạt bao gồm vỏ - lõi,  $D$  là kích thước phần lõi từ. Từ các kết quả trình bày trên các bảng 1 và bảng 2 cho thấy tính kích thước hạt tính bằng cả ba phương pháp cho các kết quả rất gần nhau, với một đặc điểm chung khi tăng thời gian nghiền kích thước hạt giảm.

Tóm lại, lần đầu tiên ở Việt Nam bằng phương pháp NCNLC chúng tôi đã tổng hợp thành công vật liệu perovskite cấu trúc na nô tại nhiệt độ phòng. Các vật liệu tổng hợp được phục vụ tốt cho cả hai lĩnh vực nghiên cứu cơ bản và nghiên cứu ứng dụng.

### 3. Kết luận

Đã nghiên cứu chế tạo một số loại vật liệu kích thước nanô bằng phương pháp nghiền cơ năng lượng cao trên các thiết bị của Viện Khoa học Vật liệu. Có thể chế tạo được các mẫu hợp kim và ôxít có cấu trúc vô định hình và nanô tinh thể trên các thiết bị này. Đã chế tạo được hợp kim được mẫu hợp kim nền Nd-Fe-Al có lực kháng từ lớn nhất từ trước đến nay ( $\sim 24$  kOe) bằng phương pháp nghiền cơ năng lượng cao. Phương pháp nghiền cơ năng lượng cao cho thấy ưu thế trong việc chế tạo các hạt từ perovskite kích thước nanomet.

*Lời cảm ơn.* Công trình này được thực hiện dưới sự hỗ trợ kinh phí của Chương trình nghiên cứu Cơ bản cấp nhà nước về Vật lý số 4.107.06 và 4.076.06. Một số công việc thực nghiệm được sự giúp đỡ của T.S. Lê Thị Cát Tường, ThS. Vũ Hồng Kỳ, ThS. Lưu Tiến Hưng và CN. Nguyễn Anh Tuấn.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. C. Suryanarayana, E. Yvanov and V.V. Boldyrev - Mechanical alloying and milling, Materials Science and Engineering, A304-306 (2001) 151.
2. C. Suryanarayana - Mechanical alloying and milling, Progress in Materials Science 46 (2001) 1.
3. A. Inoue, A. Takeuchi, and T. Zhang - Ferromagnetic bulk amorphous alloys, Metall. Trans. A29 (1998) 1779.
4. J. Ding, Y. Li and L. Wang - The coercivity of rapidly quenched  $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$  alloys, J. Phys. D: Appl. Phys. 32 (1999) 731.
5. G. J. Fan, W. Loser, S. Roth, J. Eckert, and L. Schultz - Magnetic properties of cast  $\text{Nd}_{60-x}\text{Fe}_{20}\text{Al}_{10}\text{Co}_{10}\text{Cu}_x$  alloys, Appl. Phys. Lett. 75 (1999) 2984.
6. I. Betancourt and R. Valenzuela - Enhanced coercivity in REFeAl-based bulk amorphous alloys, J. Appl. Phys. 93 (2003) 6933.
7. N. H. Dan, N. X. Phuc, L. V. Hong, H. Z. Kong and J. Ding - Magnetic properties of  $\text{Nd}_{55-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}\text{B}_5$  cast rods, Phys. B327 (2003) 159.

8. N. H. Dan, V. H. Ky, N. C. Kien, L. T. Minh, V. M. Quang, L. V. Hong and N. X. Phuc - High coercivity in Nd-Fe-Al based melt-spun ribbons, *J. Magn. Magn. Mat.* **1398** (2004) 272-276.
9. S. Sab, L. Bessais, C. Djega-Mariadassou, N. H. Dan and N. X. Phuc - Enhancement of coercivity in nanocomposite  $R_{40}Fe_{30}Co_{15}Al_{10}B_5$  ( $R = Nd, Pr$ ), *J. Phys. Condens. Matter.* **15** (2003) 5615.
10. L. Bessais, S. Sab, C. Djega-Mariadassou, N. H. Dan and N. X. Phuc - Route to high coercivity in  $Pr_{40}Fe_{30}Co_{15}Al_{10}B_5$ , *Phys. Rev.* **B70** (13) (2004) 134401.
11. N. H. Dan, N. X. Phuc, N. M. Hong, J. Ding, and D. Givord - Multi-Magnetic phase behaviour of the  $Nd_{60}Fe_{30}Al_{10}$  amorphous hard magnetic alloy, *J. Magn. Magn. Mat.* **1385** (2001) 226-230.
12. R. Sato Turtelli, D. Triyono, R. Grossinger, H. Michor, J. H. Espina, J. P. Sinnecker, H. Sassik, J. Eckert, G. Kumar, Z. G. Sun, and G. J. Fan - The role of cluster formation on the magnetic properties of Nd-Fe-Al-based magnetic alloys, *Phys. Rev.* **B66** (2002) 054441.
13. N. H. Dan, V. H. Ky, N. A. Tuan, P. D. Can, T. T. Lan, and N. X. Phuc - Fabrication of Nd-Fe-Al-Co-B alloys by mechanical milling, *Proceedings of Sub Committee on Material Science and Technology The 2nd ASEAN Congress and Sub Committee Conference*, August (2005) 206.
14. L. T. Hung, N. H. Dan, V. H. Ky, V. Vong, L. V. Hong, N. X. Phuc, Steffen Schulze, and M. Hietschold - Microstrure characterization of mechanical milled  $Nd_{40}Fe_{30}Co_{15}Al_{10}B_5$  alloy by HRTEM, EDX and EBSD techniques, *Proceedings of 1<sup>st</sup>IWOFM-3<sup>rd</sup>IWONN Conference*, Ha Long, 2006, 414.
15. S. Kaliaguine, A. Van Neste, V. Szabo, J. E. Gallot, M. Bassir, R. Muzychuk - Perovskite-type oxides synthesized by reactive grinding, *Applied Catalysis A: General* **209** (2001) 345.
16. J. M. D. Coey - Powder magnetoresistance, *J. Appl. Phys.* **85** (1999) 5576.
17. N. X. Phuc, D. H. Manh, L. T. C. Tuong, T. Đ. Thanh, V. Vong, L. T. Hung, T. T. Minh Nguyet, and L. V. Hong - Perovskite nanoparticles: synthesis by reactive mechanical milling and characterization, *Proc. 2<sup>nd</sup>IWONN*, Hanoi, Vietnam, October 22-23 (2004) 249.
18. L. T. Cat Tuong, T. D. Thanh, P. V. Phuc, and D. H. Manh - Determination of nanocrystal - size and their distribution by X-ray powder diffraction method for  $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ , *Proc. 2<sup>nd</sup> IWONN*, Hanoi, Vietnam, October 22-23 (2004) 173.
19. N. X. Phuc, D. H. Manh, L. T. C. Tuong, T. D. Thanh, V. Vong, L. T. Hung, T. T. Minh Nguyet, L. V. Hong, L. T. H. Mai, N. T. T. Ha, P. V. Phong, L. T. Hoa, P. T. San, T. A. Khoa - Development of versatile techniques for fabrication of magnetical materials, *Adv. Nat. Sci.* **5** (4) (2004) 369.
20. Lưu Tiến Hưng, Đỗ Hùng Mạnh, Nguyễn Mạnh Hà, Võ Vọng, Nguyễn Xuân Phúc, Michael Hietschold - Nghiên cứu cấu trúc và dạng thù hình của các vật liệu nanô perovskite bằng phương pháp hiển vi điện tử, *Hội nghị VLTQ 6*, 2005, p. 1071.
21. N. X. Phuc, Ha. M. Nguyen, D. H. Manh, L. T. Hung, L. T. C. Tuong, L. V. Hong, and Yeong-Der Yao - Perovskite nanoparticles: fabrication by reactive milling and magnetic characteristics, *JMMM* **304** (2006) 133.