

**BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO**

**VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM**

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Trần Thị Ngọc Nhã

**NGHIÊN CỨU TĂNG CƯỜNG CÔNG SUẤT TỎA NHIỆT
TRONG CÁC VẬT LIỆU TỔ HỢP NANO TỪ-QUANG
NỀN MFe_2O_4 ($M = Co, Fe, Mn$) ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG
TRONG Y SINH**

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Ngành: Vật liệu điện tử

Mã số: 9 44 01 23

Hà Nội - 2026

Công trình được hoàn thành tại: Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện
Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Người hướng dẫn khoa học:

1. Người hướng dẫn 1: *PGS. TS. Phạm Thanh Phong, Trường Đại học Văn Lang*
2. Người hướng dẫn 2: *PGS. TS. Đỗ Hùng Mạnh, Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam*

Phản biện 1:.....

Phản biện 2:.....

Luận án được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện họp tại Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam vào hồi ... giờ, ngày... tháng ... năm

Có thể tìm hiểu luận án tại:

1. Thư viện Học viện Khoa học và Công nghệ
2. Thư viện Quốc gia Việt Nam

MỞ ĐẦU

Trong những thập kỷ gần đây, vật liệu từ đóng vai trò quan trọng trong nhiều lĩnh vực công nghệ như động cơ điện, cảm biến, lưu trữ dữ liệu và chuyển đổi năng lượng. Tuy nhiên, sự phụ thuộc vào nguyên tố đất hiếm trong nhiều vật liệu từ hiệu năng cao đặt ra các vấn đề về chi phí, nguồn cung và môi trường. Vì vậy, phát triển vật liệu từ không chứa đất hiếm, có hiệu năng cao và thân thiện với môi trường là hướng nghiên cứu có ý nghĩa khoa học và thực tiễn.

Ferit spinel MFe_2O_4 ($M = Co, Fe, Mn, \dots$) là nhóm vật liệu tiềm năng nhờ độ ổn định hóa học cao, chi phí thấp và khả năng điều chỉnh tính chất thông qua thành phần cũng như cấu trúc [1–3]. Khi chuyển sang kích thước nano, các hệ ferit xuất hiện nhiều hiệu ứng mới như siêu thuận từ, dị hướng bề mặt và tương tác liên hạt, làm thay đổi đáng kể các tính chất từ và quang học của vật liệu. Nhờ đó, nano ferit được quan tâm trong nhiều ứng dụng như hấp thụ sóng điện từ, xúc tác, lưu trữ năng lượng, tăng tương phản MRI, dẫn thuốc bằng từ trường và nhiệt từ trị [4–6]. Các ứng dụng này đòi hỏi kiểm soát chính xác các thông số từ như từ độ bão hòa (M_s), lực kháng từ (H_c), hằng số dị hướng từ tinh thể (K_1), cũng như các tham số quang học liên quan đến hấp thụ và phát xạ.

Tính chất của nano ferit phụ thuộc mạnh vào cấu trúc tinh thể, đặc biệt là sự phân bố cation giữa các vị trí tứ diện (A) và bát diện (B). Sự thay đổi phân bố cation làm biến đổi tương tác siêu trao đổi A–B, qua đó ảnh hưởng đến từ độ bão hòa, lực kháng từ và dị hướng từ tinh thể. Bên cạnh đó, các trạng thái khuyết tật và mức cục bộ trong vùng cấm cũng có vai trò quan trọng đối với tính chất quang học [7–12]. Tuy nhiên, các nghiên cứu hiện nay phần lớn vẫn khảo sát riêng biệt từng nhóm tính chất, chưa làm rõ một cách hệ thống mối liên hệ giữa điều kiện chế tạo, cấu trúc, tính chất từ và tính chất quang trong cùng một hệ vật liệu.

Bên cạnh đó, các hệ nano ferit và vật liệu tổ hợp nền ferit có khả năng chuyển đổi năng lượng từ–nhiệt và quang–nhiệt đang nhận được sự quan tâm

đáng kể. Tại Việt Nam, các hệ lai ferit–kim loại, đặc biệt với Ag và Au, đã được nghiên cứu theo hướng khai thác cộng hưởng plasmon bề mặt cho các ứng dụng y sinh [13,14]. Tuy nhiên, mối liên hệ giữa đặc trưng vật liệu nền, bản chất vùng tiếp giáp và khả năng chuyển đổi năng lượng thành nhiệt vẫn chưa được xem xét một cách hệ thống.

Tính mới của luận án:

- Phân tích vai trò đồng thời của điều kiện chế tạo, đặc trưng hóa học của ion kim loại và năng lượng ổn định trường tinh thể đối với quá trình hình thành và phát triển nano ferit, làm cơ sở lựa chọn vật liệu nền.

- Kết hợp các đặc trưng cấu trúc, vi cấu trúc, từ và quang của CoFe_2O_4 , Fe_3O_4 và MnFe_2O_4 để đánh giá sự phù hợp của vật liệu nền đối với các quá trình chuyển đổi từ–nhiệt và quang–nhiệt.

- Khảo sát hệ ferit–plasmon $\text{MFe}_2\text{O}_4\text{–Ag}$ dưới các chế độ kích thích từ, quang và kết hợp từ–quang, qua đó làm rõ vai trò của thành phần plasmon đối với đáp ứng nhiệt.

- Phát triển hệ phi plasmonic $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TA–Fe}^{3+}$, trong đó các quá trình chuyển điện tích phối tử–kim loại (LMCT), chuyển điện tích nội hóa trị (IVCT), đặc trưng vùng tiếp giáp và sự phối hợp giữa hấp thụ quang với hồi phục Néel được xem xét trong cơ chế chuyển đổi năng lượng thành nhiệt.

Trên cơ sở đó, luận án xây dựng cách tiếp cận tích hợp từ điều kiện chế tạo $\rightarrow$ cấu trúc và vi cấu trúc $\rightarrow$ tính chất từ, quang $\rightarrow$ khả năng chuyển đổi năng lượng, trước khi phát triển các hệ vật liệu tổ hợp từ–quang trên nền ferit. Bên cạnh hệ ferit–plasmon, luận án mở rộng nghiên cứu sang hệ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TA–Fe}^{3+}$, cho phép so sánh khả năng chuyển đổi năng lượng của hai loại giao diện có bản chất khác nhau là giao diện kim loại–oxit và giao diện phối trí hữu cơ–kim loại. Cách tiếp cận này góp phần làm rõ vai trò của bản chất vùng tiếp giáp đối với hiệu quả chuyển đổi năng lượng và cung cấp cơ sở khoa học cho thiết kế vật liệu nhằm tăng cường công suất tỏa nhiệt. Luận án được xác định là: **“Nghiên cứu tăng cường công suất tỏa nhiệt trong các vật liệu tổ hợp nano từ–quang nền MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$) định**

hướng ứng dụng trong y sinh”.

Các mục tiêu cụ thể của luận án bao gồm:

- (i) Làm rõ ảnh hưởng của điều kiện tổng hợp đến cấu trúc tinh thể, vi cấu trúc và phân bố cation trong hệ nano MFe_2O_4 .
- (ii) Thiết lập mối liên hệ giữa vi cấu trúc và tính chất từ, làm rõ vai trò của kích thước hạt và tương tác giữa các hạt.
- (iii) Phân tích đặc trưng quang học và xây dựng giản đồ mức năng lượng bán thực nghiệm dựa trên phổ UV-Vis và PL.
- (iv) Khảo sát đặc trưng chuyển đổi từ-nhiệt và quang-nhiệt trong các hệ vật liệu tổ hợp nano từ-quang MFe_2O_4 -Ag và $Fe_3O_4@TA-Fe^{3+}$.
- (v) So sánh đặc trưng chuyển đổi năng lượng giữa các hệ vật liệu có bản chất giao diện khác nhau, làm rõ vai trò của vùng tiếp giáp.
- (vi) Đánh giá khả năng ứng dụng trong gia nhiệt y sinh thông qua các tham số SAR, ILP và đáp ứng nhiệt.

Luận án gồm phần mở đầu, năm chương nội dung, kết luận và phụ lục.

CHƯƠNG 1: CẤU TRÚC, TÍNH CHẤT TỪ VÀ TÍNH CHẤT QUANG CỦA VẬT LIỆU FERIT SPINEL MFe_2O_4

Ferit spinel MFe_2O_4 ($M = Co, Fe, Mn, \dots$) có cấu trúc tinh thể dạng spinel với công thức tổng quát $(A)[B_2]O_4$, trong đó các cation phân bố trên hai phân mạng tứ diện (A) và bát diện (B). Sự phân bố cation được quyết định bởi nhiều yếu tố như năng lượng ổn định trường tinh thể (CFSE), kích thước ion và điều kiện tổng hợp, đồng thời là yếu tố chi phối các tính chất từ, điện và quang của vật liệu [1,15–18].

Đối với ferit spinel, thừa số nghịch đảo x là thông số quan trọng phản ánh mức độ phân bố ion giữa hai vị trí A và B. Tham số này có thể được xác định bằng các kỹ thuật như tinh chỉnh Rietveld từ dữ liệu nhiễu xạ tia X hoặc neutron, phổ Mössbauer, Raman và XPS [22–25]. Sự thay đổi độ nghịch đảo làm thay đổi tương tác siêu trao đổi A–O–B, từ đó ảnh hưởng trực tiếp đến các tính chất vật lý của hệ.

Các tính chất từ của ferit spinel chủ yếu được quyết định bởi tương tác

siêu trao đổi giữa các ion từ trên hai phân mạng A và B. Ngoài phân bố cation, các tham số cấu trúc như hằng số mạng, tham số oxy, độ dài liên kết và góc liên kết cũng ảnh hưởng đáng kể đến cường độ tương tác trao đổi [30–33]. Ở kích thước nano, các hiệu ứng đơn đô-men, siêu thuận từ, bất trật tự spin bề mặt và tương tác lưỡng cực liên hạt trở thành những yếu tố quan trọng chi phối từ độ bão hòa, lực kháng từ và dị hướng từ hiệu dụng của vật liệu [36–55].

Bên cạnh tính chất từ, các tính chất quang của ferit spinel cũng nhận được nhiều sự quan tâm. Phổ Raman được sử dụng để nghiên cứu cấu trúc tinh thể và phân bố cation [75–77], trong khi phổ hấp thụ UV–Vis cho phép xác định cấu trúc vùng năng lượng, năng lượng vùng cấm và năng lượng Urbach liên quan đến mức độ bất trật tự của hệ [10,78]. Phổ quang phát quang cung cấp thông tin về các mức khuyết tật và cơ chế tái hợp điện tử [81], còn phổ FTIR phản ánh các liên kết kim loại–oxy và cấu trúc cục bộ của mạng tinh thể [89–92].

Mặc dù đã có nhiều nghiên cứu về cấu trúc, tính chất từ và tính chất quang của ferit spinel, phần lớn các công trình vẫn tập trung riêng lẻ vào từng nhóm tính chất. Mỗi liên hệ định lượng giữa phân bố cation, các tham số cấu trúc với đồng thời tính chất từ và quang học vẫn chưa được thiết lập một cách hệ thống. Ngoài ra, việc khai thác dữ liệu quang học để xây dựng giản đồ mức năng lượng bán thực nghiệm và phân tích các quá trình chuyển đổi năng lượng trong hệ nano ferit còn hạn chế.

Chương này thiết lập các nền tảng khoa học cho việc khảo sát và lựa chọn vật liệu nền MFe_2O_4 theo ba phương diện có liên hệ trực tiếp với mục tiêu của luận án: (i) cấu trúc tinh thể và phân bố cation quyết định tương tác vi mô và tính chất từ; (ii) vi cấu trúc, kích thước hạt và tương tác giữa các hạt chi phối đáp ứng từ và khả năng chuyển đổi từ–nhiệt; và (iii) cấu trúc điện tử cùng các đặc trưng quang học quyết định khả năng hấp thụ và chuyển đổi năng lượng quang. Đây là cơ sở để Chương 4 xác định và so sánh các đặc trưng cấu trúc, từ và quang của các hệ nano MFe_2O_4 , từ đó lựa chọn vật

liệu nền thích hợp cho việc phát triển các hệ tổ hợp và khảo sát khả năng tăng cường công suất tỏa nhiệt trong Chương 5.

CHƯƠNG 2: CƠ CHẾ VẬT LÝ, HIỆU ỨNG CHUYỂN ĐỔI TỪ– NHIỆT VÀ QUANG–NHIỆT CỦA VẬT LIỆU NANO FERIT SPINEL MFe_2O_4 VÀ VẬT LIỆU TỔ HỢP TỪ–QUANG

Khi đặt vật liệu nano từ trong từ trường xoay chiều, năng lượng điện từ có thể được chuyển hóa thành nhiệt thông qua các cơ chế tổn hao từ. Đối với các hạt nano ferit spinel, đóng góp của dòng điện xoáy thường không đáng kể do độ dẫn điện thấp của vật liệu [94]. Cơ chế sinh nhiệt chủ yếu bao gồm tổn hao từ trễ đối với các hạt có kích thước lớn hơn giới hạn siêu thuận từ và các quá trình hồi phục Néel và Brown đối với các hạt siêu thuận từ [97–100].

Trong vùng siêu thuận từ, mô-men từ có thể hồi phục thông qua sự quay nội tại bên trong hạt (hồi phục Néel) hoặc sự quay của toàn bộ hạt trong môi trường phân tán (hồi phục Brown). Thời gian hồi phục hiệu dụng được xác định bởi sự đóng góp đồng thời của hai cơ chế này, trong đó cơ chế có thời gian hồi phục ngắn hơn sẽ chi phối quá trình sinh nhiệt [4,98–100].

Để mô tả định lượng quá trình từ–nhiệt, mô hình đáp ứng tuyến tính của Rosensweig được sử dụng rộng rãi cho các hệ nano từ siêu thuận từ [103–105]. Theo mô hình này, công suất sinh nhiệt phụ thuộc vào độ cảm từ, biên độ từ trường, tần số kích thích và thời gian hồi phục hiệu dụng. Hiệu suất sinh nhiệt đạt cực đại khi hệ thỏa mãn điều kiện cộng hưởng động lực học giữa thời gian hồi phục và tần số kích thích. Tuy nhiên, trong các hệ nano ferit thực tế, tương tác lưỡng cực, phân bố kích thước và bất đồng nhất cấu trúc có thể làm xuất hiện sai khác đáng kể so với dự đoán lý thuyết [107].

Bên cạnh hiệu ứng từ–nhiệt, các vật liệu nano ferit và vật liệu tổ hợp từ–quang còn có khả năng chuyển đổi năng lượng ánh sáng thành nhiệt. Trong các hệ chứa hạt nano kim loại quý, hiệu ứng cộng hưởng plasmon bề mặt định xứ (LSPR) đóng vai trò quan trọng trong quá trình hấp thụ ánh sáng và sinh nhiệt [112–120]. Theo lý thuyết Mie, hiệu quả chuyển đổi quang–

hiệu ứng quang–nhiệt phụ thuộc trực tiếp vào khả năng hấp thụ quang của vật liệu và tỷ lệ hấp thụ trong tổng suy giảm quang học [82,88,116].

Đối với ferit spinel, quá trình hấp thụ ánh sáng chủ yếu liên quan đến các cơ chế chuyển dịch điện tích, bao gồm chuyển dịch điện tích từ phối tử đến ion kim loại (LMCT) và chuyển dịch điện tích giữa các trạng thái hóa trị khác nhau (IVCT) [130–138]. Các cơ chế này tạo nên các dải hấp thụ rộng trong vùng tử ngoại–khả kiến–cận hồng ngoại và góp phần quan trọng vào hiệu ứng quang–nhiệt của vật liệu. Trong các hệ vật liệu tổ hợp chứa thành phần hữu cơ, các chuyển mức điện tử π – π^* và n – π^* cũng có thể tham gia vào quá trình hấp thụ photon và chuyển hóa năng lượng [141,142].

Sau khi hấp thụ ánh sáng, các trạng thái kích thích điện tử hồi phục thông qua các quá trình phi phát xạ như chuyển nội, chuyển hệ và tương tác electron–phonon, dẫn đến sự giải phóng năng lượng dưới dạng nhiệt [130,133,141–144]. Vì vậy, hiệu suất quang–nhiệt phụ thuộc đồng thời vào khả năng hấp thụ quang và hiệu quả của các quá trình hồi phục phi phát xạ.

Hiệu suất sinh nhiệt của vật liệu nano từ thường được đánh giá thông qua tốc độ hấp thụ riêng (SAR), trong khi công suất tổn hao đặc trưng (ILP) được sử dụng như một tham số chuẩn hóa nhằm giảm ảnh hưởng của điều kiện đo và cho phép so sánh giữa các nghiên cứu khác nhau [145–148].

Trong các hệ vật liệu tổ hợp từ–quang, việc kích thích đồng thời bằng từ trường xoay chiều và bức xạ điện từ có thể tạo ra hiệu ứng cộng hưởng năng lượng, làm tăng hiệu suất sinh nhiệt so với từng cơ chế riêng lẻ [6,153]. Sự gia tăng nhiệt độ do hiệu ứng quang–nhiệt có thể làm thay đổi thời gian hồi phục từ, đưa hệ tiến gần hơn tới điều kiện cộng hưởng động lực học. Đồng thời, hiệu ứng plasmon bề mặt trong các hệ chứa Ag hoặc Au có thể làm tăng cường hấp thụ quang và tương tác điện từ cục bộ [154,155]. Nhiều nghiên cứu cho thấy giá trị SAR dưới kích thích đồng thời lớn hơn tổng đóng góp riêng lẻ của hiệu ứng từ–nhiệt và quang–nhiệt, chứng tỏ sự tồn tại của tương tác đa trường trong các hệ vật liệu tổ hợp từ–quang [6,153].

Chương này đã trình bày các cơ chế chuyển đổi từ–nhiệt và quang–

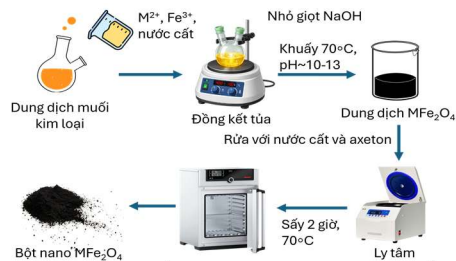
hiệt trong nano ferit và các hệ vật liệu tổ hợp. Đối với chuyển đổi từ–nhiệt, hồi phục Néel, Brown và tổn hao do trễ từ cho thấy khả năng sinh nhiệt phụ thuộc mạnh vào kích thước hạt, dị hướng từ và điều kiện kích thích; trong khi chuyển đổi quang–nhiệt có thể thông qua hấp thụ plasmon, chuyển dịch điện tích và hồi phục phi phát xạ. Do đó, việc kết hợp thành phần từ và quang có thể bổ sung các kênh chuyển đổi năng lượng, trong đó hệ từ–plasmon và hệ từ–phức hữu cơ kim loại cho phép khai thác các cơ chế hấp thụ quang khác nhau. Trên cơ sở đó, luận án lựa chọn và so sánh hai hệ MFe_2O_4 –Ag và $Fe_3O_4@TA-Fe^{3+}$ nhằm đánh giá vai trò của bản chất vùng tiếp giáp đối với khả năng chuyển đổi năng lượng và tăng cường công suất tỏa nhiệt. Các cơ sở lý thuyết về SAR, ILP, hiệu suất chuyển đổi quang–nhiệt và đáp ứng nhiệt được sử dụng làm cơ sở đánh giá định lượng trong các chương tiếp theo.

CHƯƠNG 3: CÁC KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM

3.1. Các phương pháp chế tạo mẫu

3.1.1. Tổng hợp hệ hạt nano ferit MFe_2O_4 bằng phương pháp đồng kết tủa

Hóa chất: các muối kim loại $MCl_2 \cdot xH_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ và NaOH. HCl và axeton được sử dụng để điều chỉnh môi trường phản ứng và làm sạch sản phẩm. Quy trình tổng hợp được minh họa trong **Hình 3.1**.

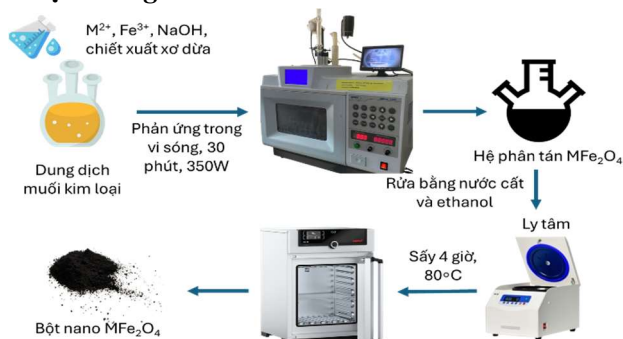


Hình 3.1. Sơ đồ minh họa quy trình tổng hợp hạt nano MFe_2O_4 ($M = Co, Fe, Mn$) bằng phương pháp đồng kết tủa.

Bảng 3.1. Ký hiệu các mẫu nano MFe_2O_4 ($M = Co, Fe, Mn$) theo độ pH và nhiệt độ phản ứng.

Hệ mẫu	CoFe ₂ O ₄			Fe ₃ O ₄			MnFe ₂ O ₄		
	Nhiệt độ phản ứng	pH	Ký hiệu mẫu	Nhiệt độ phản ứng	pH	Ký hiệu mẫu	Nhiệt độ phản ứng	pH	Ký hiệu mẫu
Hệ 1	70°C	12	CF1	70°C	13	Fe0	70°C	10	MF1
Hệ 2	40°C	11	CF2				70°C	11	MF2

3.1.2. Tổng hợp xanh hệ hạt nano ferit MFe_2O_4 bằng phương pháp đồng kết tủa có hỗ trợ vi sóng

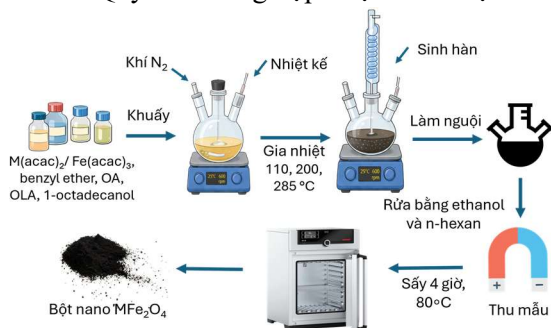


Hình 3.3. Sơ đồ minh họa quy trình tổng hợp hạt nano MFe_2O_4 ($M = Co, Mn$) bằng phương pháp đồng kết tủa có hỗ trợ vi sóng.

Hóa chất tương tự **mục 3.1.1** và có bổ sung chiết từ xơ dừa. Quy trình chế tạo được mô tả trong **Hình 3.3**. Các mẫu thu được được ký hiệu là **CF3**, **MF3**.

3.1.3. Tổng hợp hệ hạt nano tổ hợp MFe_2O_4 -Ag bằng phương pháp phân hủy nhiệt

Hóa chất: $Co(acac)_2$, $Fe(acac)_3$, benzyl ether, OA, OLA, 1-octadecanol, n-hexan. Quy trình tổng hợp được minh họa trong **Hình 3.4**.



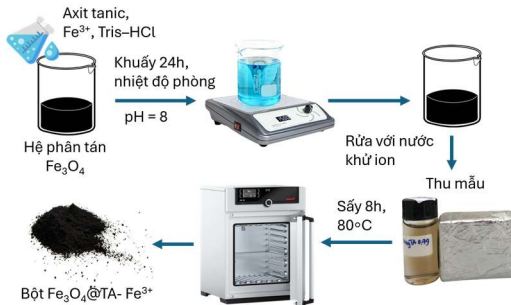
Hình 3.4. Sơ đồ minh họa quy trình tổng hợp hạt nano MFe_2O_4 ($M = Co, Fe$) bằng phương pháp phân hủy nhiệt.

Bảng 3.2. Ký hiệu mẫu và các thông số tổng hợp của vật liệu nano tổ hợp MFe_2O_4 và MFe_2O_4 -Ag ($M = Co, Fe$) với tỷ lệ khối lượng ferit/Ag khác nhau.

Mẫu	Ký hiệu	Tỷ lệ khối lượng ($\text{MFe}_2\text{O}_4:\text{Ag}$)	Khối lượng của MFe_2O_4 (mg)	Số mol của AgNO_3 (mmol)
CoFe_2O_4	Co1	1:0	125	-
$\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Ag}$	CoA1	1:0,5	150	0,695
$\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Ag}$	CoA2	1:1	125	1,159
$\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Ag}$	CoA3	1:2	125	2,320
Fe_3O_4	Fe1	1:0	120	-
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$	FeA1	1:0,5	160	0,742
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$	FeA2	1:1	120	1,112
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$	FeA3	1:2	120	2,225

3.1.4. Tổng hợp hệ hạt nano tổ hợp $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TA-Fe}^{3+}$ bằng phương pháp đồng kết tủa

Hóa chất: tương tự mục 3.1.1 và axit tanic. Fe_3O_4 thu được được ký hiệu **FeTA0**. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TA-Fe}^{3+}$ được chế tạo theo quy trình **hình 3.5**.



Hình 3.5. Sơ đồ minh họa quy trình tổng hợp hạt nano $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TA-Fe}^{3+}$.

Bảng 3.3. Hệ mẫu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TA-Fe}^{3+}$ và tỷ lệ tiền chất tương ứng.

Mẫu	Fe_3O_4 (mg)	Axit tanic (40 mg/mL)	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10 mg/mL)	Tris-HCl 0,01M
FeTA1	80 mg	2 ml	0,5 ml	-
FeTA2	80 mg	2 ml	1 ml	50 ml
FeTA3	80 mg	2 ml	2 ml	50 ml

3.2. Các phương pháp đặc trưng vật liệu

Các kỹ thuật đặc trưng được triển khai, bao gồm cấu trúc (XRD, Raman, FTIR), hình thái (SEM, TEM, HRTEM, EDX), tính chất quang (UV–Vis–NIR, PL), tính chất từ (VSM), tính chất keo (DLS), phân tích nhiệt vi sai và phân tích nhiệt trọng lượng. Đồng thời, các thí nghiệm khảo sát hiệu ứng sinh nhiệt dưới các kích thích từ, quang và kết hợp đã được thiết lập, cho phép đánh giá định lượng thông qua tham số SAR.

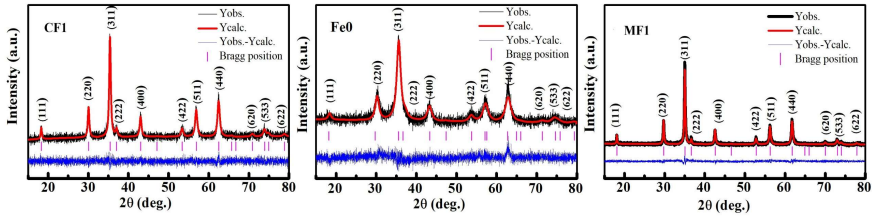
CHƯƠNG 4: CẤU TRÚC, TÍNH CHẤT QUANG–TỪ CỦA NANO

FERIT SPINEL MFe_2O_4 ($M = Co, Fe, Mn$)

4.1. Cấu trúc tinh thể và tính chất vật lý của nano ferit spinel MFe_2O_4 ($M = Co, Fe, Mn$) chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa

4.1.1. Ảnh hưởng của pH và nhiệt độ phản ứng đến cấu trúc, hình thái và kích thước hạt của nano ferit MFe_2O_4 ($M = Co, Fe, Mn$)

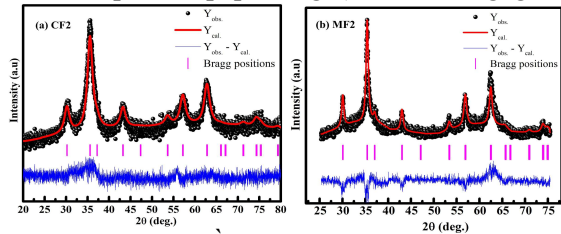
4.1.1.1. Phân tích nhiễu xạ tia X và các tham số cấu trúc



Hình 4.1. Giản đồ XRD và kết quả tinh chỉnh Rietveld của các mẫu CF1, Fe0 và MF1 (Hệ 1).

Giản đồ XRD (**Hình 4.1**) của các mẫu thuộc Hệ 1 cho thấy các đỉnh nhiễu xạ phù hợp tốt với dữ liệu chuẩn JCPDS của $CoFe_2O_4$, Fe_3O_4 và $MnFe_2O_4$, đặc trưng cho cấu trúc spinel lập phương (nhóm không gian $Fd\bar{3}m$).

Đối với Hệ 1, kích thước tinh thể và ứng suất vi mô thay đổi đáng kể theo pH. Khi pH tăng, độ quá bão hòa tăng, thúc đẩy tạo mầm và làm giảm



Hình 4.2. Giản đồ XRD và kết quả tinh chỉnh Rietveld của (a) CF2 và (b) MF2 (Hệ 2).

kích thước tinh thể. Mức độ ảnh hưởng phụ thuộc vào bản chất cation M^{2+} thông qua độ tan hydroxide và CFSE, trong đó Mn^{2+} cho kích thước lớn nhất, Co^{2+} trung gian và Fe_3O_4 nhỏ nhất do mật độ mầm cao và khả năng hạn chế kết tụ tốt hơn (**Bảng 4.6**).

Bảng 4.6. Kích thước tinh thể (D), ứng suất mạng tinh thể (ε) xác định từ mô hình UDM và kích thước hạt (d) xác định từ ảnh FESEM của các mẫu trong hai hệ.

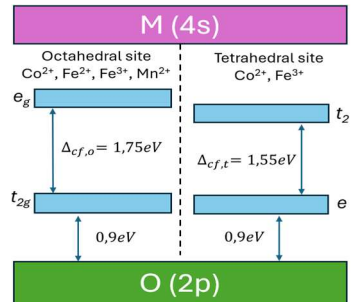
Hệ mẫu	Mẫu	D (nm)	ε (10^{-3})	d (nm)
Hệ 1	CF1	14,00	1,48	14,65
	Fe0	9,21	0,33	9,02
	MF1	29,47	0,76	34,26
Hệ 2	CF2	7,23	2,27	7,5
	MF2	29,10	0,17	32,5

Đối với Hệ 2, kết quả cho thấy nhiệt độ cao thúc đẩy khuếch tán, tái kết tinh và tăng trưởng tinh thể, đồng thời làm giảm ứng suất mạng.

4.1.2. Ảnh hưởng của pH và nhiệt độ phản ứng đến tính chất quang của nano ferit MFe_2O_4 ($M = Co, Fe, Mn$)

4.1.2.1. Các đặc trưng quang học và giản đồ các mức năng lượng bán thực nghiệm của các mẫu CF1, Fe0 và MF1

Kết hợp dữ liệu UV–Vis–NIR, PL, và các nghiên cứu lý thuyết của các tác giả khác [12,83,84], giản đồ các mức năng lượng bán thực nghiệm của Hệ 1 được đề xuất trong **Hình 4.11**. Vùng cấm quang học ($\sim 2,6$ eV) được cho là chuyển dời giữa các mức $O(2p)$ và các trạng thái e_g tại vị trí bát diện, trong khi các đặc trưng hấp thụ ở năng lượng thấp hơn ($\sim 1,7$ – $1,8$ eV) có thể liên quan đến tách trường tinh thể.



Hình 4.11. Giản đồ các mức năng lượng bán thực nghiệm của các hạt nano CF1, Fe0 và MF1 (Hệ 1).

Các kết quả tính toán (**Hình 4.12b–d**) cho thấy mẫu Fe0 có tỷ số

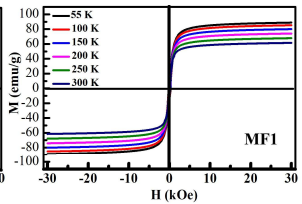
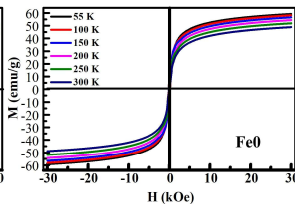
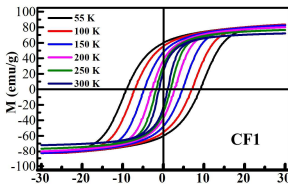
$Q_{abs}/Q_{ext} \approx 1$, chứng tỏ hấp thụ chiếm ưu thế và do đó có khả năng tạo ra hiệu suất chuyển đổi quang–nhiệt cao.

4.1.2.2. Các đặc trưng quang học và giản đồ các mức năng lượng bán thực nghiệm của các mẫu CF2, và MF2

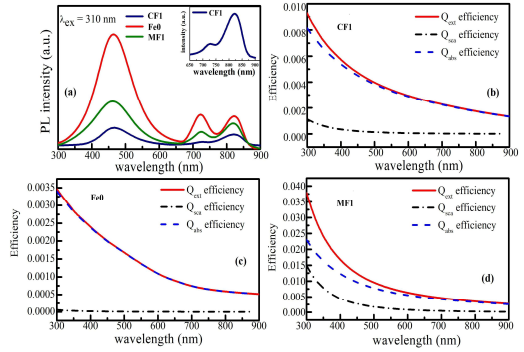
Để đánh giá khả năng ứng dụng quang xúc tác, vị trí dải năng lượng được ước tính theo phương pháp Mulliken [149] tức là xây dựng giản đồ vùng năng lượng mới trong hệ quy chiếu Điện cực Hydro Chuẩn (NHE). **Hình 4.14**, cho thấy sự kết hợp giữa vùng cấm, trạng thái dưới vùng cấm và vị trí dải năng lượng thuận lợi đã tạo điều kiện cho quá trình hấp thụ ánh sáng và vận chuyển điện tích hiệu quả.

4.1.3. Ảnh hưởng của pH và nhiệt độ phản ứng đến tính chất từ của nano ferit MFe_2O_4 ($M = Co, Fe, Mn$)

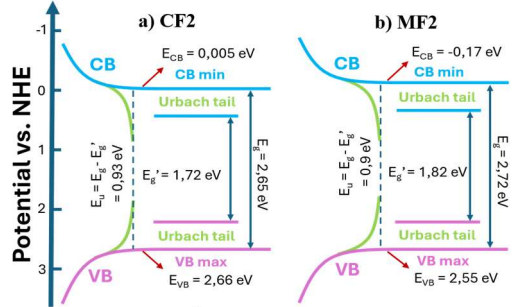
4.1.3.1. Các đặc trưng từ tính của các mẫu CF1, Fe0 và MF1



Hình 4.15. Đường cong từ trễ được đo ở các nhiệt độ khác nhau CF1, Fe0 và MF1 (Hệ 1).



Hình 4.12. (a) Phổ PL và (b-d) hệ số Mie của các mẫu CF1, Fe0 và MF1 (Hệ 1).

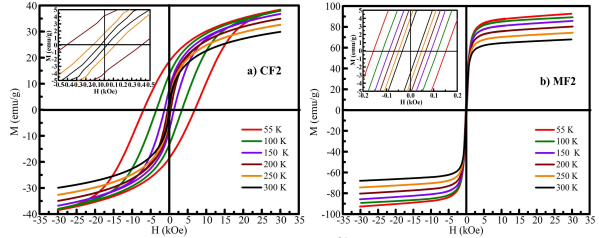


Hình 4.14. Sơ đồ các mức năng lượng bán thực nghiệm theo hệ quy chiếu Điện cực Hydro Chuẩn (NHE) của các mẫu CF2 và MF2 (Hệ 2).

Hình 1.15 cho thấy CF1 và MF1 có M_s cao hơn Fe0 do sự phân bố cation trong cấu trúc spinel, trong khi Fe0 chịu ảnh hưởng mạnh của hiệu ứng kích thước nano và rối loạn spin bề mặt [27,40,181,182]. Sự biến thiên H_c phù hợp với định luật Kneller, còn các giá trị R_{sq} thấp phản ánh ảnh hưởng của spin bề mặt, lớp spin không trật tự và tương tác lưỡng cực giữa các hạt. Kích thước từ tính của CF1 và MF1 nhỏ hơn kích thước hình học, trong khi Fe0 có kích thước từ tính lớn hơn, cho thấy vai trò quan trọng của lớp spin bề mặt và tương tác lưỡng cực trong việc chi phối tính chất từ của các hạt nano ferit.

4.1.3.2. Các đặc trưng từ tính của các mẫu CF2 và MF2

Hình 4.17 cho thấy MF2 gần đạt trạng thái bão hòa từ, trong khi CF2 chưa bão hòa hoàn toàn do ảnh



hưởng của rối loạn spin bề mặt ở kích thước nhỏ. Các giá trị H_c và M_r giảm theo nhiệt độ và tuân theo định luật Kneller, phản ánh vai trò của dao động nhiệt trong quá trình đảo chiều từ hóa. Mặc dù có K_1 tương đương tại 55 K, CF2 thể hiện H_c và M_r lớn hơn đáng kể nhờ dị hướng từ mạnh của Co^{2+} và kích thước nằm gần vùng đơn miền, trong khi MF2 có xu hướng từ mềm hơn do ảnh hưởng của dao động nhiệt. Sự phụ thuộc của $M_s(T)$, $K_1(T)$ và mối quan hệ K_1-M_s cho thấy CF2 chủ yếu chịu chi phối bởi dị hướng tinh thể lập phương, trong khi MF2 chịu ảnh hưởng mạnh hơn của dị hướng bề mặt và rối loạn cấu trúc. Nhìn chung, hành vi từ của hai mẫu được quyết định bởi sự cạnh tranh giữa dị hướng tinh thể, hiệu ứng bề mặt và kích thước hạt.

Hình 4.17. Đường cong từ trễ được đo ở các nhiệt độ khác nhau CF2 và MF2 (Hệ 2).

4.2. Cấu trúc tinh thể và tính chất vật lý của nano ferit spinel MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}$) tổng hợp xanh bằng phương pháp đồng kết tủa có hỗ trợ vi sóng

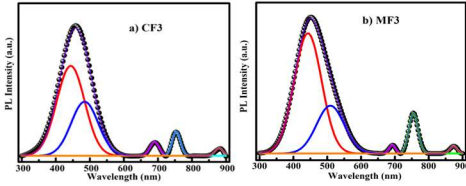
4.2.1. Cấu trúc, hình thái và kích thước hạt

Phân bố cation được xác định từ tinh chỉnh Rietveld với các ràng buộc đối xứng $Fd\bar{3}m$. Kết quả cho thấy cả hai hệ đều có cấu trúc spinel hỗn hợp với

sự phân bố đồng thời của M^{2+} và Fe^{3+} trên các vị trí tứ diện (A) và bát diện (B), gần với giá trị $x = 0,62$ của mẫu MF2 của hệ 2. Các giá trị độ nghịch đảo thu được phù hợp với các nghiên cứu trước [178].

4.2.3. Các đặc trưng quang học và giản đồ mức năng lượng bán thực nghiệm

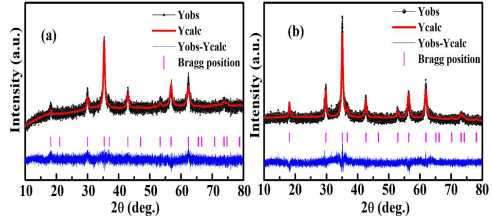
Phổ PL (Hình 4.29) cho thấy cơ chế tái hợp điện tử-lỗ trống chịu chi phối mạnh bởi trạng thái khuyết tật.



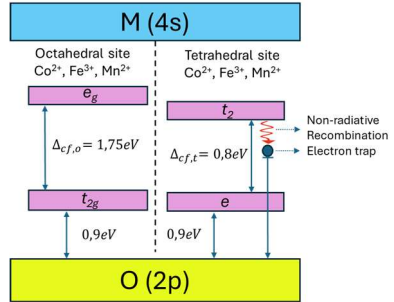
Hình 4.29. Phổ PL và kết quả phân tích phổ của các mẫu CF3 và MF3 (Hệ 3).

Từ các kết quả UV-Vis-NIR, Urbach và PL, giản đồ vùng năng lượng (Hình 4.30) cho thấy các chuyển dời chủ yếu giữa $O(2p)$ và trạng thái $3d$ của kim loại, với sự tham gia đáng kể của các mức trung gian do khuyết tật, khác biệt với các mẫu cùng thành phần của Hệ 1. Độ tách trường tinh thể hiệu dụng ($\sim 0,8$ eV) phản ánh sự biến đổi môi trường phối trí trong điều kiện tổng hợp vi sóng.

4.2.4. Các đặc trưng từ tính và mô hình siêu thuận từ tương tác



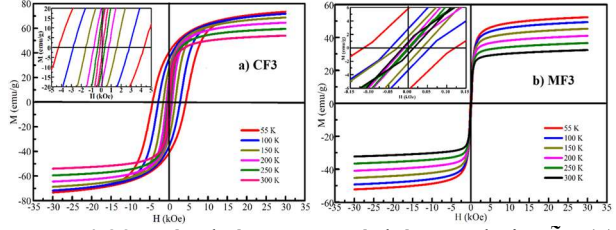
Hình 4.23. Giản đồ XRD và tinh chỉnh Rietveld cho (a) CF3 và (b) MF3 (Hệ 3).



Hình 4.30. Giản đồ các mức năng lượng của MFe_2O_4 ($M = Co, Mn$) được xây dựng từ phổ hấp thụ UV-Vis-NIR và PL.

4.2.4.1. Các đặc trưng từ tính

Mặc dù có độ nghịch đảo cation tương đương, CF3 và MF3 biểu hiện tính chất từ khác biệt rõ rệt. CF3 có M_s , K_1 , M_r và H_c cao hơn nhờ tương tác siêu



Hình 4.32. Các đường cong từ hóa của hai mẫu (a) CF3 và (b) MF3 (Hệ 3) ở các nhiệt độ khác nhau. Hình phụ cho quan sát chi tiết ở vùng từ trường thấp.

trao đổi A–B hiệu quả và tương tác spin–quỹ đạo mạnh của Co^{2+} , trong khi MF3 chịu ảnh hưởng lớn hơn của rối loạn spin bề mặt và tương tác lưỡng cực [33,184]. Sự phụ thuộc nhiệt độ của M_s tuân theo định luật Bloch, còn H_c của CF3 phù hợp với mô hình Kneller, đặc trưng cho hệ gần đơn miền. Ngược lại, MF3 cho thấy dấu hiệu của trạng thái SSG do tương tác liên hạt mạnh.

4.2.4.2. Siêu thuận từ tương tác trong mẫu MnFe_2O_4

Kết quả từ hóa chuẩn hóa cho thấy MnFe_2O_4 không phải là hệ siêu thuận từ lý tưởng mà là hệ siêu thuận từ tương tác. Phân tích theo mô hình Langevin hiệu chỉnh xác nhận sự tồn tại của tương tác lưỡng cực yếu–trung bình giữa các hạt, phù hợp với các kết quả từ trễ và ZFC/FC [52].

Chương này đã làm rõ mối quan hệ giữa điều kiện tổng hợp – cấu trúc tinh thể – phân bố cation – vi cấu trúc – tính chất từ và quang của các hệ nano ferit MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$), qua đó thiết lập cơ sở vật lý cho việc lựa chọn vật liệu nền nhằm tăng cường công suất tỏa nhiệt trong chương tiếp theo.

CHƯƠNG 5: HIỆU ỨNG CHUYỂN ĐỔI TỪ–NHIỆT VÀ QUANG–NHIỆT TRONG CÁC HỆ NANO TỔ HỢP FERIT SPINEL

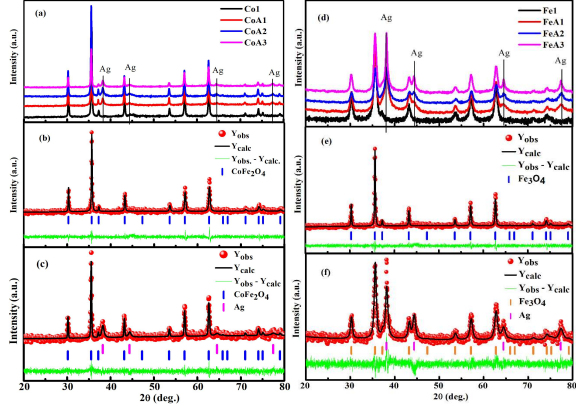
5.1. Hệ nano tổ hợp MFe_2O_4 –Ag ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$)

5.1.1. Cấu trúc tinh thể, hình thái và đặc trưng vùng tiếp giáp

Giản đồ XRD (**Hình 5.1**) cho thấy các mẫu MFe_2O_4 kết tinh theo cấu

trúc spinel lập phương ($Fd\bar{3}m$) với độ tinh khiết pha cao. Khi tổ hợp với Ag, các đỉnh đặc trưng của Ag (cấu trúc lập phương tâm mặt, fcc, $Fm\bar{3}m$) xuất hiện rõ rệt trong khi vị trí các đỉnh ferit hầu như không thay đổi, chứng tỏ Ag tồn tại dưới dạng pha kim loại riêng biệt thay vì thay thế vào mạng tinh thể.

Các kết quả cấu trúc và quang phổ cho thấy hai cơ chế tương tác vùng tiếp giáp khác biệt: (i) trong $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Ag}$, hiệu ứng plasmon chủ yếu gây tăng cường trường điện từ cục bộ; (ii) trong $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$, tương tác plasmon–mạng và chuyển dịch điện tích chi phối, làm biến đổi đáng kể dao động mạng và môi trường liên kết.



Hình 5.1. (a,d) Giản đồ XRD của các mẫu MFe_2O_4 và $\text{MFe}_2\text{O}_4\text{-Ag}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}$); (b,e) tinh chỉnh Rietveld của MFe_2O_4 ; (c,f) tinh chỉnh Rietveld của $\text{MFe}_2\text{O}_4\text{-Ag}$ với hàm lượng Ag cao nhất.

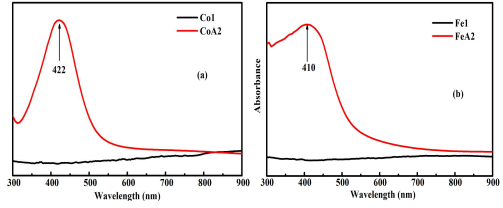
Sự khác biệt này đặt nền tảng cho các đặc trưng chuyển đổi năng lượng khác nhau sẽ được phân tích trong các phần tiếp theo.

Các kết quả FESEM, TEM và EDX cho thấy cấu trúc nội tại của ferit được bảo toàn, trong khi Ag phân bố chủ yếu trên bề mặt. Sự phân tách không gian này có ý nghĩa then chốt: lõi ferit chi phối tính chất từ và dị hướng, trong khi Ag đóng vai trò trung tâm plasmon và hình thành vùng tiếp giáp. Nhờ đó, hai cơ chế từ và quang có thể được điều khiển tương đối độc lập, tạo nền tảng cấu trúc cho các hiệu ứng nhiệt–từ và quang–nhiệt ở các phần tiếp theo.

5.1.2. Đặc trưng plasmon và ảnh hưởng của Ag đến tính chất từ

Các mẫu $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Ag}$ và $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ đều xuất hiện đỉnh LSPR đặc trưng của Ag (**Hình 5.6**), trong đó vị trí cộng hưởng phụ thuộc vào môi trường điện từ của ma trận ferit [201]. Sự có mặt của Ag làm giảm M_s ở cả

hai hệ, nhưng làm tăng H_c mạnh trong $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Ag}$ và chỉ tăng nhẹ trong $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ do cơ chế tương tác vùng tiếp giáp khác nhau [202–204]. Kết quả cho thấy ma trận ferit đóng vai trò quan trọng trong việc điều biến đồng thời đáp ứng plasmon và tính chất từ của vật liệu tổ hợp.



Hình 5.6. Phổ hấp thụ UV–Vis–NIR của ferit (Co1, Fe1) và các mẫu tổ hợp có Ag (CoA2, FeA2) trong vùng 300–900 nm.

5.1.3. Phân tích hiệu ứng chuyển đổi từ–nhiệt dựa trên tỷ số H/H_c và động học hồi phục

Hiệu ứng từ–nhiệt của các hệ $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Ag}$ và $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ được phân tích trên cơ sở tỷ số H/H_c và điều kiện động học $\omega\tau_{\text{eff}}$. Kết quả cho thấy $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Ag}$ có dị hướng từ lớn và thời gian hồi phục dài, dẫn đến trạng thái $H \ll H_c$ và $\omega\tau_{\text{eff}} \gg 1$, làm giảm khả năng đảo từ và hiệu suất sinh nhiệt. Ngược lại, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ có thời gian hồi phục Néel ngắn hơn và thỏa mãn điều kiện $H \geq H_c$, $\omega\tau_{\text{eff}} \ll 1$, cho phép mô-men từ đáp ứng hiệu quả hơn với từ trường xoay chiều, từ đó cho giá trị SAR cao hơn [103,105,205,206]. Như vậy, hiệu suất từ–nhiệt được quyết định bởi sự tương thích giữa động học hồi phục của mô-men từ và điều kiện kích thích, thay vì chỉ phụ thuộc vào độ dị hướng từ.

5.1.4. Phân tích hiệu ứng chuyển đổi quang–nhiệt trên cơ sở hấp thụ plasmon, kích thước và cấu trúc điện tử

5.1.4.1. Hấp thụ quang học và phân tích theo lý thuyết Mie

Phân tích Mie cho thấy đáp ứng quang học của các mẫu phụ thuộc đồng thời vào kích thước hạt và hiệu ứng plasmon của Ag. Việc tổ hợp với Ag làm tăng đáng kể hiệu suất tắt dần quang học, tuy nhiên mức độ tăng cường khác nhau giữa hai hệ do sự khác biệt về kích thước và môi trường điện tử của nền ferit. Kết quả cho thấy hiệu ứng quang–nhiệt không chỉ phụ thuộc vào sự hiện diện của plasmon mà còn chịu ảnh hưởng mạnh bởi kích

thước hạt.

5.1.4.2. *Gia nhiệt quang–nhiệt dưới chiếu xạ laser ($\lambda = 532 \text{ nm}$)*

Tất cả các mẫu đều thể hiện khả năng chuyển đổi quang–nhiệt dưới chiếu xạ laser 532 nm, trong đó $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{–Ag}$ cho hiệu suất sinh nhiệt cao hơn $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{–Ag}$. Mặc dù Ag cung cấp thêm kênh hấp thụ plasmon, kết quả cho thấy hiệu quả quang–nhiệt không chỉ phụ thuộc vào cường độ hấp thụ mà còn vào khả năng tiêu tán năng lượng thông qua các quá trình phi phát xạ tại vùng tiếp giáp ferit–Ag [6,120,155,207,208].

5.1.4.3. *Hiệu suất chuyển đổi quang–nhiệt và các yếu tố phổ học liên quan*

Kết quả xác định hiệu suất chuyển đổi quang–nhiệt cho thấy Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{–Ag}$ luôn có η cao hơn các mẫu trên nền CoFe_2O_4 (bảng 5.2). Sự khác biệt này được giải thích bởi cơ chế hấp thụ điện tử đặc trưng của Fe_3O_4 , bao gồm chuyển điện tích $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ và $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, cùng với khả năng tiêu tán năng lượng phi phát xạ hiệu quả hơn. Ngược lại, trong hệ $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{–Ag}$, hiệu ứng plasmon bị hạn chế bởi hấp thụ lệch cộng hưởng và đóng góp tán xạ lớn hơn. Nhìn chung, hiệu suất quang–nhiệt của các hệ $\text{MFe}_2\text{O}_4\text{–Ag}$ được quyết định bởi sự kết hợp giữa hấp thụ plasmon, hiệu ứng kích thước và cấu trúc điện tử của nền ferit [153,189,209–211].

Bảng 5.2 Hiệu suất chuyển đổi quang–nhiệt (η) của các mẫu Co1, CoA2, Fe1 và FeA2, được tính toán từ các đường làm nguội sau khi tắt chiếu xạ laser (532 nm; $0,3 \text{ W/cm}^2$).

Mẫu	τ (s)	Q_0 (mW)	ΔT_{max} (°C)	A_λ	I (mW)	η (%)
Co1	259,36		6,48	0,36		4,61
CoA2	158,22	3,32	7,24	0,35	300	10,31
Fe1	134,89		9,98	0,99		8,14
FeA2	147,99		10,85	0,26		21,51

5.1.5. *Hiệu ứng gia nhiệt trong điều kiện kích thích từ, quang đơn lẻ và kết hợp*

Dưới kích thích đồng thời từ trường và laser, các mẫu Co1, CoA2 và Fe1 cho hệ số hiệu suất liên hợp $\eta_c < 1$, trong khi FeA2 có $\eta_c \approx 1$. Kết quả cho thấy hiệu ứng gia nhiệt kép không phải là tổng

tuyến tính của hai cơ chế riêng lẻ mà phụ thuộc vào sự điều biến động học hồi phục từ thông qua tham số $\omega\tau_{\text{eff}}$ (Hình 5.14). Trong đó, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ đạt trạng thái gần tối ưu hơn $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Ag}$, cho phép duy trì hiệu quả sinh nhiệt dưới kích thích kết hợp [212,213].

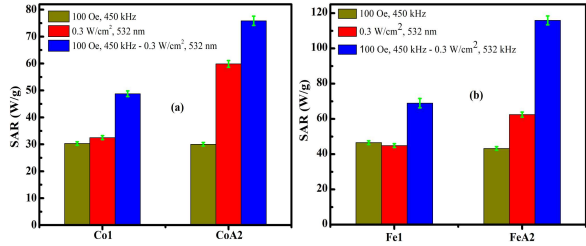
5.2. Hệ nano tổ hợp $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TA-Fe}^{3+}$

5.2.1. Cấu trúc lõi-vỏ và tương tác phối trí Fe^{3+} -polyphenol

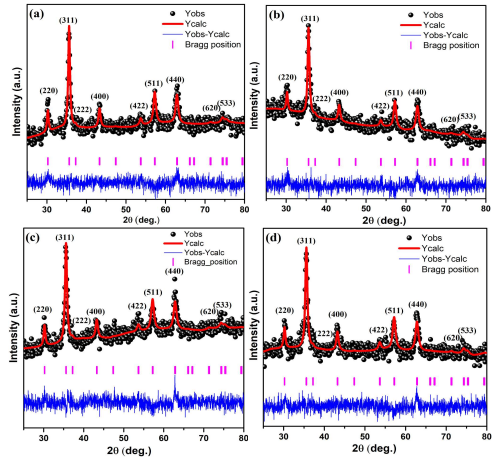
Kết quả TGA-DTA cho thấy Fe_3O_4 có độ ổn định nhiệt cao, trong khi các mẫu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TA-Fe}^{3+}$ xuất hiện các giai đoạn phân hủy đặc trưng của lớp phủ hữu cơ. Sự thay đổi hành vi nhiệt theo hàm lượng Fe^{3+} xác nhận sự hình thành mạng phối trí TA-Fe^{3+} và cho thấy lớp phủ tồn tại dưới dạng cấu trúc lai hữu cơ-vô cơ phụ thuộc vào cường độ phối trí Fe^{3+} -polyphenol [214–216].

5.2.2. Cấu trúc tinh thể và biến dạng mạng

Kết quả XRD và tinh chỉnh Rietveld cho thấy tất cả các mẫu đều kết tinh theo cấu



Hình 5.14. Các giá trị SAR của các dung dịch Co1, CoA2, Fe1 và FeA2 dưới các chế độ kích thích từ, quang và kết hợp.



Hình 5.16. Giản đồ XRD và tinh chỉnh Rietveld của các mẫu: (a) FeTA0, (b) FeTA1, (c) FeTA2 và (d) FeTA3.

trúc spinel lập phương với độ tinh khiết pha cao (**Hình 5.16**). Việc phủ TA- Fe^{3+} không làm thay đổi pha hay kích thước tinh thể nhưng làm tăng biến dạng vi mô của mạng tinh thể. Kết quả này cho thấy lớp TA- Fe^{3+} chủ yếu tồn tại ở bề mặt và tạo ứng suất cục bộ tại vùng tiếp giáp mà không ảnh hưởng đến cấu trúc lõi Fe_3O_4 .

5.2.3. Hình thái và cấu trúc lõi-vỏ

Ảnh TEM và HR-TEM cho thấy các hạt có kích thước khoảng 14–16 nm, phù hợp với kết quả XRD. Quan sát trực tiếp xác nhận sự tồn tại của lớp vỏ TA- Fe^{3+} vô định hình dày khoảng 1–2 nm bao quanh lõi Fe_3O_4 kết tinh tốt. Kết quả này khẳng định cấu trúc lõi-vỏ của hệ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TA-Fe}^{3+}$ và sự hình thành vùng tiếp giáp hữu cơ-vô cơ đóng vai trò quan trọng trong việc điều biến các tính chất chức năng của vật liệu.

5.2.4. Đặc trưng quang phổ và tương tác phối trí Fe^{3+} -polyphenol tại vùng tiếp giáp

FTIR và Raman xác nhận sự hình thành lớp phủ TA- Fe^{3+} trên bề mặt Fe_3O_4 thông qua các biến đổi đặc trưng của nhóm polyphenol và sự xuất hiện các dao động liên quan đến liên kết Fe-O-C. Đồng thời, các kết quả cho thấy sự hình thành vùng tiếp giáp có tương tác hóa học mạnh và biến dạng cấu trúc cục bộ, phù hợp với phân tích XRD.

5.2.5. Tính chất từ và vai trò của vùng tiếp giáp

Sau khi phủ TA- Fe^{3+} , từ độ bão hòa giảm do hiệu ứng pha loãng từ và rối loạn spin bề mặt. Một số mẫu xuất hiện bất đối xứng vòng trễ và trường hiệu dịch, cho thấy sự hình thành tương tác trao đổi giữa lõi Fe_3O_4 và lớp spin mất trật tự tại vùng tiếp giáp. Kết quả chứng minh lớp TA- Fe^{3+} không chỉ là lớp phủ bảo vệ mà còn đóng vai trò điều biến các tính chất từ của hệ thông qua tương tác giao diện.

5.2.6. Tính chất keo và ổn định bề mặt

Lớp phủ TA- Fe^{3+} làm giảm mạnh kích thước thủy động và tăng độ âm của thế zeta, chứng tỏ khả năng cải thiện đáng kể độ ổn định phân tán của hệ Fe_3O_4 . Điều này được giải thích bởi cơ chế ổn định điện-không gian, trong

đó lớp phối trí TA-Fe³⁺ đóng vai trò giao diện chức năng kiểm soát tương tác liên hạt và hạn chế kết tụ.

5.2.7. Hiệu ứng gia nhiệt quang–nhiệt và tối ưu hóa SAR

5.2.7.1. Gia nhiệt quang–nhiệt và lựa chọn hệ đại diện

Lớp phủ TA-Fe³⁺ làm tăng đáng kể khả năng gia nhiệt quang–nhiệt của Fe₃O₄ dưới chiếu xạ laser NIR. Hiệu suất tăng theo hàm lượng lớp phủ và đạt cực đại ở mẫu FeTA2, sau đó giảm khi lớp vỏ quá dày. Kết quả cho thấy hiệu ứng quang–nhiệt được chi phối bởi cấu trúc điện tử của lớp phối trí, khả năng truyền năng lượng qua lớp vỏ và trạng thái phân tán keo. Do đạt hiệu suất cao nhất, FeTA2 được lựa chọn làm mẫu đại diện cho các nghiên cứu tiếp theo.

5.2.7.2. Phụ thuộc của SAR vào nồng độ và công suất kích thích

Đối với mẫu FeTA2, SAR tăng theo công suất laser nhưng phụ thuộc không đơn điệu vào nồng độ. Giá trị cực đại đạt tại 1,0 mg/mL, trong khi ở nồng độ cao hơn, hiệu ứng tán xạ và tương tác liên hạt làm giảm hiệu suất sinh nhiệt riêng. Kết quả cho thấy cần tối ưu đồng thời nồng độ vật liệu và điều kiện kích thích để đạt hiệu quả quang–nhiệt cao nhất.

5.2.7.3. Phân tích đặc trưng hấp thụ quang học trên toàn dải bước sóng

Phổ UV–Vis–NIR cho thấy lớp phủ TA-Fe³⁺ không làm thay đổi đáng kể đặc trưng hấp thụ của lõi Fe₃O₄. Tuy nhiên, phân tích theo lý thuyết Mie cho thấy cơ chế suy giảm quang học chuyển từ tán xạ sang hấp thụ chiếm ưu thế. Sự thay đổi này thúc đẩy quá trình tiêu tán phi phát xạ và là nguyên nhân chính dẫn đến sự tăng cường hiệu ứng quang–nhiệt của hệ Fe₃O₄@TA-Fe³⁺.

5.2.7.4. Hiệu suất chuyển đổi quang–nhiệt và giới hạn thực nghiệm

Các chu kỳ gia nhiệt–làm nguội lặp lại (**Hình 5.27**) cho thấy nhiệt độ cực đại gần như không thay đổi, chứng tỏ mẫu FeTA2 có độ bền quang–nhiệt cao. Hiệu suất chuyển đổi quang–nhiệt η xác định từ các đường cong gia nhiệt–làm nguội nằm trong khoảng 19,7–30,6%, với giá trị trung bình khoảng 25%. Kết quả này cao hơn nhiều lớp phủ trợ thông thường nhưng thấp hơn một số hệ polyphenol thuần. Cần lưu ý rằng η phụ thuộc đáng kể

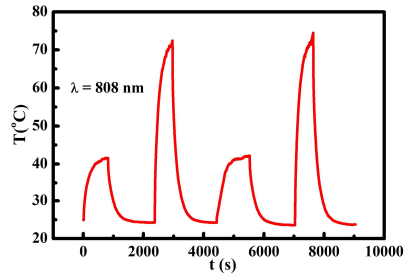
vào độ hấp thụ quang học và điều kiện đo, do đó cần được đánh giá kết hợp với ΔT và SAR_{pho} . Nhìn chung, hệ $Fe_3O_4@TA-Fe^{3+}$ thể hiện khả năng chuyển đổi quang-nhiệt ổn định và hiệu quả dưới kích thích NIR.

5.2.8. Hiệu ứng gia nhiệt từ và động học hồi phục

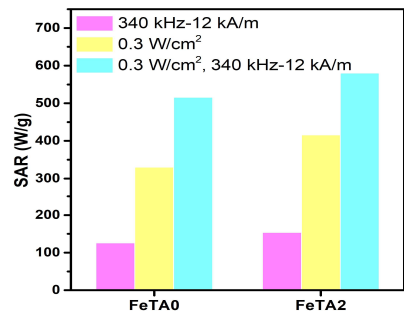
Dưới từ trường xoay chiều ($H = 12 \text{ kA/m}$; $f = 340 \text{ kHz}$), giá trị SAR_{mag} tăng từ 125,8 W/g đối với FeTA0 lên 154,2 W/g đối với FeTA2. Sự gia tăng này cho thấy lớp phủ $TA-Fe^{3+}$ góp phần cải thiện hiệu suất từ-nhiệt của hệ. Đối với các hạt Fe_3O_4 kích thước $\sim 14 \text{ nm}$, cơ chế hồi phục Néel chiếm ưu thế. Lớp phủ trí $TA-Fe^{3+}$ tạo ra vùng spin mất trật tự tại bề mặt và làm giảm tương tác liên hạt, từ đó điều chỉnh động học hồi phục theo hướng thuận lợi cho quá trình tiêu tán năng lượng từ trường. Kết quả cho thấy hiệu suất từ-nhiệt của hệ không chỉ phụ thuộc vào từ độ bão hòa mà còn chịu chi phối mạnh bởi các hiệu ứng giao diện.

5.2.9. Đặc trưng gia nhiệt dưới kích thích từ, quang đơn lẻ và kết hợp

Các kết quả tính toán cho thấy FeTA2 đạt giá trị SAR_{pho} , SAR_{mag} và SAR_{com} cao hơn mẫu Fe_3O_4 ban đầu. Đặc biệt, dưới kích thích đồng thời, SAR_{com} đạt 579,6 W/g, phản ánh sự tăng cường hiệu quả chuyển đổi năng lượng của hệ sau khi phủ $TA-Fe^{3+}$ (Hình 5.33).



Hình 5.27. Độ ổn định quang nhiệt của các hạt nano FeTA2 được đánh giá thông qua các chu kỳ bật/tắt lặp lại của chiếu xạ laser ($\lambda = 808 \text{ nm}$) trong 9000s với các mức công suất lần lượt là 0,3 và $1,0 \text{ W/cm}^2$.



Hình 5.33. Biểu đồ so sánh các giá trị SAR của mẫu FeTA0 và FeTA2 ($1,5 \text{ mg/mL}$) dưới các chế độ kích thích khác nhau.

Hiệu ứng này được gán cho sự phối hợp giữa hai cơ chế sinh nhiệt: gia nhiệt quang làm thay đổi động học hồi phục từ, trong khi lớp TA-Fe³⁺ đồng thời tăng cường hấp thụ quang và điều chỉnh trạng thái spin bề mặt. Nhờ đó, hệ Fe₃O₄@TA-Fe³⁺ đạt hiệu suất gia nhiệt kết hợp cao trong điều kiện kích thích an toàn sinh học, cho thấy tiềm năng ứng dụng trong các hệ đốt nhiệt đa chế độ.

5.3. So sánh chuyển đổi năng lượng trong hai hệ nano tổ hợp MFe₂O₄-Ag và Fe₃O₄@TA-Fe³⁺

Hai hệ nano tổ hợp khảo sát trong luận án đại diện cho hai cơ chế chuyển đổi năng lượng khác nhau. Trong hệ MFe₂O₄-Ag, hiệu ứng quang-nhiệt chủ yếu bắt nguồn từ cộng hưởng plasmon của Ag, trong khi hiệu ứng từ-nhiệt phụ thuộc vào đặc trưng từ nội tại của ferit. Ngược lại, ở hệ Fe₃O₄@TA-Fe³⁺, lớp phủ TA-Fe³⁺ vừa tạo các trạng thái hấp thụ quang hiệu quả vừa điều chỉnh động học hồi phục và trạng thái spin bề mặt. Vì vậy, các kênh quang, nhiệt và từ liên kết chặt chẽ hơn, tạo hiệu ứng gia nhiệt kết hợp hiệu quả hơn. Kết quả cho thấy hiệu suất chuyển đổi năng lượng không chỉ phụ thuộc vào vật liệu thành phần mà còn được quyết định bởi bản chất vùng tiếp giáp và khả năng liên hợp các cơ chế chuyển đổi năng lượng tại giao diện.

5.3. So sánh chuyển đổi năng lượng trong hai hệ nano tổ hợp MFe₂O₄-Ag và Fe₃O₄@TA-Fe³⁺

Hệ MFe₂O₄-Ag tối ưu hóa chuyển đổi năng lượng thông qua các cơ chế vật lý riêng rẽ (plasmon và từ), thì hệ Fe₃O₄@TA-Fe³⁺ đạt hiệu quả cao nhờ sự liên hợp chặt chẽ giữa các quá trình quang, nhiệt và động học spin tại vùng tiếp giáp. Nói cách khác, một hệ dựa trên cộng hưởng điện tử, trong khi hệ còn lại dựa trên điều biến động học và hóa học bề mặt.

Chương này đã khảo sát và so sánh khả năng chuyển đổi năng lượng của hai hệ vật liệu tổ hợp nền ferit, gồm MFe₂O₄-Ag và Fe₃O₄@TA-Fe³⁺, qua đó làm rõ vai trò của bản chất vật liệu quang và vùng tiếp giáp đối với công suất tỏa nhiệt. Đối với hệ MFe₂O₄-Ag, sự hiện diện của Ag làm tăng

đáng kể công suất tỏa nhiệt dưới kích thích đồng thời từ–quang, trong đó hiệu ứng plasmon góp phần tăng cường hấp thụ quang; tuy nhiên, mức độ tăng cường phụ thuộc vào bản chất của ferit và đặc trưng của hệ tổ hợp.

A. KẾT LUẬN

Các kết quả chính như sau:

1. Làm rõ cơ sở cấu trúc và điều kiện chế tạo để lựa chọn vật liệu ferit nền.
2. Thiết lập mối liên hệ giữa cấu trúc, tính chất từ và tính chất quang của ferit nền.
3. Lựa chọn CoFe_2O_4 và Fe_3O_4 làm vật liệu nền cho các hệ tổ hợp.
4. Tăng cường đáp ứng nhiệt bằng hệ ferit–plasmon $\text{MFe}_2\text{O}_4\text{–Ag}$.
5. Phát triển hệ phi plasmonic $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TA-Fe}^{3+}$ và xác lập cơ chế tăng cường chuyển đổi quang–nhiệt.
6. Phát triển hệ phi plasmonic $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TA-Fe}^{3+}$ và xác lập cơ chế tăng cường chuyển đổi quang–nhiệt.

B. KIẾN NGHỊ VÀ HƯỚNG NGHIÊN CỨU TIẾP THEO

- Tiếp tục tối ưu hóa kích thước hạt, dị hướng từ và trạng thái phân tán nhằm đưa hệ về gần điều kiện động học tối ưu ($\omega\tau_{\text{eff}} \approx 1$), qua đó nâng cao hiệu suất từ–nhiệt.

- Mở rộng nghiên cứu các hệ lai giao diện mới (kim loại, polymer, vật liệu hai chiều), đồng thời làm rõ cơ chế chuyển điện tích và bản chất điện tử tại giao diện nhằm điều khiển cơ chế tiêu tán năng lượng và tăng cường hiệu ứng quang–nhiệt.

- Kết hợp thực nghiệm với mô phỏng lý thuyết (vi từ, Monte Carlo, DFT) để mô tả định lượng động học mô-men từ, tương tác giữa các hạt và quá trình chuyển đổi năng lượng, hướng tới thiết kế vật liệu dựa trên tham số vật lý thay vì chủ yếu thử–sai.

- Tiếp tục phát triển vật liệu có độ phân tán và ổn định trong nước, đáp ứng NIR-I, đồng thời duy trì hiệu quả gia nhiệt từ–nhiệt và quang–nhiệt; tiến tới đánh giá độ ổn định, độc tính, tính tương thích sinh học và hiệu quả gia nhiệt trong các mô hình *in vitro* và *in vivo*.

DANH MỤC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ CỦA LUẬN ÁN

1. Tran Dang Thanh, **Tran Thi Ngoc Nha**, Tran Thi Ha Giang, Pham Hong Nam, Dang Ngoc Toan, Dinh Thanh Khan, Do Hung Manh, Pham Thanh Phong, 2024, Structural, optical, magnetic properties and energy-band structure of MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$) nanoferrites prepared by co-precipitation technique, *RSC Adv.*, 14, 23645.
2. **Tran Thi Ngoc Nha**, Sankar Hari Prakash, Selvaraj Mohana Roopan, James Jebaseelan Samuel, Dang Ngoc Toan, Dinh Thanh Khan, Do Danh Bich, Tran Dang Thanh, Le Thi Tuyet Ngan, Do Hung Manh, Pham Thanh Phong, 2025, Microwave-assisted co-precipitation synthesis of MFe_2O_4 nanoferrites ($\text{M} = \text{Co}$ and Mn) using biogenic coir extract and their physical characterization, *RSC Adv.*, 15, 29571.
3. **Tran Thi Ngoc Nha**, Dang Ngoc Toan, Dinh Thanh Khan, Le Thi Tuyet Ngan, Le Viet Bau, Tran Dang Thanh, Do Hung Manh, Pham Thanh Phong, Nguyen Xuan Phuc, Structure-property relationships of CoFe_2O_4 and MnFe_2O_4 nanoferrites: Deep insights into optical and magnetic properties, *Ceram. Int.*, 2025, 51, 50091-50102.
4. Le Thi Hong Phong, **Tran Thi Ngoc Nha** (*co-first*), Pham Hong Nam, Do Hung Manh, Pham Thanh Phong, Nguyen Xuan Phuc, 2025, All-in-One Nanostructure Harnessing Magnetic–Photothermal Heating for Biomedical Therapy, *Ceram. Int.*, 51, 66037-66054.
5. **Tran Thi Ngoc Nha**, Dinh Thanh Khan, Dang Ngoc Toan, Tran Dang Thanh, Tran Hoai Linh, Pham Hong Nam, Do Hung Manh, Nguyen Xuan Phuc, Pham Thanh Phong, 2026, Comparative magnetothermal and photothermal behavior of $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{–Ag}$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{–Ag}$ ferrite–plasmonic nanocomposites, *Ceram. Int.*, 52, 31036-31051.
6. **Tran Thi Ngoc Nha**, Tran Thanh Dang and Pham Thanh Phong, 2026, Comment on the Halder–Wagner Approach to Size–Strain Separation, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.*, 17, 025013.

7. **Trần Thị Ngọc Nhã**, Phạm Hồng Nam, Đỗ Hùng Mạnh, Trần Đăng Thành, Phạm Thanh Phong, Xác định các thông số đàn hồi và kích thước tinh thể của nano MFe_2O_4 từ nhiễu xạ tia X và phổ FTIR, SPMS 2023.
8. **Tran Thi Ngoc Nha**, Dang Ngoc Toan, Pham Hong Nam, Do Hung Manh, Tran Dang Thanh, Dinh Thanh Khan, Pham Thanh Phong, Structural and optical properties of MFe_2O_4 (M= Co, Fe, Mn) nanoferrites prepared by co-precipitation technique, IWAMSN 2024.
9. **Trần Thị Ngọc Nhã**, Đặng Ngọc Toàn, Trần Đăng Thành, Đỗ Hùng Mạnh, Phạm Thanh Phong, Optical and Magnetic Properties of CoFe_2O_4 Nanoparticles Synthesized via Green Method, SPMS 2025.
10. Lê Thị Hồng Phong, Nguyễn Xuân Phúc, Phạm Hồng Nam, **Trần Thị Ngọc Nhã**, Đỗ Hùng Mạnh, Phạm Thanh Phong, Nghiên cứu chế tạo và tối ưu hiệu năng đốt nóng quang-từ của hệ hạt nano magnetit cho ứng dụng y sinh, SPMS 2025.