

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**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Hà Nội – 2026

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

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Ngành: Vật liệu điện tử

Mã số: 9 44 01 23

Xác nhận của Học viện
Khoa học và Công nghệ

Người hướng dẫn 1
(Ký, ghi rõ họ tên)

Người hướng dẫn 2
(Ký, ghi rõ họ tên)

PGS.TS. Phạm Thanh Phong PGS.TS. Đỗ Hùng Mạnh

Hà Nội - 2026

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan luận án: "**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**" là công trình nghiên cứu của chính mình dưới sự hướng dẫn khoa học của tập thể hướng dẫn. Luận án sử dụng thông tin trích dẫn từ nhiều nguồn tham khảo khác nhau và các thông tin trích dẫn được ghi rõ nguồn gốc. Các kết quả nghiên cứu của tôi được công bố chung với các tác giả khác đã được sự nhất trí của đồng tác giả khi đưa vào luận án. Các số liệu, kết quả được trình bày trong luận án là hoàn toàn trung thực và chưa từng được công bố trong bất kỳ một công trình nào khác ngoài các công trình công bố của tác giả. Luận án được hoàn thành trong thời gian tôi làm nghiên cứu sinh tại Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Hà Nội, ngày tháng năm 2026

Tác giả luận án
(Ký và ghi rõ họ tên)

Trần Thị Ngọc Nhã

LỜI CẢM ƠN

Trước hết, tôi xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc và chân thành nhất đến PGS. TS. Phạm Thanh Phong và PGS. TS. Đỗ Hùng Mạnh, là các thầy hướng dẫn khoa học của tôi. Các thầy đã tận tình định hướng nghiên cứu, kiên nhẫn chỉ bảo, dành nhiều thời gian trao đổi học thuật và luôn theo sát, hỗ trợ tôi trong suốt quá trình thực hiện luận án. Những ý kiến đóng góp quý báu, tinh thần khoa học nghiêm túc và trách nhiệm của các thầy là nguồn động lực to lớn giúp tôi hoàn thành công trình này, đồng thời định hình rõ ràng hơn con đường nghề nghiệp trong tương lai.

Đặc biệt, trên cương vị vừa là người hướng dẫn vừa là lãnh đạo trực tiếp tại nơi tôi đang công tác - Viện Tiên tiến Khoa học và Công nghệ (STAI), Trường Đại học Văn Lang (VLU), tôi xin chân thành cảm ơn PGS. TS. Phạm Thanh Phong đã luôn tạo điều kiện và hỗ trợ tôi đa cho tôi cả về học thuật, công việc cũng như tinh thần, giúp tôi có thể theo đuổi và hoàn thành chương trình nghiên cứu sinh. Thầy luôn nghiêm khắc, đặt yêu cầu cao với tôi, điều đó rèn giũa tôi mỗi ngày để có thể trưởng thành trong chuyên môn cũng như tác phong làm việc.

Tôi trân trọng cảm ơn sự giúp đỡ và tạo điều kiện thuận lợi của cơ sở đào tạo – Học viện Khoa học và Công nghệ và Viện Khoa học vật liệu.

Tôi xin trân trọng cảm ơn GS. TSKH. Nguyễn Xuân Phúc đã cho tôi cơ hội được học hỏi và làm việc cùng thầy. Những góc nhìn sâu sắc cùng các trao đổi học thuật của thầy đã giúp tôi từng bước tiếp cận và lý giải các vấn đề nghiên cứu một cách thấu đáo hơn. Tôi cũng xin cảm ơn PGS. TS. Lê Văn Hồng – dù không trực tiếp làm việc cùng thầy, nhưng tôi may mắn được tiếp xúc và nhận được những lời động viên, khích lệ, chia sẻ kinh nghiệm quý báu từ thầy.

Tôi chân thành cảm ơn PGS. TS. Trần Đăng Thành, TS. Phạm Hồng Nam, ThS. Tạ Ngọc Bách đã hỗ trợ tôi trong các phép đo thực nghiệm. Đặc biệt, tôi xin gửi lời cảm ơn sâu sắc đến TS. Lê Thị Hồng Phong đã tận tình hướng dẫn và hỗ trợ tôi trong quá trình chế tạo mẫu thí nghiệm.

Tôi trân trọng cảm ơn PGS. TS. Đặng Ngọc Toàn (Đại học Duy Tân), nhóm nghiên cứu của PGS. TS. Đinh Thanh Khản (Trường Đại học Sư phạm – Đại học Đà Nẵng), và PGS. TS. Đỗ Danh Bích (Trường Đại học Sư phạm Hà Nội) đã hỗ trợ tôi trong các phép đo thực nghiệm, đồng thời chia sẻ nhiều ý kiến chuyên môn quý báu. Bên cạnh đó, tôi xin cảm ơn nhóm nghiên cứu của GS. TS. Selvaraj Mohana Roopan và GS. TS. James Jebaseelan Samuel tại Vellore Institute of Technology (VIT, Ấn Độ) đã hỗ trợ, hướng dẫn tôi trong thời gian thực tập nghiên cứu tại đây.

Tôi chân thành cảm ơn Quý Thầy/Cô, Anh/Chị/Em tại Phòng Vật lý Vật liệu từ và Siêu dẫn, và Phòng Hiện vi điện tử – Viện Khoa học vật liệu đã tạo điều kiện

thuận lợi và hỗ trợ tôi trong quá trình thực hiện luận án.

Tôi xin gửi lời cảm ơn đến bạn bè, đồng nghiệp trong nước và quốc tế, đặc biệt là Quý Thầy/Cô, Anh/Chị/Em tại STAI – VLU đã luôn đồng hành, động viên và chia sẻ chuyên môn với tôi qua những buổi seminar, cũng như giúp đỡ tôi trong việc tiếp cận các nguồn dữ liệu công trình nghiên cứu khoa học. Tôi xin gửi cảm ơn Quý Thầy/Cô Khoa Môi trường và Khoa Dược – VLU đã hỗ trợ nhiệt tình trong việc lắp đặt hệ thí nghiệm và thực hiện các phép đo tại trường.

Tôi chân thành cảm ơn Tổ chức Khoa học và Giáo dục Gặp gỡ Việt Nam (Rencontres du Vietnam), Giáo sư Odon Vallet và Quỹ Đổi mới sáng tạo Vingroup (VINIF), Tập đoàn NOVATECH đã cấp học bổng, tạo điều kiện tài chính để tôi yên tâm học tập và nghiên cứu.

Luận án này được hỗ trợ bởi đề tài thuộc Chương trình phát triển nhóm nghiên cứu xuất sắc của Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VAST), mã số NCXS01.04/22–24 và đề tài của Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED), mã số 103.02-2023.29.

Cuối cùng, tôi xin dành lời tri ân sâu sắc đến gia đình và những người thân yêu đã luôn yêu thương, động viên, cảm thông và là chỗ dựa tinh thần để tôi có thể vượt qua khó khăn và hoàn thành chặng đường này.

Hà Nội, ngày tháng năm 2026

Tác giả luận án
(Ký và ghi rõ họ tên)

Trần Thị Ngọc Nhã

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN.....	i
LỜI CẢM ƠN.....	ii
DANH MỤC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT	ix
DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ VÀ ĐỒ THỊ.....	xv
DANH MỤC CÁC BẢNG.....	xxii
MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1: CẤU TRÚC, TÍNH CHẤT TỪ VÀ TÍNH CHẤT QUANG CỦA VẬT LIỆU FERIT SPINEL MFe_2O_4.....	5
1.1. Các kiểu cấu trúc tinh thể của ferit spinel	5
1.2. Vai trò của năng lượng trường tinh thể trong ferit spinel.....	6
<i>1.2.1. Sơ lược thuyết trường tinh thể.....</i>	<i>6</i>
<i>1.2.2. Sự ổn định năng lượng của trường tinh thể.....</i>	<i>7</i>
1.3. Xác định phân bố ion kim loại bằng kỹ thuật Rietveld	9
1.4. Các tham số cấu trúc của ferit spinel	10
1.5. Tính chất từ của ferit spinel	11
<i>1.5.1. Nguồn gốc từ tính</i>	<i>11</i>
<i>1.5.2. Các yếu tố ảnh hưởng lên tính chất từ.....</i>	<i>14</i>
<i>1.5.3. Các tương tác từ</i>	<i>16</i>
1.6. Tính chất quang của ferit spinel.....	23
<i>1.6.1. Đặc trưng phổ tán xạ Raman.....</i>	<i>23</i>
<i>1.6.2. Đặc trưng phổ hấp thụ tử ngoại–khả kiến.....</i>	<i>26</i>
<i>1.6.3. Đặc trưng phổ quang phát quang.....</i>	<i>28</i>
<i>1.6.4. Sơ đồ các mức năng lượng bán thực nghiệm của các hạt nano Fe_3O_4... </i>	<i>29</i>
<i>1.6.5. Đặc trưng phổ hồng ngoại.....</i>	<i>30</i>
Kết luận chương 1.....	32
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	33
2.1. Hiệu ứng chuyển đổi từ–nhiệt trong các vật liệu nano từ.....	33
<i>2.1.1. Cơ chế tổn hao do trễ từ</i>	<i>33</i>
<i>2.1.2. Cơ chế hồi phục Neel và Brown</i>	<i>35</i>

2.1.3. Mô hình đáp ứng tuyến tính của Rosensweig.....	37
2.2. Cơ chế chuyển đổi quang–nhiệt trong vật liệu nano ferit spinel và vật liệu nano tổ hợp từ–quang	39
2.2.1. Hiệu ứng cộng hưởng plasmon bề mặt hạt nano.....	39
2.2.2. Cơ chế chuyển dịch điện tích gây hiệu ứng quang–nhiệt trong ferit spinel và phức chất phối trí kim loại.....	45
2.2.3. Chuyển mức điện tử nội phân tử (π – π/n – π^*) và vai trò trong chuyển đổi quang–nhiệt	48
2.3. Các phương pháp xác định công suất tổn hao trong thực nghiệm	52
2.4. Hiệu ứng cộng hưởng năng lượng và sự gia tăng SAR dưới kích thích đồng thời từ và quang.....	55
Kết luận chương 2.....	57
CHƯƠNG 3: CÁC KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM	58
3.1. Các phương pháp chế tạo mẫu.....	58
3.1.1. Tổng hợp hệ hạt nano ferit MFe_2O_4 ($M = Co, Fe, Mn$) bằng phương pháp đồng kết tủa.....	58
3.1.2. Tổng hợp xanh hệ hạt nano ferit MFe_2O_4 ($M = Co, Mn$) bằng phương pháp đồng kết tủa có hỗ trợ vi sóng	60
3.1.3. Tổng hợp hệ hạt nano tổ hợp MFe_2O_4 -Ag ($M = Co, Fe$) bằng phương pháp phân hủy nhiệt.....	61
3.1.4. Tổng hợp hệ hạt nano tổ hợp $Fe_3O_4@TA-Fe^{3+}$ bằng phương pháp đồng kết tủa.....	62
3.2. Các phương pháp đặc trưng vật liệu	63
3.2.1. Phân tích nhiệt vi sai và phân tích nhiệt trọng lượng	63
3.2.2. Nhiễu xạ tia X	64
3.2.3. Phổ tán xạ Raman.....	64
3.2.4. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier	64
3.2.5. Hiển vi điện tử quét, hiển vi điện tử truyền qua và phân tích thành phần nguyên tố bằng phổ tán sắc năng lượng.....	65
3.2.6. Phổ hấp thụ tử ngoại – khả kiến – cận hồng ngoại.....	65
3.2.7. Phổ quang phát quang.....	66
3.2.8. Các phép đo từ.....	66

3.2.9. Phổ tán xạ ánh sáng động	67
3.3. Thí nghiệm sinh nhiệt dưới kích thích từ trường xoay chiều, bức xạ quang và kích thích đồng thời từ-quang	67
Kết luận chương 3.....	68
CHƯƠNG 4: CẤU TRÚC, TÍNH CHẤT QUANG VÀ TÍNH CHẤT TỪ CỦA NANO FERIT SPINEL MFe_2O_4 ($M = Co, Fe, Mn$)	69
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.....	69
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 ($M = Co, Fe, Mn$)	69
4.1.1.1. Phân tích nhiễu xạ tia X và các tham số cấu trúc.....	69
4.1.1.2. Kích thước tinh thể, ứng suất, hình thái và kích thước hạt.....	72
4.1.1.3. Phổ tán xạ Raman của các mẫu CF1, Fe0 và MF1	76
4.1.2. Ảnh hưởng của pH và nhiệt độ phản ứng đến tính chất quang của nano ferit MFe_2O_4 ($M = Co, Fe, Mn$).....	77
4.1.2.1. Các đặc trưng quang học và giản đồ mức năng lượng bán thực nghiệm của các mẫu CF1, Fe0 và MF1	77
4.1.2.2. Các đặc trưng quang học và giản đồ mức năng lượng bán thực nghiệm của các mẫu CF2, và MF2.....	80
4.1.3. Ảnh hưởng của pH và nhiệt độ phản ứng đến tính chất từ của nano ferit $MnFe_2O_4$ ($M = Co, Fe, Mn$)	82
4.1.3.1. Các đặc trưng từ tính của các mẫu CF1, Fe0 và MF1	82
4.1.3.2. Các đặc trưng từ tính của các mẫu CF2 và MF2	84
4.2. Cấu trúc tinh thể và tính chất vật lý của nano ferit spinel MFe_2O_4 ($M = Co, Mn$) tổng hợp xanh bằng phương pháp đồng kết tủa có hỗ trợ vi sóng ..	88
4.2.1. Cấu trúc, hình thái và kích thước hạt.....	88
4.2.2. Phổ tán xạ Raman.....	91
4.2.3. Các đặc trưng quang học và giản đồ mức năng lượng bán thực nghiệm	92
4.2.4. Các đặc trưng từ tính và mô hình siêu thuận từ tương tác.....	94
4.2.4.1. Các đặc trưng từ tính	94
4.2.4.2. Siêu thuận từ tương tác trong mẫu MF3.....	97

Kết luận chương 4.....	98
CHƯƠNG 5: HIỆU ỨNG CHUYỂN ĐỔI TỪ-NHIỆT VÀ QUANG-NHIỆT TRONG CÁC HỆ NANO TỔ HỢP FERIT SPINEL	99
5.1. Hệ nano tổ hợp MFe_2O_4-Ag ($M = Fe, Co$).....	99
5.1.1. Cấu trúc tinh thể, hình thái và đặc trưng vùng tiếp giáp	99
5.1.2. Đặc trưng plasmon và ảnh hưởng của Ag đến tính chất từ.....	104
5.1.3. Phân tích hiệu ứng chuyển đổi từ–nhiệt dựa trên tỷ số H/H_c và động học hồi phục.....	106
5.1.4. Phân tích hiệu ứng chuyển đổi quang-nhiệt trên cơ sở hấp thụ plasmon, kích thước và cấu trúc điện tử	108
5.1.4.1. Hấp thụ quang học và phân tích theo lý thuyết Mie	108
5.1.4.2. Gia nhiệt quang-nhiệt dưới chiếu xạ laser ($\lambda = 532\text{ nm}$)	109
5.1.4.3. Hiệu suất chuyển đổi quang-nhiệt và phân tích các yếu tố phổ học liên quan.....	109
5.1.5. Hiệu ứng gia nhiệt trong điều kiện kích thích từ, quang đơn lẻ và kết hợp	112
5.2. Hệ nano tổ hợp $Fe_3O_4@TA-Fe^{3+}$	113
5.2.1. Cấu trúc lõi-vỏ và tương tác phối trí Fe^{3+} -polyphenol	114
5.2.2. Cấu trúc tinh thể và biến dạng mạng	115
5.2.3. Hình thái và cấu trúc lõi-vỏ	117
5.2.4. Đặc trưng quang phổ và tương tác phối trí Fe^{3+} -polyphenol tại vùng tiếp giáp	118
5.2.5. Tính chất từ và vai trò của vùng tiếp giáp.....	119
5.2.6. Tính chất keo và ổn định bề mặt.....	121
5.2.7. Hiệu ứng gia nhiệt quang–nhiệt và tối ưu hóa SAR	122
5.2.7.1. Gia nhiệt quang–nhiệt và lựa chọn hệ đại diện	122
5.2.7.2. Phụ thuộc của SAR vào nồng độ và công suất kích thích	123
5.2.7.3. Phân tích đặc trưng hấp thụ quang học trên toàn dải bước sóng ..	124
5.2.7.4. Hiệu suất chuyển đổi quang–nhiệt và giới hạn thực nghiệm.....	125
5.2.8. Hiệu ứng gia nhiệt từ và động học hồi phục	126
5.2.9. Đặc trưng gia nhiệt dưới kích thích từ, quang đơn lẻ và kết hợp.....	127

5.3. So sánh chuyển đổi năng lượng trong hai hệ nano tổ hợp $\text{MFe}_2\text{O}_4\text{-Ag}$ và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TA-Fe}^{3+}$	130
Kết luận Chương 5	131
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ	132
DANH MỤC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ CỦA LUẬN ÁN	135
DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO	136
PHỤ LỤC.....	P1

DANH MỤC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT

1. Danh mục ký hiệu

a	: Hằng số mạng
a_{exp}	: Hằng số mạng thực nghiệm
a_{th}	: Hằng số mạng lý thuyết
A_M	: Độ bất đối xứng từ dư
C_s	: Nhiệt dung riêng của dung môi
C_{NPs}	: Nồng độ khối lượng của hạt
d	: Kích thước hạt từ ảnh FESEM/TEM
d_{ip}	: Khoảng cách liên hạt
D	: Kích thước hạt từ XRD
D_c	: Kích thước tới hạn
D_{hyd}	: Đường kính thủy động
D_m	: Kích thước từ tính
d_{AO}	: Độ dài liên kết giữa cation-oxy tại vị trí A
d_{BO}	: Độ dài liên kết giữa cation-oxy tại vị trí B
d_{AOE}	: Độ dài cạnh tứ diện
d_{BOE}	: Độ dài cạnh bát diện
d_{BOEU}	: Độ dài cạnh riêng của bát diện
E_A	: Năng lượng dị hướng
E_{dip}	: Năng lượng tương tác lưỡng cực
E_{eff}	: Năng lượng hiệu dụng
E_g	: Năng lượng vùng cấm/Độ rộng vùng cấm
E_{int}	: Năng lượng tương tác liên hạt
E_T	: Năng lượng nhiệt
E_Z	: Năng lượng Zeeman
E_u	: Năng lượng Urbach
f	: Tần số
H	: Biên độ từ trường ngoài
H_c	: Lực kháng từ
H_{c0}	: Lực kháng từ tại $T = 0$ K
H_{dip}	: Trường lưỡng cực cực đại
H_{eff}	: Từ trường hiệu dụng
H_{ex}	: Từ trường tương tác
I	: Công suất laser tới

ILP_{mag}	: Công suất tổn hao đặc trưng dưới kích thích từ
ILP_{pho}	: Công suất tổn hao đặc trưng dưới kích thích quang
K	: Hằng số dị hướng
k_B	: Hằng số Boltzmann
K_{eff}	: Hằng số dị hướng hiệu dụng
K_s	: Hằng số dị hướng bề mặt
K_1	: Hằng số dị hướng bậc một
L_A	: khoảng cách nhảy tại vị trí A
L_B	: khoảng cách nhảy tại vị trí B
M	: Từ độ
M_r	: Từ dư
M_s	: Từ độ bão hòa
m_s	: Khối lượng của dung môi
P	: Công suất tổn hao
Q_0	: Nhiệt lượng do dung môi và cuvet hấp thụ ánh sáng
Q_{abs}	: Hiệu suất hấp thụ
Q_{ext}	: Hiệu suất tắt dần/Hiệu suất tiêu tán
Q_{sca}	: Hiệu suất tán xạ
R_{∞}	: Hệ số phản xạ khuếch tán
R_{exp}	: Hệ số tin cậy kỳ vọng
R_{wp}	: Hệ số tin cậy phổ trọng số
R_{sq}	: Tỷ số độ vuông
$\bar{r}_A$	: Bán kính ion trung bình tại vị trí A
$\bar{r}_B$	: Bán kính ion trung bình tại vị trí B
$\bar{r}_O$	: Bán kính ion trung bình của oxy
SAR_{com}	: Tốc độ hấp thụ riêng dưới kích thích đồng thời từ-quang
SAR_{mag}	: Tốc độ hấp thụ riêng dưới kích thích từ
SAR_{pho}	: Tốc độ hấp thụ riêng dưới kích thích quang
$SAR_{\text{com}}^{\text{renorm}}$	: Tốc độ hấp thụ riêng chuẩn hóa dưới kích thích đồng thời từ-quang
T	: Nhiệt độ
T^*	: Nhiệt độ tương tác hiệu dụng
t	: Thời gian
T_B	: Nhiệt độ khóa
T_c	: Nhiệt độ Curie
u	: Tham số oxy
V	: Thể tích hạt

V_{cell}	: Thê tích ô cơ sở
V_{H}	: Thê tích động học
V_{m}	: Thê tích từ tính
V_{opt}	: Thê tích hạt tối ưu
$\Delta_{cf,o}$	: Năng lượng tách mức trường tinh thể bát diện
$\Delta_{cf,t}$	: Năng lượng tách mức trường tinh thể tứ diện
ΔT	: Độ biến thiên nhiệt độ
ΔT_{max}	: Độ tăng nhiệt độ cực đại
α	: Hệ số hấp thụ
β_{hkl}	: Độ rộng nửa cực đại của đỉnh nhiễu xạ (hkl)
ε	: Ứng suất mạng tinh thể
ε_{m}	: Hằng số điện môi của môi trường
η	: Hiệu suất chuyển đổi quang-nhiệt
η_{c}	: Hệ số hiệu suất liên hợp
η_{vis}	: Độ nhớt
μ	: Mô-men từ của hạt
μ_0	: Độ từ thẩm trong chân không
κ	: Độ cảm từ vi phân
τ	: Hằng số thời gian giảm nhiệt
τ_0	: Thời gian đặc trưng vi mô
τ_{B}	: Thời gian hồi phục Brown
τ_{eff}	: Thời gian hồi phục hiệu dụng
τ_{m}	: Thời gian đo
τ_{N}	: Thời gian hồi phục Néel
χ'	: Phần thực của độ cảm từ xoay chiều
χ''	: Phần ảo của độ cảm từ xoay chiều
χ^2	: Phương sai
ω_{p}	: Tần số plasma
ω_{sp}	: Tần số plasmon bề mặt

2. Danh mục chữ viết tắt

Ký hiệu	Tiếng Anh	Tiếng Việt
BEM	: Boundary Element Method	Phương pháp phần tử biên
CFSE	: Crystal Field Stabilization Energy	Năng lượng ổn định trường tinh thể
CFT	: Crystal Field Theory	Lý thuyết trường tinh thể
CNT	: Classical Homogeneous Nucleation Theory	Lý thuyết tạo mầm đồng thể
COD	: Crystallography Open Database	Cơ sở dữ liệu mở về tinh thể học
CT	: Charge Transfer	Chuyển dời/dịch điện tích
DDA	: Discrete Dipole Approximation	Phương pháp xấp xỉ lưỡng cực rời rạc
DFT	: Density Functional Theory	Lý thuyết phiếm hàm mật độ
DLS	: Dynamic Light Scattering	Tán xạ ánh sáng động
DRS	: Diffuse Reflectance Spectroscopy	Phổ phản xạ khuếch tán
DTA	: Differential Thermal Analysis	Phân tích nhiệt vi sai
EDX	: Energy Dispersive X-ray	Tán sắc năng lượng tia X
FC	: Field Cooled	Làm lạnh có từ trường
FDTD	: Finite-Difference Time-Domain	Phương pháp miền thời gian sai phân hữu hạn
FESEM	: Field Emission Scanning Electron Microscopy	Hiển vi điện tử quét phát xạ trường
FTIR	: Fourier Transform Infrared	Hồng ngoại biến đổi Fourier
FWHM	: Full Width at Half Maximum	Độ rộng nửa cực đại
H–W	: Halder–Wagner method	Phương pháp Halder–Wagner
HRTEM	: High-Resolution Transmission Electron Microscopy	Hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao
ILP	: Intrinsic Loss Power	Công suất tổn hao đặc trưng
IVCT	: Intervalence Charge Transfer	Chuyển dời điện tích giữa các trạng thái hóa trị
LAS	: Law of Approach to Saturation	Định luật tiệm cận bão hòa
LMCT	: Ligand to Metal Charge Transfer	Chuyển dời điện tích từ phối tử

Ký hiệu	Tiếng Anh	Tiếng Việt
		đến kim loại
LRT	: Linear Response Theory	Lý thuyết đáp ứng tuyến tính
LSPR	: Localized Surface Plasmon Resonance	Cộng hưởng plasmon bề mặt định xứ
MHT	: Magnetic Hyperthermia	Nhiệt từ trị
MRI	: Magnetic Resonance Imaging	Ảnh cộng hưởng từ
NHE	: Normal Hydrogen Electrode	Điện cực hydro chuẩn
OSSE	: Octahedral Site Stabilization Energy	Năng lượng ổn định vị trí bát diện
PAA	: Polyacrylic Acid	Axit polyacrylic
PI	: Polydispersity Index	Chỉ số đa phân tán
PL	: Photoluminescence	Quang phát quang
PTT	: Photothermal Therapy	quang–nhiệt trị
PZC	: Point of Zero Charge	Điểm điện tích bằng không
SAED	: Selected Area Electron Diffraction	Nhiều xạ điện tử vùng lựa chọn
SAR	: Specific Absorption Rate	Tốc độ hấp thụ riêng
SLP	: Specific Loss Power	Công suất tổn hao riêng
SNR	: Signal-to-Noise Ratio	Tỉ số tín hiệu trên nhiễu
SPM	: Superparamagnetic	Siêu thuận từ
SQUID	: Superconducting Quantum Interference Device	Giao thoa kế lượng tử siêu dẫn
SSP	: Size–Strain Plot method	Phương pháp kích thước–biến dạng
SSG	: Super Spin Glass	Siêu thủy tinh spin
SW	: Stoner–Wohlfarth model	Mô hình Stoner–Wohlfarth
TEM	: Transmission Electron Microscopy	Hiển vi điện tử truyền qua
TA	: Tannic Acid	Axit tanic
TGA	: Thermogravimetric Analysis	Phân tích nhiệt trọng lượng
UDM	: Uniform Deformation Model	Mô hình biến dạng đồng nhất
UV–Vis–NIR	: Ultraviolet–Visible–Near Infrared	Tử ngoại – khả kiến – cận hồng ngoại

Ký hiệu	Tiếng Anh	Tiếng Việt
VSM	: Vibrating Sample Magnetometer	Từ kế mẫu rung
W–H	: Williamson–Hall method	Phương pháp Williamson–Hall
XRD	: X-ray Diffraction	Nhiễu xạ tia X
XPS	: X-ray Photoelectron Spectroscopy	Phổ quang điện tử tia X
ZFC	: Zero-field Cooled	Làm lạnh không có từ trường

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ VÀ ĐỒ THỊ

Chương 1

- Hình 1.1. Cấu trúc tinh thể của vật liệu ferit spinel.
- Hình 1.2. Các thùy của orbital d .
- Hình 1.3. Mô hình 2 nhóm orbital của ion $3d$ trong (a) trường tinh thể bát diện và (b) trường tinh thể tứ diện.
- Hình 1.4. Biểu đồ phân tách năng lượng orbital d trong trường tinh thể bát diện và tứ diện.
- Hình 1.5. Biểu đồ XRD và kết quả tinh chỉnh Rietveld của mẫu CoFe_2O_4 được chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa.
- Hình 1.6. Cấu hình các cặp ion trong spinel với khoảng cách và góc liên kết tối ưu cho tương tác từ.
- Hình 1.7. Sự phụ thuộc kích thước hạt của lực kháng từ.
- Hình 1.8. Sự phụ thuộc nhiệt độ của từ độ của các hạt nano NiFe_2O_4 trong chế độ làm lạnh có từ trường (FC) và làm lạnh không có từ trường (ZFC).
- Hình 1.9. Sự phụ thuộc từ trường của từ độ của các hạt nano Fe_3O_4 cho hai loại (hạt đặc và rỗng). Hình phụ chỉ rõ trạng thái hiệu dịch của cả hai mẫu.
- Hình 1.10. Vòng từ trễ tại 5 K, 300 K và 360 K của ống nano CoFe_2O_4 .
- Hình 1.11. Vòng từ trễ tại các nhiệt độ khác nhau của các hạt nano (a) CoFe_2O_4 và (b) $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$.
- Hình 1.12. Sự phụ thuộc nhiệt độ của lực kháng từ và đường làm khớp theo phương trình (1.17) của CoFe_2O_4 .
- Hình 1.13. Sự phụ thuộc nhiệt độ của H_{dip} của CoFe_2O_4 và $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$.
- Hình 1.14. Đường cong từ trễ tại 5 K của CoFe_2O_4 có kích thước khác nhau.
- Hình 1.15. Hệ tọa độ cho quá trình đảo từ trong một hạt đơn đô-men. Từ trường ngoài tạo một góc ϕ so với trục dễ và tạo ra từ độ tổng cộng tạo góc ϕ so với trục dễ.
- Hình 1.16. (a) Sự phụ thuộc (H/T) và (b) (H/M_s) của các đường cong từ hóa chuẩn hóa M/M_s cho Fe_3O_4 trong môi trường polyethylene glycol diacrylate.
- Hình 1.17. Phổ tán xạ Raman của MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}$ và Ni) với các kích thước hạt khác nhau.
- Hình 1.18. Phổ tán xạ Raman của các mẫu nano NiFe_2O_4 và ZnFe_2O_4 .
- Hình 1.19. (a) Biểu đồ minh họa chuyển dời vùng cấm thẳng, (b) chuyển dời vùng cấm xiên của chất bán dẫn.
- Hình 1.20. Đồ thị Tauc biểu diễn sự phụ thuộc của $(\alpha h\nu)^2$ vào năng lượng photon ($h\nu$); hình phụ thể hiện phổ hấp thụ UV-Vis của các mẫu CoFe_2O_4 ,

NiFe₂O₄ và ZnFe₂O₄.

- Hình 1.21. Sơ đồ biểu diễn trạng thái năng lượng Urbach trong các vật liệu bán dẫn.
- Hình 1.22. Đồ thị xác định năng lượng Urbach của NiFe₂O₄.
- Hình 1.23. Phổ PL của nano Mg_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄.
- Hình 1.24. Giảm đồ các mức năng lượng bán thực nghiệm của Fe₃O₄.
- Hình 1.25. Phổ PL của nano Fe₃O₄.
- Hình 1.26. Phổ FTIR của hệ nano Zn_{1-x}Co_xFe₂O₄.
- Hình 1.27. Phổ FTIR của hệ nano Co_{0,5}Mg_xCu_{0,5-x}Fe₂O₄.

Chương 2

- Hình 2.1. Đường cong từ trễ (M–H) điển hình minh họa các tham số đặc trưng.
- Hình 2.2. Cơ chế hồi phục Neel và Brown của các hạt nano siêu thuận từ.
- Hình 2.3. Thời gian hồi phục của các hạt nano từ Fe₃O₄ đơn đô-men ($K = 25 \text{ kJ/m}^3$) phân tán trong môi trường nước ($T = 310 \text{ K}$, $\eta_{\text{vis}} = 8,9 \times 10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{s}$).
- Hình 2.4. Sơ đồ biểu diễn LSPR.
- Hình 2.5. Minh họa các hiệu ứng vật lý trong quá trình ánh sáng tương tác vật chất.
- Hình 2.6. Đồ thị thể hiện sự thay đổi tỷ lệ giữa tiết diện tán xạ và tiết diện hấp thụ (C_{abs} và C_{sca}) phụ thuộc đường kính của các hạt nano Au.
- Hình 2.7. Q_{ext} , Q_{abs} và Q_{sca} phụ thuộc bước sóng đối với hai mẫu PAA/Fe₃O₄ và PS/Fe₃O₄. Các giá trị này được tính toán bằng lý thuyết Mie sử dụng chỉ số chiết suất phức của các mẫu.
- Hình 2.8. (a) Quá trình tăng và giảm nhiệt của các thanh nano Au khi bật/tắt laser chiếu xạ (10 phút, 808 nm, 2 W). (b) Hằng số thời gian giảm nhiệt ($\tau_s = 200,48 \text{ s}$) được xác định từ độ dốc của đường biến thiên thời gian theo logarit tự nhiên của nhiệt độ ở giai đoạn làm mát.
- Hình 2.9. Giảm đồ năng lượng và sự chuyển dời điện tích LMCT trong phức chất cấu hình d⁶.
- Hình 2.10. Sơ đồ minh họa quá trình chuyển dịch điện tích giữa các trạng thái hóa trị của Fe²⁺/Fe³⁺.
- Hình 2.11. Phổ phản xạ khuếch tán UV–Vis–NIR của màng mỏng định hình từ tính tại vùng B, được đo trong điều kiện có và không có từ trường (MF) 200 mT).
- Hình 2.12. Sơ đồ Jablonski minh họa các quá trình quang vật lý khác nhau có thể xảy ra trong một phân tử; các chuyển tiếp phát xạ được biểu diễn bằng

- đường thẳng, các quá trình phi phát xạ được biểu diễn bằng đường xoắn.
- Hình 2.13. Đường cong biến thiên nhiệt độ theo thời gian đối với mẫu NiFe_2O_4 được ủ nhiệt ở 700°C . Giá trị SAR được xác định bằng phương pháp độ dốc ban đầu, mô hình Box-Lucas và hiệu chỉnh Newton.
- Hình 2.14. Biến thiên nhiệt độ theo thời gian trong các mẫu $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{--Ag}$ ở các chế độ kích thích khác nhau và giá trị SAR tương ứng.

Chương 3

- Hình 3.1. Sơ đồ minh họa quy trình tổng hợp hạt nano MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$) bằng phương pháp đồng kết tủa.
- Hình 3.2. Sơ đồ minh họa quy trình chiết xuất từ xơ dừa.
- Hình 3.3. Sơ đồ minh họa quy trình tổng hợp hạt nano MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}$) bằng phương pháp đồng kết tủa có hỗ trợ vi sóng.
- Hình 3.4. Sơ đồ minh họa quy trình tổng hợp hạt nano MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}$) bằng phương pháp phân hủy nhiệt.
- Hình 3.5. Sơ đồ minh họa quy trình tổng hợp hạt nano $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TA-Fe}^{3+}$.

Chương 4

- Hình 4.1. Giảm đồ XRD và kết quả tinh chỉnh Rietveld của các mẫu CF1, Fe0 và MF1 (Hệ 1).
- Hình 4.2. Giảm đồ XRD và kết quả tinh chỉnh Rietveld của (a) CF2 và (b) MF2 (Hệ 2).
- Hình 4.3. Minh họa cách xác định β_{hkl} , $\beta_{correct}$, β_L từ dữ liệu XRD của ferit.
- Hình 4.4. Đồ thị biểu diễn mô hình UDM xác định kích thước tinh thể và ứng suất mạng của các mẫu CF1, Fe0 và MF1 (Hệ 1).
- Hình 4.5. Đồ thị biểu diễn mô hình UDM xác định kích thước tinh thể và ứng suất mạng của các mẫu CF2 và MF2 (Hệ 2).
- Hình 4.6. Ảnh FESEM và phổ EDX của (a,d) CF1, (b,e) Fe0 và (c,f) MF1. Hình phụ phía trên của (a-c) chỉ phân bố kích thước hạt và hình phụ phía trên của (d-f) trình bày thành phần % các nguyên tố của các mẫu hệ 1.
- Hình 4.7. Ảnh FESEM và phân bố kích thước hạt của (a,c) CF2 và (b,d) MF2 (Hệ 2).
- Hình 4.8. Phổ tán xạ Raman đo ở bước sóng 785 nm và kết quả phân tích đỉnh phổ theo hàm Gauss của các mẫu CF1, Fe0 và MF1 (Hệ 1).
- Hình 4.9. Phổ hấp thụ UV–VIS–NIR của các mẫu CF1, Fe0 và MF1 (Hệ 1).
- Hình 4.10. (a-c) Đồ thị của $(\alpha h\nu)^2$ theo $(h\nu)$, trong đó đường màu đỏ biểu thị các giá trị thực nghiệm, đường màu đen đứt đoạn là đường khớp với phần tuyến tính của dữ liệu để xác định độ rộng vùng cấm, và (d-f) đường

màu đỏ biểu thị đường cong hấp thụ thực nghiệm, và đường màu đen đứt đoạn là đường khớp với phần tuyến tính của đường cong để xác định năng lượng Urbach của các mẫu CF1, Fe0 và MF1 (Hệ 1).

- Hình 4.11. Biểu đồ các mức năng lượng bán thực nghiệm của các hạt nano 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 4.13. (a-b) Phổ hấp thụ UV-Vis-NIR, (c-d) đồ thị của $(\alpha h\nu)^2$ theo $(h\nu)$, (d-f) đồ thị của $\ln(\alpha)$ theo $(h\nu)$ để xác định độ rộng vùng cấm và năng lượng Urbach của các mẫu CF2 và MF2 (Hệ 2).
- Hình 4.14. Sơ đồ các mức năng lượng theo hệ quy chiếu Điện cực Hydro Chuẩn (NHE) của các mẫu CF2 và MF2 (Hệ 2).
- Hình 4.15. Đường cong từ trễ được đo ở các nhiệt độ khác nhau CF1, Fe0 và MF1 (Hệ 1).
- Hình 4.16. Sự phụ thuộc nhiệt độ của H_c và đường làm khớp theo định luật Kneller của các mẫu CF1, Fe0 và MF1 (Hệ 1).
- Hình 4.17. Đường cong từ trễ được đo ở các nhiệt độ khác nhau CF2 và MF2 (Hệ 2).
- Hình 4.18. Sự phụ thuộc nhiệt độ của H_c của các mẫu CF2 và MF2 (Hệ 2). Đường màu đỏ là đường làm khớp theo định luật Kneller.
- Hình 4.19. Các đường làm khớp của các mẫu CF2 và MF2 theo LAS.
- Hình 4.20. Sự phụ thuộc nhiệt độ của từ độ bão hòa của các mẫu CF2 và MF2 (Hệ 2). Các đường màu đỏ là đường làm khớp của theo hàm Bloch.
- Hình 4.21. Sự phụ thuộc từ độ bão hòa của dị hướng từ bậc một của các mẫu CF2 và MF2 (Hệ 2). Các đường màu đỏ là đường làm khớp theo lý thuyết H. B. Callen và E. Callen.
- Hình 4.22. Sự phụ thuộc nhiệt độ của hằng số dị hướng bậc một của các mẫu CF2 và MF2 (Hệ 2). Các đường màu đỏ là đường làm khớp theo công thức suy ra từ hàm Bloch.
- Hình 4.23. Biểu đồ XRD và tinh chỉnh Rietveld cho (a) CF3 và (b) MF3. (c-d) Hình ảnh ba chiều thể hiện cấu trúc tinh thể của CoFe_2O_4 và MnFe_2O_4 , được xây dựng bằng cách sử dụng các thông số cấu trúc thu được từ phân tích Rietveld.
- Hình 4.24. Đồ thị biểu diễn $\beta_L \cos \theta$ theo $4\epsilon \sin \theta$ cho (a) CF3 và (b) MF3 (Hệ 3). Đường màu đỏ là đường làm khớp theo phương trình (4.3).
- Hình 4.25. Ảnh FESEM và phổ EDX của (a,c) CF3, (b,d) MF3. Hình phụ phía trên của (a) và (c) chỉ phân bố kích thước hạt, hình phụ phía trên của (b) và

- (d) trình bày thành phần % các nguyên tố của hai mẫu.
- Hình 4.26. Phổ tán xạ Raman của (a) CF3 và (b) MF3 (Hệ 3).
- Hình 4.27. Phổ hấp thụ UV–Vis–NIR của CF3 và MF3 (Hệ 3).
- Hình 4.28. (a-b) Sự phụ thuộc $(\alpha h\nu)^2$ theo năng lượng photon ($h\nu$) của CF3 và MF3 (Hệ 3). Đường màu đen là đường làm khớp theo lý thuyết Tauc. (c-d) Sự phụ thuộc $\ln(\alpha)$ theo $(h\nu)$ để xác định năng lượng Urbach.
- Hình 4.29. Phổ PL và kết quả phân tích phổ của các mẫu CF3 và MF3 (Hệ 3).
- Hình 4.30. Biểu đồ các mức năng lượng bán thực nghiệm của CF3 và MF3 (Hệ 3) được xây dựng từ phổ hấp thụ UV–Vis–NIR và PL.
- Hình 4.31. Sự phụ thuộc bước sóng của các hệ số Mie (Q_{ext} , Q_{abs} và Q_{sca}) cho CF3 và MF3 (Hệ 3).
- 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.
- Hình 4.33. Các đường làm khớp từ hóa đẳng nhiệt của (a) CF3 và (b) MF3 (Hệ 3) theo LAS.
- Hình 4.34. Từ độ bão hòa phụ thuộc nhiệt độ của các mẫu (a) CF3 và (b) MF3 (Hệ 3). Các đường màu đỏ thể hiện đường làm khớp theo hàm Bloch.
- Hình 4.35. Lực kháng từ phụ thuộc nhiệt độ và đường làm khớp theo định luật Kneller cho (a) CF3 và (b) MF3 (Hệ 3).
- Hình 4.36. Từ độ phụ thuộc nhiệt độ của 2 mẫu (a) CF3 và (b) MF3 (Hệ 3) đo tại 10 Oe trong dải nhiệt độ 55–350 K ở các chế độ làm lạnh ZFC và FC.
- Hình 4.37. Đường cong chuẩn hóa (M/M_s) đo tại 6 nhiệt độ khác nhau của MF3 biểu diễn theo (a) H/T và (b) H/M_s . Đường màu đỏ là đường làm khớp theo mô hình siêu thuận từ tương tác.

Chương 5

- Hình 5.1. (a,d) Biểu đồ XRD của các mẫu MFe_2O_4 và MFe_2O_4-Ag ($M = Co, Fe$); (b,e) tinh chỉnh Rietveld của MFe_2O_4 ; (c,f) tinh chỉnh Rietveld của MFe_2O_4-Ag với hàm lượng Ag cao nhất.
- Hình 5.2. Phổ tán xạ Raman của (a–d) $CoFe_2O_4-Ag$ và (e–h) Fe_3O_4-Ag .
- Hình 5.3. Phổ FTIR của hệ MFe_2O_4-Ag ($M = Co, Fe$): (a) Co1 và CoA2 (1:1), (b) Fe1 và FeA2, kèm phần phóng đại vùng 400–600 cm^{-1} .
- Hình 5.4. Ảnh TEM của (a) $CoFe_2O_4-Ag$ (CoA2) và (b) Fe_3O_4-Ag (FeA2).
- Hình 5.5. Phổ EDX và thành phần nguyên tố của các mẫu (a) Co1, (b) CoA3, (c) Fe1 và (d) FeA3. Tỷ lệ % khối lượng và % nguyên tử là giá trị trung bình từ ba vùng khác nhau trên mỗi mẫu.

- 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.
- Hình 5.7. Đường cong từ hóa $M(H)$ của các hệ (a) $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{–Ag}$ và (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{–Ag}$ đo ở nhiệt độ phòng. Hình phụ (góc dưới bên phải) phóng đại vùng từ trường thấp, chỉ rõ sự thay đổi lực kháng từ (H_c) khi có Ag.
- Hình 5.8. Sự tăng nhiệt độ theo thời gian của các dung dịch Co1, CoA2, Fe1 và FeA2 dưới tác dụng của từ trường xoay chiều ($H = 100 \text{ Oe}$, $f = 450 \text{ kHz}$).
- Hình 5.9. Sự phụ thuộc bước sóng của các hệ số hiệu suất Q_{ext} , Q_{sca} , Q_{abs} theo lý thuyết Mie cho (a) Co1, (b) CoA2, (c) Fe1 và (d) FeA2 trong vùng 300–900 nm.
- Hình 5.10. Đường cong gia nhiệt của các dung dịch Co1, CoA2, Fe1 và FeA2 (1,0 mg/mL) dưới ánh sáng chiếu xạ có bước sóng 532 nm và mật độ công suất $0,3 \text{ W/cm}^2$.
- Hình 5.11. Kết quả làm khớp hàm mũ của các đường cong làm nguội để xác định hằng số thời gian giảm nhiệt (τ) của các dung dịch Co1, CoA2, Fe1 và FeA2 ở cùng nồng độ (1,0 mg/mL).
- Hình 5.12. Đường cong gia nhiệt của dung môi (*n*-hexan) dưới tác dụng của laser (532 nm; $0,3 \text{ W/cm}^2$) và đường làm khớp theo mô hình Box–Lucas để xác định Q_0 .
- Hình 5.13. Đường cong gia nhiệt của các dung dịch (a) Co1, CoA2 và (b) Fe1, FeA2 dưới chế độ kích thích đồng thời của từ trường và laser.
- 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 5.15. Phân tích nhiệt vi sai và nhiệt trọng lượng của (a) mẫu FeTA0 và (b) mẫu đại diện FeTA1 trong môi trường N_2 .
- Hình 5.16. Giảm đồ XRD và tinh chỉnh Rietveld của các mẫu: (a) FeTA0, (b) FeTA1, (c) FeTA2 và (d) FeTA3.
- Hình 5.17. Đồ thị Halder-Wagner cho các mẫu của hệ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TA–Fe}^{3+}$.
- Hình 5.18. Ảnh TEM và phân bố kích thước hạt của các mẫu: (a) FeTA0, (b) FeTA1, (c) FeTA2 và (d) FeTA3.
- Hình 5.19. Ảnh HR-TEM của mẫu FeTA2.
- Hình 5.20. Phổ FTIR của các mẫu Fe_3O_4 , hệ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TA–Fe}^{3+}$ và TA.
- Hình 5.21. Phổ tán xạ Raman của hệ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TA–Fe}^{3+}$ và Fe_3O_4 (hình phụ).
- Hình 5.22. Các vòng trễ từ đo ở nhiệt độ phòng của hệ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TA–Fe}^{3+}$. Hình phụ thể hiện vùng từ trường thấp ($-0,7$ đến $+0,7 \text{ kOe}$) để xác định H_c và M_r .

- Hình 5.23. Giá trị thế zeta của hệ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TA}-\text{Fe}^{3+}$ trong nước ở nhiệt độ phòng.
- Hình 5.24. Đường cong gia nhiệt của hệ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TA}-\text{Fe}^{3+}$ dưới chiếu xạ laser ($0,42 \text{ W/cm}^2$; 808 nm).
- Hình 5.25. Các đường cong gia nhiệt của FeTA2 dưới chiếu xạ laser ($\lambda = 808 \text{ nm}$): (a) tại các nồng độ $0,5$; $1,0$; $1,5 \text{ mg/mL}$ cùng mật độ công suất $0,3 \text{ W/cm}^2$; (b) tại nồng độ cố định $1,0 \text{ mg/mL}$ dưới ba mật độ công suất ($0,3$; $0,42$ và $1,0 \text{ W/cm}^2$). Hình phụ trong (b) biểu diễn sự phụ thuộc tuyến tính của SAR_{pho} vào công suất laser.
- Hình 5.26. Phổ hấp thụ UV–Vis–NIR của (a) FeTA0 và FeTA2 tại nồng độ $0,05 \text{ mg/mL}$, và hiệu suất Mie tính toán theo bước sóng đối với (b) FeTA0 và (c) FeTA2.
- 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 5.28. Đường cong gia nhiệt–làm nguội của FeTA2: (a–b) tại nồng độ $1,0 \text{ mg/mL}$ dưới công suất $0,3$ và $1,0 \text{ W/cm}^2$; (c) tại nồng độ $0,5 \text{ mg/mL}$ dưới công suất $0,42 \text{ W/cm}^2$; và (d) mẫu đối chứng dung môi (nước).
- Hình 5.29. Các đường cong làm nguội của mẫu FeTA2 và đường làm khớp tại ba mật độ công suất: (a) $0,3 \text{ W/cm}^2$, (b) $0,42 \text{ W/cm}^2$ và (c) $1,0 \text{ W/cm}^2$ để xác định τ .
- Hình 5.30. (a) Phổ hấp thụ UV–Vis–NIR của mẫu FeTA2 với nồng độ khác nhau, cho thấy sự phụ thuộc tuyến tính của A_λ tại 808 nm theo nồng độ (b).
- Hình 5.31. Các đường cong gia nhiệt và đường làm khớp Box-Lucas của (a) FeTA0 và (b) FeTA2 tại nồng độ $1,5 \text{ mg/mL}$.
- Hình 5.32. Đường cong gia nhiệt của các mẫu (a) và FeTA0 và (b) và FeTA2 tại nồng độ $1,5 \text{ mg/mL}$ dưới ba điều kiện kích thích khác nhau.
- 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.

Phụ lục

- Hình P1.1. Giảm đồ nhiễu xạ tia X và tinh chỉnh Rietveld của mẫu chuẩn đơn tinh thể Si.
- Hình P3.1a. Ảnh SEM của (a) CoFe_2O_4 (Co1), (b) $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{--Ag}$ (CoA2, $\text{CoFe}_2\text{O}_4:\text{Ag} = 1:1$). Các dấu (+) trong mỗi ảnh biểu thị các vị trí được chọn để phân tích điểm EDX.

- Hình P3.1b. Ảnh SEM của (c) Fe_3O_4 (Fe1), và (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ (FeA2, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{:Ag} = 1\text{:}1$). Các dấu (+) trong mỗi ảnh biểu thị các vị trí được chọn để phân tích điểm EDX.
- Hình P4.1. Kết quả làm khớp để xác định $(dT/dt)_{t \rightarrow 0}$ của mẫu Co1 dưới kích thích của laser (532 nm; $0,3 \text{ W/cm}^2$) bởi (a) phương pháp độ dốc ban đầu, (b) Newton hiệu chỉnh, (c) Hàm tăng mũ và (d) Box-Lucas.
- Hình P5.1. Kết quả làm khớp theo mô hình Box-Lucas của các đường tăng nhiệt độ (ΔT) theo thời gian đối với các mẫu Co1, CoA2, Fe1 và FeA2 dưới kích thích của từ trường xoay chiều ($H = 100 \text{ Oe}$, $f = 450 \text{ kHz}$).
- Hình P5.2. Kết quả làm khớp theo mô hình Box-Lucas của các đường tăng nhiệt độ (ΔT) theo thời gian đối với các mẫu Co1, CoA2, Fe1 và FeA2 dưới kích thích của laser (532 nm; $0,3 \text{ W/cm}^2$).
- Hình P5.3. Đường cong nhiệt độ theo thời gian (ΔT vs t) trong quá trình gia nhiệt–làm nguội của các huyền phù hạt nano Co1, CoA2, Fe1 và FeA2 ($1,0 \text{ mg/mL}$) dưới kích thích chiếu xạ laser (532 nm; $0,3 \text{ W/cm}^2$). Laser được bật để ghi nhận quá trình tăng nhiệt, sau đó tắt đi nhằm theo dõi quá trình làm nguội, phục vụ cho việc xác định hằng số thời gian giảm nhiệt (τ).
- Hình P5.4. Kết quả làm khớp theo mô hình Box-Lucas của các đường tăng nhiệt độ (ΔT) theo thời gian đối với các mẫu Co1, CoA2, Fe1 và FeA2 dưới kích thích đồng thời của từ trường xoay chiều (100 Oe , 450 kHz) và laser (532 nm; $0,3 \text{ W/cm}^2$).
- Hình P6.1. Biểu đồ Tanabe-Sugano cho cấu hình $3d^7$ của ion Co^{2+} trong trường bát diện. Mũi tên biểu diễn chuyển dời ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$.
- Hình P6.2. Biểu đồ Tanabe-Sugano trong trường bát diện cho (a) cấu hình $3d^6$ của ion Fe^{2+} và (b) cấu hình $3d^5$ của ion Fe^{3+} .
- Hình P6.3. Minh họa cơ chế hấp thụ trong Fe_3O_4

DANH MỤC CÁC BẢNG

Chương 1

- Bảng 1.1. Các kiểu cấu trúc spinel.
- Bảng 1.2. Mô-men từ bão hòa của một vài ferit MFe_2O_4 .

Chương 3

- Bảng 3.1. Ký hiệu các mẫu nano MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$) theo độ pH và nhiệt độ phản ứng.
- Bảng 3.2. Ký hiệu mẫu và các thông số tổng hợp của vật liệu nano tổ hợp MFe_2O_4

và $M\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Ag}$ ($M = \text{Co}, \text{Fe}$) với tỷ lệ khối lượng ferit/Ag khác nhau. Khối lượng Ag được ước tính từ lượng AgNO_3 ban đầu với giả định quá trình khử hoàn toàn.

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

Chương 4

- Bảng 4.1. Phân bố cation và các tham số cấu trúc của các mẫu CF1, Fe0 và MF1 (Hệ 1).
- Bảng 4.2. Khoảng cách nhảy và các thông số độ dài hình học trong cấu trúc của các hạt nano CF1, Fe0, MF1 (Hệ 1).
- Bảng 4.3. Khoảng cách giữa các ion của hạt nano CF1, Fe0, MF1 (Hệ 1).
- Bảng 4.4. Góc liên kết giữa các ion của các hạt nano CF1, Fe0, MF1 (Hệ 1).
- Bảng 4.5. Phân bố cation, các tham số cấu trúc và hệ số từ tính chỉnh Rietveld cho các mẫu CF2 và MF2 (Hệ 2).
- Bảng 4.6. Kích thước tinh thể (D), ứng suất mạng tinh thể (ε) xác định từ phương pháp UDM và kích thước hạt (d) xác định từ ảnh TEM của các mẫu trong hai hệ.
- Bảng 4.7. a. Các mode Raman $T_{2g}(1) - T_{2g}(2)$ của các mẫu CF1, Fe0, MF1 (Hệ 1).
b. Các mode Raman $T_{2g}(3) - A_{1g}$ của các mẫu CF1, Fe0, MF1 (Hệ 1).
- Bảng 4.8. Các tham số từ tính đặc trưng tại các nhiệt độ khác nhau của CF1, Fe0, MF1 (Hệ 1).
- Bảng 4.9. Các tham số từ tính và giá trị b và κ thu được từ quá trình làm khớp theo phương trình $M = M_s \left[1 - \frac{b}{H^2} \right] + \kappa H$ tại các nhiệt độ khác nhau của CF2 và MF2 (Hệ 2).
- Bảng 4.10. Phân bố cation, các tham số cấu trúc, kích thước và hệ số từ tính chỉnh Rietveld cho các mẫu CF3 và MF3 (Hệ 3).
- Bảng 4.11. Các mode Raman của CF3 và MF3 (Hệ 3).
- Bảng 4.12. Các giá trị đặc trưng từ tính được suy ra từ LAS ở các nhiệt độ khác nhau của CF3 và MF3 (Hệ 3).

Chương 5

- Bảng 5.1. Các thông số cấu trúc từ tính chỉnh Rietveld và kích thước tinh thể ước tính từ XRD của các mẫu $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ và $M\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Ag}$ ($M = \text{Co}, \text{Fe}$). Kích thước tinh thể của pha ferit và Ag được tính theo phương trình Scherrer từ đỉnh nhiễu xạ mạnh nhất của mỗi pha.
- 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 W/cm²).

- Bảng 5.3. Các thông số cấu trúc từ tính chỉnh Rietveld và kích thước của hệ Fe₃O₄@TA-Fe³⁺.
- Bảng 5.4. Các tham số từ tính của hệ Fe₃O₄@TA-Fe³⁺.
- Bảng 5.5. Đường kính thủy động (D_{hyd}), chỉ số đa phân tán (PI) và thế zeta (ζ) của hệ Fe₃O₄@TA-Fe³⁺.
- Bảng 5.6. Hiệu suất chuyển đổi quang-nhiệt (η) được tính toán cho mẫu FeTA2 từ các đường cong làm nguội tại các mức công suất 0,3; 0,42 và 1,0 W/cm².
- Bảng 5.7. So sánh giá trị ΔT và SAR của các mẫu FeTA0 và FeTA2 dưới ba chế độ đốt nhiệt khác nhau tại nồng độ 1,5 mg/mL.

Phụ lục

- Bảng P4.1. So sánh các đặc điểm chung của 5 phương pháp xác định $\left(\frac{dT}{dt}\right)_{t \rightarrow 0}$.
- Bảng P4.2. Tốc độ gia nhiệt ban đầu $\left(\frac{dT}{dt}\right)_{t \rightarrow 0}$ và SAR tương ứng cho Co1 dưới kích thích của lazer (532 nm; 0,3 W/cm²) được tính bởi 4 phương pháp khác nhau.
- Bảng P5.1. Các tham số làm khớp (a, b), tốc độ gia nhiệt ban đầu $(dT/dt)_{t \rightarrow 0} = ab$, và giá trị SAR tương ứng cho Co1, CoA2, Fe1 và FeA2 dưới kích thích từ trường xoay chiều ($H = 100$ Oe, $f = 450$ kHz).
- Bảng P5.2. Các giá trị từ tính, tỷ số H/H_c tương ứng, τ_N và $\omega\tau_{eff}$ dưới kích thích từ trường xoay chiều ($H = 100$ Oe, $f = 450$ kHz) của các mẫu Co1, CoA2, Fe1 và FeA2.
- Bảng P5.3. Các tham số làm khớp (a, b), tốc độ gia nhiệt ban đầu $(dT/dt)_{t \rightarrow 0} = ab$, và giá trị SAR tương ứng cho Co1, CoA2, Fe1 và FeA2 dưới kích thích lazer (532 nm; 0,3 W/cm²).
- Bảng P5.4. Các tham số làm khớp (a, b), tốc độ gia nhiệt ban đầu $(dT/dt)_{t \rightarrow 0} = ab$, và giá trị SAR tương ứng cho Co1, CoA2, Fe1 và FeA2 dưới đồng thời từ trường xoay chiều (100 Oe, 450 kHz) và lazer (532 nm; 0,3 W/cm²).
- Bảng P7.1. So sánh hiệu suất chuyển đổi quang nhiệt/biến thiên nhiệt độ của các mẫu vỏ-lõi với lõi là Fe₃O₄ và vỏ là các polymer.
- Bảng P7.2. So sánh hiệu suất gia nhiệt quang-nhiệt, từ-nhiệt và kết hợp của các cấu trúc nano khác nhau. Các giá trị ILP_{pho} , ILP_{mag} và SAR_{com}^{renorm} .

MỞ ĐẦU

Trong những thập kỷ gần đây, khoa học và công nghệ vật liệu giữ vai trò quan trọng trong nhiều lĩnh vực như điện - điện tử, năng lượng, môi trường và y sinh học. Trong đó, vật liệu từ thu hút sự quan tâm nhờ khả năng tương tác với trường điện từ và chuyển đổi năng lượng. Đặc biệt, nhu cầu phát triển vật liệu từ không chứa đất hiếm ngày càng được chú trọng do những hạn chế về chi phí, nguồn cung và môi trường.

Ferit spinel MFe_2O_4 ($M = Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn, \dots$) là một trong những hệ vật liệu có nhiều ưu điểm về độ ổn định hóa học, chi phí và khả năng điều chỉnh tính chất thông qua thành phần và cấu trúc. Khi kích thước giảm xuống thang nano, các hiệu ứng siêu thuận từ, dị hướng bề mặt và tương tác liên hạt làm xuất hiện nhiều đặc trưng từ mới [1-3]. Nhờ đó, nano ferit có tiềm năng ứng dụng trong hấp thụ sóng điện từ, xúc tác, lưu trữ năng lượng, chuyển đổi quang-nhiệt và y sinh như MRI, nhiệt từ trị (MHT) và quang-nhiệt trị (PTT) [4-6].

Tính chất của nano ferit phụ thuộc mạnh vào cấu trúc spinel và sự phân bố cation giữa các vị trí tứ diện (A) và bát diện (B). Sự thay đổi mức độ nghịch đảo cation ảnh hưởng đến tương tác siêu trao đổi A-B và các đặc trưng từ như từ độ bão hòa (M_s), lực kháng từ (H_c), hằng số dị hướng từ tinh thể (K_1). Chẳng hạn, Co^{2+} tại vị trí B làm tăng tương tác spin-quỹ đạo và dị hướng từ [7], trong khi Mn^{2+} có mô-men quỹ đạo nhỏ hơn nên dị hướng yếu hơn [8]. Ở kích thước nano, rối loạn spin bề mặt, lớp spin chết và tương tác lưỡng cực giữa các hạt cũng đóng vai trò quan trọng [9].

Bên cạnh tính chất từ, các đặc trưng quang học của nano ferit, thể hiện qua phổ UV-Vis, năng lượng Urbach và phổ PL, cung cấp thông tin về trạng thái khuyết tật và các mức năng lượng cục bộ [10-12]. Tuy nhiên, mối liên hệ đồng thời giữa cấu trúc, từ tính và quang học, cũng như vai trò của chúng trong quá trình chuyển đổi năng lượng, vẫn cần được làm rõ hơn.

Gần đây, các hệ tổ hợp nền nano ferit được quan tâm nhằm tăng cường chuyển đổi từ-nhiệt và quang-nhiệt. Một số nghiên cứu trong nước đã khai thác các hệ lai ferit-kim loại, đặc biệt với Ag và Au, dựa trên hiệu ứng plasmon bề mặt cho các định hướng MRI và nhiệt trị [13,14]. Trong các hệ này, quá trình sinh nhiệt có thể liên quan đến hồi phục Néel, Brown, hấp thụ plasmon, chuyển điện tích và phân rã không bức xạ. Do đó, khả năng chuyển đổi năng lượng phụ thuộc không chỉ vào đặc trưng của từng thành phần mà còn vào sự phối hợp giữa tính chất từ, tính chất quang và vùng tiếp giáp.

Từ đó, luận án tập trung vào một số khoảng trống khoa học chính: (i) vai trò của năng lượng ổn định trường tinh thể và độ tan của các ion M^{2+} đối với quá trình

tạo mầm và phát triển hạt ferit trong môi trường kiềm; (ii) mối liên hệ giữa điều kiện chế tạo, phân bố cation, vi cấu trúc với tính chất từ và quang; (iii) việc khai thác dữ liệu quang học để xây dựng giản đồ mức năng lượng bán thực nghiệm và nhận diện các kênh chuyển dời điện tử; (iv) các yếu tố chi phối quá trình chuyển đổi từ–nhiệt và quang–nhiệt dưới các điều kiện kích thích khác nhau; và (v) vai trò của thành phần quang hoạt tính và vùng tiếp giáp trong việc tăng cường công suất tỏa nhiệt.

Trên cơ sở đó, luận án tiếp cận theo hướng tích hợp điều kiện chế tạo – cấu trúc – vi cấu trúc – tính chất từ và quang – chuyển đổi năng lượng – thiết kế vật liệu tổ hợp. Việc làm rõ đặc trưng của vật liệu nền là cơ sở để lựa chọn thành phần, kích thước và cấu trúc phù hợp. Bên cạnh hệ ferit–plasmon, luận án nghiên cứu hệ ferit–phức hữu cơ kim loại $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TA}-\text{Fe}^{3+}$, qua đó so sánh hai loại giao diện có bản chất khác nhau: giao diện kim loại–oxit và giao diện phối trí hữu cơ–kim loại. Cách tiếp cận này cho phép đánh giá vai trò của bản chất vùng tiếp giáp đối với quá trình chuyển đổi năng lượng. Do đó, tên của 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”**.

Tính mới của luận án được thể hiện ở cách tiếp cận liên kết giữa điều kiện chế tạo, cấu trúc, vi cấu trúc, tính chất từ và tính chất quang và quá trình chuyển đổi năng lượng, với một số nội dung chính:

- 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 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TA}-\text{Fe}^{3+}$, 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.

Như vậy, tính mới không chỉ nằm ở từng hệ vật liệu riêng lẻ mà còn ở việc đặt hai chiến lược tổ hợp ferit–plasmon và ferit–phức phối trí hữu cơ–kim loại trong cùng một khung nghiên cứu, qua đó làm rõ hơn vai trò của thành phần quang–hoạt tính và vùng tiếp giáp đối với sự tăng cường công suất tỏa nhiệt.

Về phương diện khoa học, luận án góp phần làm rõ mối liên hệ giữa điều kiện chế tạo, cấu trúc tinh thể, vi cấu trúc, phân bố cation, tính chất từ, tính chất quang và khả năng chuyển đổi năng lượng của nano ferit. Việc kết hợp thực nghiệm với các mô hình vật lý về cấu trúc, từ học, quang học và động học hồi phục cho phép phân tích các yếu tố chi phối quá trình chuyển đổi từ–nhiệt và quang–nhiệt trong vật liệu nền cũng như vật liệu tổ hợp. Đặc biệt, việc so sánh hệ ferit–plasmon với hệ phi plasmonic $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TA}-\text{Fe}^{3+}$ góp phần làm rõ vai trò của thành phần quang–hoạt tính và vùng tiếp giáp trong việc tạo ra các kênh chuyển đổi và tiêu tán năng lượng khác nhau, qua đó bổ sung cơ sở khoa học cho thiết kế vật liệu nano từ–quang có khả năng tăng cường chuyển đổi năng lượng thành nhiệt.

Về phương diện thực tiễn, các kết quả của luận án cung cấp cơ sở khoa học và thực nghiệm cho việc lựa chọn vật liệu ferit nền và thiết kế các hệ vật liệu tổ hợp nhằm tăng cường chuyển đổi năng lượng thành nhiệt. Hệ $\text{MFe}_2\text{O}_4-\text{Ag}$ khai thác hiệu ứng plasmon, trong khi $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TA}-\text{Fe}^{3+}$ mở ra hướng tiếp cận phi plasmonic hoạt động trong vùng khả kiến–NIR, có tiềm năng cho các định hướng gia nhiệt quang–từ và ứng dụng y sinh.

Các kết quả đạt được là cơ sở cho những nghiên cứu tiếp theo về tối ưu hóa vật liệu, đánh giá tính tương thích sinh học và kiểm chứng hiệu quả trong các mô hình in vitro và in vivo, hướng tới phát triển các hệ vật liệu nano từ–quang có khả năng ứng dụng thực tế.

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 ferit MFe_2O_4 , làm cơ sở lựa chọn điều kiện chế tạo phù hợp cho các nghiên cứu chuyển đổi năng lượng.

(ii) Thiết lập mối liên hệ giữa vi cấu trúc với các tính chất từ, trong đó làm rõ vai trò của kích thước hạt, dị hướng từ và tương tác giữa các hạt đối với khả năng đáp ứng dưới kích thích từ trường.

(iii) Phân tích các đặc trưng quang học và xây dựng giản đồ mức năng lượng bán thực nghiệm của nano ferit dựa trên dữ liệu UV-Vis và PL, nhằm xác định các đặc trưng điện tử liên quan đến quá trình hấp thụ và chuyển đổi năng lượng quang.

(iv) Khảo sát đặc trưng chuyển đổi từ–nhiệt và quang–nhiệt của các hệ vật liệu tổ hợp nano từ–quang $\text{MFe}_2\text{O}_4-\text{Ag}$ và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TA}-\text{Fe}^{3+}$ dưới các điều kiện kích thích khác nhau, qua đó xác định các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng sinh nhiệt.

(v) So sánh khả năng chuyển đổi năng lượng của các hệ vật liệu tổ hợp có bản chất giao diện khác nhau, làm rõ vai trò của vùng tiếp giáp đối với sự gia tăng hoặc thay đổi hiệu quả chuyển đổi từ–nhiệt và quang–nhiệt.

(vi) Đánh giá khả năng tăng cường công suất tỏa nhiệt của các hệ vật liệu thông qua các thông số đặc trưng như SAR, ILP và đáp ứng nhiệt dưới kích thích từ, quang và kết hợp từ-quang, qua đó xác định tiềm năng của các hệ vật liệu cho định hướng ứng dụng y sinh.

Luận án được thực hiện chủ yếu bằng phương pháp thực nghiệm kết hợp với phân tích số liệu và mô hình hóa vật lý.

Các mẫu được chế tạo bằng các phương pháp đồng kết tủa, đồng kết tủa có hỗ trợ vi sóng và phân hủy nhiệt tại Phòng thí nghiệm Vật lý các Vật liệu Từ và Siêu dẫn, Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam; Vellore Institute of Technology (Ấn Độ) và Trường Đại học Văn Lang. Hình thái, cấu trúc và thành phần mẫu được khảo sát bằng nhiễu xạ tia X (XRD), hiển vi điện tử quét (FESEM), hiển vi điện tử truyền qua (TEM), phổ tán sắc năng lượng (EDX) và các phép đo đặc trưng tính chất quang, từ tại Viện Khoa học Vật liệu, Trường Đại học Sư phạm Đà Nẵng, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, Vellore Institute of Technology (Ấn Độ) và Trường Đại học Văn Lang.

Nội dung của luận án bao gồm: tổng quan về vật liệu ferit spinel MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$), cấu trúc, tính chất vật lý, các cơ chế chuyển đổi năng lượng từ-nhiệt và quang-nhiệt, các kỹ thuật thực nghiệm; đồng thời trình bày và phân tích các kết quả thực nghiệm nhằm xây dựng giản đồ mức năng lượng bán thực nghiệm và đánh giá hiệu suất chuyển đổi năng lượng của vật liệu.

Bố cục của luận án gồm:

Mở đầu

Chương 1: Cấu trúc, tính chất từ và tính chất quang của vật liệu ferit spinel MFe_2O_4

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

Chương 3: Các kỹ thuật thực nghiệm

Chương 4: Cấu trúc, tính chất quang và tính chất từ của nano ferit spinel MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$)

Chương 5: Hiệu ứng chuyển đổi từ-nhiệt và quang-nhiệt trong các hệ nano tổ hợp ferit spinel

Kết luận và kiến nghị

Ngoài ra, phần phụ lục trình bày các công thức và phép tính chi tiết nhằm bổ sung cho các nội dung thảo luận trong luận án.

Các kết quả chính của luận án được công bố trong 5 bài báo trên các tạp chí Q1, 1 bài báo Q2 thuộc hệ thống SCIE & Scopus và 4 báo cáo hội nghị chuyên ngành.

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

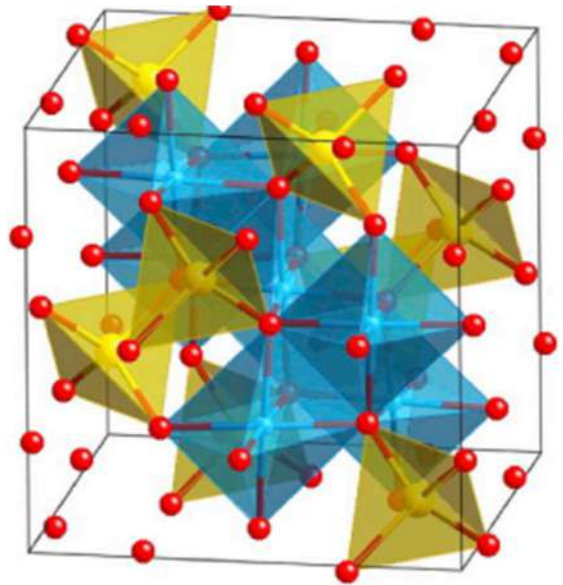
1.1. Các kiểu cấu trúc tinh thể của ferit spinel

Spinel là các hợp chất có công thức tổng quát AB_2X_4 , trong đó A là cation hóa trị II, B là cation hóa trị III và X là anion (O, S, Se). Khi $B = Fe^{3+}$ và $X = O^{2-}$, hợp chất được gọi là ferit spinel. Trong cấu trúc này, các anion O^{2-} sắp xếp theo mạng lập phương tâm diện (fcc), tạo nên các lỗ trống tứ diện (A) và bát diện (B) để cation chiếm giữ. Cấu trúc có thể được biểu diễn dưới dạng $(A)[B_2]O_4$, với (A) và [B] lần lượt tương ứng với các vị trí tứ diện và bát diện (**Hình 1.1**). Sự tồn tại đồng thời của hai phân mạng cation là đặc trưng cơ bản của cấu trúc spinel, đóng vai trò quyết định trong việc hình thành tương tác siêu trao đổi A–B và do đó chi phối các tính chất từ của vật liệu.

Một ô cơ sở của cấu trúc spinel ($Z = 8$) gồm 32 anion O^{2-} sắp xếp theo mạng lập phương tâm diện, tạo ra 8 vị trí tứ diện và 16 vị trí bát diện được chiếm giữ bởi các cation. Trong đó, 8 cation A chiếm các vị trí tứ diện và 16 cation B chiếm các vị trí bát diện, tương ứng với tỉ lệ $A:B:O = 8:16:32$, hay công thức tổng quát AB_2O_4 .

Sự phân bố cation trong cấu trúc spinel được quyết định bởi sự cạnh tranh giữa năng lượng ổn định trường tinh thể (CFSE), tương tác tĩnh điện, kích thước ion và biến dạng mạng nhằm tối thiểu hóa năng lượng tự do của hệ. Tuy nhiên, trong thực tế, sự phân bố này có thể sai lệch khỏi trạng thái cân bằng do ảnh hưởng của điều kiện chế tạo như nhiệt độ, pH, tốc độ phản ứng hoặc động học kết tinh [16]. Vì vậy, phân bố cation trở thành yếu tố then chốt chi phối các tính chất từ, điện và quang của vật liệu ferit [1,15].

Trong luận án này, chúng tôi tập trung vào hệ vật liệu ferit spinel MFe_2O_4 ($M = Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn, \dots$) có cấu trúc tổng quát được biểu diễn dưới dạng: $(M_{1-x}^{2+}Fe_x^{3+})_A[M_x^{2+}Fe_{2-x}^{3+}]_BO_4$, trong đó x là thừa số nghịch đảo (*inversion parameter*) hoặc độ nghịch đảo (*degree of inversion*), đặc trưng cho mức độ phân bố cation giữa hai phân mạng. Tham số này phụ thuộc vào các yếu tố như bán kính ion, điện tích và CFSE của các cation [17]. Thông thường, các cation có bán kính nhỏ hơn



Hình 1.1. Cấu trúc tinh thể của vật liệu ferit spinel [15] (Vàng: Vị trí tứ diện, Xanh: Vị trí bát diện và Đỏ: Oxy).

có xu hướng chiếm vị trí có số phối trí thấp hơn (vị trí A). Tuy nhiên, trong nhiều trường hợp, nếu cation M^{2+} có năng lượng ổn định lớn hơn tại vị trí bát diện do ảnh hưởng của CFSE hoặc tương tác mạng tinh thể, chúng sẽ ưu tiên chiếm vị trí B, kéo theo sự chuyển dịch của ion Fe^{3+} sang vị trí A, dẫn đến sự hình thành cấu trúc spinel đảo. Dựa trên giá trị của tham số x , cấu trúc spinel có thể được phân loại như sau:

- Spinel thuận ($x = 0$): cation M^{2+} chiếm vị trí A, trong khi Fe^{3+} chiếm vị trí B, tương ứng với công thức $(A)[B_2]O_4$. Ví dụ $(Zn)[Fe_2]O_4$.

- Spinel đảo ($x = 1$): các ion Fe^{3+} phân bố đều trên cả hai vị trí A và B, còn cation M^{2+} chiếm hoàn toàn vị trí B, với công thức $(B)[AB]O_4$. Ví dụ Fe_3O_4 với phân bố $(Fe^{3+})[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4$ và $NiFe_2O_4$ với phân bố $(Fe^{3+})[Ni^{2+}Fe^{3+}]O_4$.

- Spinel hỗn hợp ($0 < x < 1$): các cation M^{2+} và Fe^{3+} phân bố đồng thời trên cả hai vị trí A và B, ví dụ $MnFe_2O_4$ với cấu hình $(Mn_{0,8}Fe_{0,2})[Mn_{0,2}Fe_{1,8}]O_4$ [18], trong khi với $CoFe_2O_4$, cấu trúc có thể chuyển từ đảo sang hỗn hợp tùy điều kiện chế tạo [19]. Đặc biệt, ở kích thước nano, độ nghịch đảo x thường sai khác đáng kể so với vật liệu khối, từ đó ảnh hưởng trực tiếp đến các tính chất vật lý của hệ.

1.2. Vai trò của năng lượng trường tinh thể trong ferit spinel

1.2.1. Sơ lược thuyết trường tinh thể

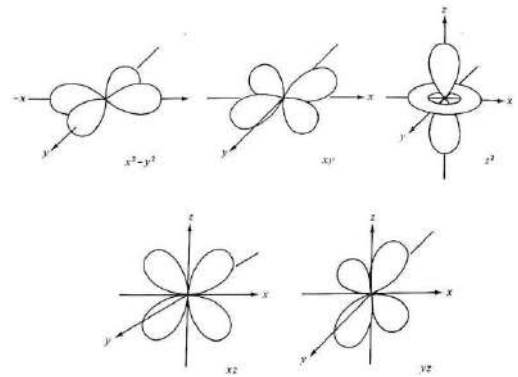
Lý thuyết trường tinh thể (CFT) được phát triển bởi Hans Bethe [20] và John H. van Vleck [21] nhằm mô tả sự tách mức năng lượng của các orbital điện tử (đặc biệt là orbital d của kim loại chuyển tiếp) dưới tác dụng của trường tĩnh điện do các phối tử bao quanh ion kim loại trung tâm tạo ra.

Theo CFT, các phối tử được xem như các điện tích điểm tạo ra trường Coulomb tác dụng lên ion kim loại. Trong trạng thái tự do, năm orbital d là suy biến về năng lượng. Tuy nhiên, khi đặt trong trường phối tử, tương tác tĩnh điện này phá vỡ tính suy biến, làm tách các mức năng lượng tùy theo hình học phối trí.

CFT giả thiết tương tác kim loại–phối tử là thuần tĩnh điện, không xét đến sự chồng phủ orbital hay bản chất cộng hóa trị. Mặc dù đơn giản, mô hình này vẫn giải thích hiệu quả nhiều tính chất của các hợp chất kim loại chuyển tiếp như phổ hấp thụ, tính chất từ và độ bền cấu trúc, bao gồm cả ferit spinel.

Về mặt vi mô, sự tách mức năng lượng phụ thuộc vào định hướng không gian của các orbital d . Các electron $3d$ (với $n = 3$, $l = 2$) phân bố trong năm orbital d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} ,

$d_{x^2-y^2}$ và d_{z^2} tương ứng với 5 số lượng tử từ $m_l = 0, \pm 1, \pm 2$. Các orbital d_{xy} , d_{xz}



Hình 1.2. Các thùy của orbital d .

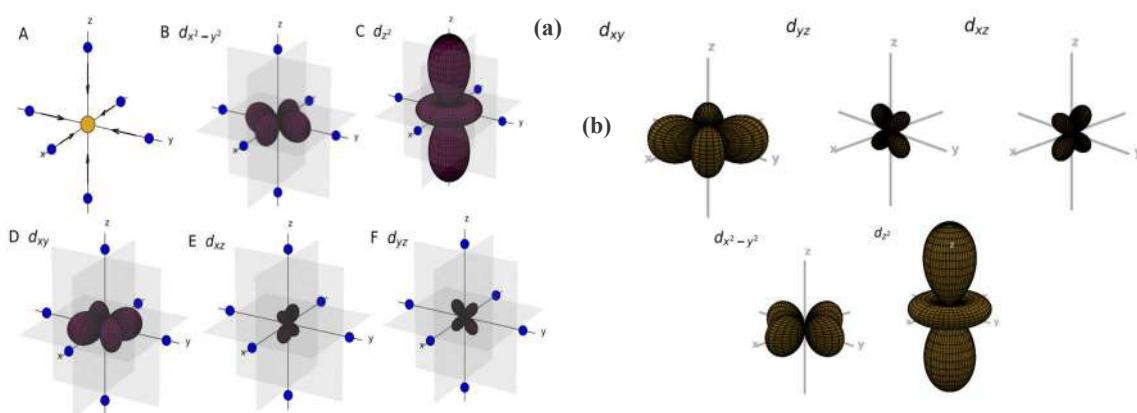
và d_{yz} định hướng giữa các trục, trong khi $d_{x^2-y^2}$ và d_{z^2} định hướng dọc theo các trục tọa độ (**Hình 1.2**). Trong trường đối xứng cầu, các orbital vẫn suy biến. Tuy nhiên, trong các trường phối trí thực như bát diện hoặc tứ diện, các orbital hướng trực tiếp về phía phối tử sẽ chịu lực đẩy Coulomb mạnh hơn và có năng lượng cao hơn. Sự tách mức năng lượng này quyết định phân bố electron và trạng thái spin, từ đó chi phối các tính chất quang và từ của vật liệu ferit spinel.

1.2.2. Sự ổn định năng lượng của trường tinh thể

Năng lượng ổn định trường tinh thể (CFSE) là độ giảm năng lượng của ion kim loại khi các electron phân bố vào các orbital d có năng lượng thấp hơn sau khi bị tách mức trong trường phối tử. Giá trị CFSE phụ thuộc vào số electron d của ion kim loại, độ lớn năng lượng tách mức trường tinh thể (Δ) và cấu hình phân bố electron giữa các mức năng lượng. Trong trường tinh thể bát diện, năm orbital d tách thành hai nhóm: nhóm t_{2g} gồm các orbital d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} có năng lượng thấp hơn, và nhóm e_g gồm các orbital d_{z^2} và $d_{x^2-y^2}$ có năng lượng cao hơn (**Hình 1.3a**). Nếu số electron trong t_{2g} là x và trong e_g là y , thì:

$$CFSE_{oct} = (-0,4x + 0,6y)\Delta_{cf,o} \quad (1.1)$$

trong đó: $\Delta_{cf,o}$ là năng lượng tách mức trường bát diện (**Hình 1.4a**).



Hình 1.3. Mô hình 2 nhóm orbital của ion 3d trong (a) trường tinh thể bát diện và (b) trường tinh thể tứ diện.

Trong trường tinh thể tứ diện, thứ tự bị đảo ngược: Hai orbital d_{z^2} và $d_{x^2-y^2}$ (nhóm e) có năng lượng thấp hơn, trong khi ba orbital d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} (nhóm t_2) có năng lượng cao hơn (**Hình 1.3b**). Nếu số electron trong nhóm e là x và trong nhóm t_2 là y , thì:

$$CFSE_{tet} = (-0,6x + 0,4y)\Delta_{cf,t} \quad (1.2)$$

với $\Delta_{cf,t} \approx \frac{4}{9}\Delta_{cf,o}$. Do đó, độ tách mức trong trường bát diện lớn hơn so với trường tứ diện, và hiệu ứng trường tinh thể nhìn chung mạnh hơn trong cấu hình bát diện (**Hình 1.4b**).

Sự khác biệt CFSE giữa hai vị trí được gọi là năng lượng ổn định vị trí bát diện (OSSE), đóng vai trò quyết định trong phân bố cation trong cấu trúc spinel. Ion có CFSE lớn hơn ưu tiên chiếm vị trí B và ngược lại sẽ ưu tiên chiếm vị trí A. Xét cấu hình điện tử $3d$:

- Các ion $3d^0$, $3d^5$ và $3d^{10}$ (có spin cao) đều có $CFSE = 0$, do đó không có ưu tiên rõ rệt giữa vị trí tứ diện và bát diện.

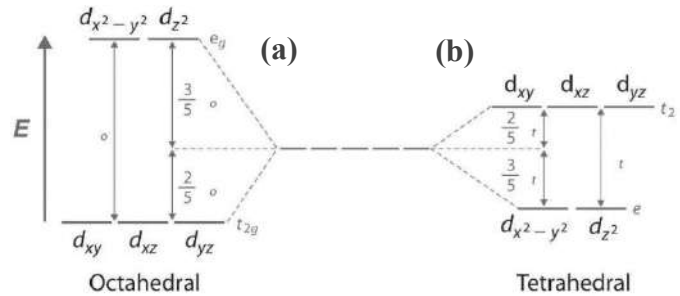
- Các ion $3d^3$ và $3d^8$ có CFSE lớn nhất trong trường bát diện ($-1,2\Delta_{cf,o}$) nên ưu tiên mạnh vị trí B.

+ Các ion $3d^1$, $3d^2$, $3d^4$, $3d^6$, $3d^7$ và $3d^9$ có $-0,4\Delta_{cf,o} \leq CFSE = -0,8\Delta_{cf,o}$ do đó vẫn có xu hướng chiếm vị trí bát diện nhưng yếu hơn so với các ion $3d^3$ và $3d^8$.

Do đó, cấu trúc spinel thuận hay đảo phụ thuộc vào cạnh tranh CFSE giữa các cation. Spinel đảo thường hình thành khi cation có CFSE lớn chiếm vị trí bát diện, trong khi spinel thuận xuất hiện khi CFSE không đóng vai trò chi phối. Các quy luật này được tổng hợp trong **Bảng 1.1**. Như vậy, CFSE không chỉ quyết định phân bố cation mà còn ảnh hưởng gián tiếp đến tương tác siêu trao đổi A–B, từ đó chi phối tính chất từ của ferit spinel.

Bảng 1.1. Các kiểu cấu trúc spinel.

Ion kim loại hóa trị II tại vị trí A (A^{II})	Ion kim loại hóa trị III tại vị trí B (B^{III})	Kiểu cấu trúc spinel
Kim loại không chuyển tiếp hoặc kim loại chuyển tiếp có một trong các cấu hình d^0 , d^5 và d^{10}	Kim loại không chuyển tiếp	Spinel thuận
Kim loại không chuyển tiếp hoặc kim loại chuyển tiếp có một trong các cấu hình d^0 , d^5 và d^{10}	Kim loại chuyển tiếp có một trong các cấu hình d^1 , d^2 , d^3 , d^4 , d^6 , d^7 , d^8 , d^9	Spinel thuận
Kim loại không chuyển tiếp hoặc kim loại chuyển tiếp có một trong các cấu hình d^1 , d^2 , d^3 , d^4 , d^7 , d^8 , d^9	Kim loại không chuyển tiếp hoặc kim loại chuyển tiếp có một trong các cấu hình d^0 , d^5 và d^{10}	Spinel đảo
Kim loại chuyển tiếp có CFSE cao hơn	Kim loại chuyển tiếp có CFSE thấp hơn	Spinel đảo



Hình 1.4. Giản đồ phân tách năng lượng orbital d trong trường tinh thể bát diện và tứ diện.

1.3. Xác định phân bố ion kim loại bằng kỹ thuật Rietveld

Sự phân bố cation trong ferit spinel (hay thừa số nghịch đảo) ảnh hưởng trực tiếp đến tương tác siêu trao đổi giữa hai phân mạng A–B, do đó quyết định các tính chất vật lý, đặc biệt là tính chất từ của vật liệu [22]. Phân bố này phụ thuộc vào nhiều yếu tố như phương pháp chế tạo, nhiệt độ và môi trường thiêu kết, cũng như thành phần pha tạp.

Nhiều kỹ thuật đã được sử dụng để xác định phân bố cation như nhiễu xạ tia X và neutron kết hợp tinh chỉnh Rietveld, phổ tán xạ Raman, phổ Mössbauer, cộng hưởng từ hạt nhân, phổ quang điện tử tia X (XPS) và các phép đo từ hóa [23-25]. Trong đó, tinh chỉnh Rietveld từ dữ liệu nhiễu xạ (đặc biệt là nhiễu xạ neutron) là phương pháp hiệu quả nhất để định lượng phân bố cation trong mạng tinh thể.

Phương pháp Rietveld dựa trên việc khớp toàn bộ dữ liệu nhiễu xạ với mô hình cấu trúc ban đầu, trong đó các tham số như hằng số mạng, vị trí nguyên tử và đặc biệt là hệ số chiếm chỗ (*occupancy*) tại các vị trí tứ diện và bát diện được tối ưu hóa nhằm giảm sai khác giữa dữ liệu thực nghiệm và tính toán. Từ các hệ số chiếm chỗ này, có thể suy ra trực tiếp phân bố cation.

Giả sử tỷ lệ các ion hóa trị II và III tại vị trí A lần lượt là n_A^{II} và n_A^{III} và tại vị trí B lần lượt là n_B^{II} và n_B^{III} . Gọi x và y lần lượt là số ion của kim loại hóa trị II và III tại các vị trí tương ứng, ta có 2 hệ phương trình tương đương sau để tìm x và y :

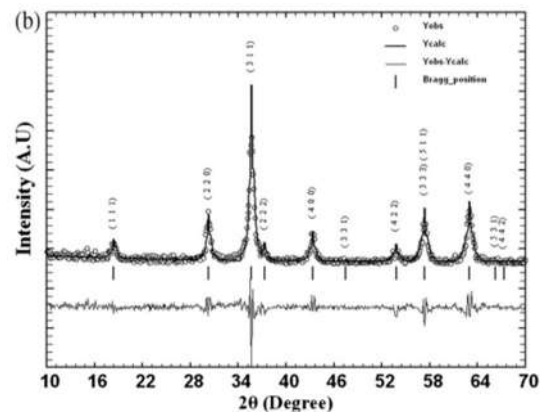
$$\text{Tại vị trí A: } \begin{cases} x + y = 1 \\ \frac{x}{n_A^{II}} = \frac{y}{n_A^{III}} \end{cases} \quad (1.3a)$$

$$\text{Tại vị trí B: } \begin{cases} x + y = 2 \\ \frac{x}{n_B^{II}} = \frac{y}{n_B^{III}} \end{cases} \quad (1.3b)$$

Từ đó có thể xác định phân bố cation và thừa số nghịch đảo của cấu trúc spinel.

Cần lưu ý rằng độ chính xác của phương pháp phụ thuộc mạnh vào chất lượng dữ liệu nhiễu xạ và độ tương phản hệ số tán xạ giữa các nguyên tố. Trong nhiễu xạ tia X, các nguyên tố có số nguyên tử gần nhau (như Fe và Co) khó phân biệt, do đó nhiễu xạ neutron thường cho kết quả tin cậy hơn. Ngoài ra, các ràng buộc vật lý (ví dụ tổng hệ số chiếm chỗ) cần được áp dụng trong quá trình tinh chỉnh.

L. Kumar và cộng sự [26] đã xác định phân bố cation của CoFe_2O_4 tổng hợp bằng



Hình 1.5. Giải đồ XRD và kết quả tinh chỉnh Rietveld của mẫu CoFe_2O_4 được chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa [26].

phương pháp đồng kết tủa và nung ở 400°C là: $(\text{Co}_{0,23}^{2+}\text{Fe}_{0,77}^{3+})[\text{Co}_{0,77}^{2+}\text{Fe}_{1,23}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$ (hình 1.5), cho thấy xu hướng hình thành cấu trúc gần với spinel đảo.

Như vậy, tinh chỉnh Rietveld không chỉ cho phép xác định định lượng phân bố cation mà còn cung cấp cơ sở liên hệ giữa cấu trúc tinh thể và các tính chất vật lý của ferit spinel. Trong thực tế, việc kết hợp với các kỹ thuật bổ trợ như Mössbauer hoặc XPS là hết sức cần thiết để giảm tính không duy nhất của nghiệm.

1.4. Các tham số cấu trúc của ferit spinel

Sự thay thế các cation có bán kính lớn hơn Fe^{3+} (như Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , ...) tại các vị trí A hoặc B dẫn đến sự tăng hằng số mạng và thể tích ô cơ sở của cấu trúc spinel. Biến dạng này gắn liền với sự dịch chuyển của ion oxy, được mô tả thông qua tham số oxy (u). Tham số u đặc trưng cho độ lệch vị trí của O^{2-} so với cấu trúc lý tưởng. Khi u tăng, khoảng cách cation–oxy tại vị trí tứ diện (R_A) tăng, trong khi tại vị trí bát diện (R_B) giảm; và ngược lại [27]. Do đó, u đóng vai trò quan trọng trong việc điều chỉnh hình học cục bộ của hai phân mạng.

Giá trị lý tưởng của u phụ thuộc vào hệ tọa độ. Nếu gốc tọa độ đặt tại tâm tứ diện, ta có $u = u_{ideal}^A = 0,375$ (3/8); trong khi nếu gốc tọa độ đặt tại tâm bát diện thì $u = u_{ideal}^B = 0,250$ (1/4). Hai hệ này liên hệ với nhau qua phép tịnh tiến $u_{ideal}^A = u_{ideal}^B + 0,125$. Trong thực tế, u thường lệch khỏi giá trị lý tưởng do biến dạng mạng, kéo theo thay đổi hằng số mạng (a) và độ dài liên kết. Trong hệ tọa độ tứ diện, hằng số mạng lý thuyết được xác định theo biểu thức [28]:

$$a_{th} = \frac{8}{3\sqrt{3}} [(\bar{r}_A + \bar{r}_O) + \sqrt{3}(\bar{r}_B + \bar{r}_O)] \quad (1.4a)$$

hoặc:

$$a_{th} = \frac{8\bar{r}_A}{3\sqrt{3}} + \frac{8\bar{r}_B}{3} \quad (1.4b)$$

Trong đó, $\bar{r}_O$, $\bar{r}_A$ và $\bar{r}_B$ lần lượt là bán kính ion trung bình của oxy, tại vị trí A và B, được tính toán từ:

$$\bar{r}_A = a\sqrt{3}(u - 0,25) \quad (1.4c)$$

$$\bar{r}_B = a\left(\frac{5}{8} - u\right) \quad (1.4d)$$

Hoặc:

$$\bar{r}_A = C(\text{M}_A^{2+}) \cdot r(\text{M}_A^{2+}) + C(\text{Fe}_A^{3+}) \cdot r(\text{Fe}_A^{3+}) \quad (1.5a)$$

$$\bar{r}_B = \frac{C(\text{M}_B^{2+}) \cdot r(\text{M}_B^{2+}) + C(\text{Fe}_B^{3+}) \cdot r(\text{Fe}_B^{3+})}{2} \quad (1.5b)$$

trong đó C là nồng độ của ion, và với bán kính ion (r) phụ thuộc số phối trí, ví dụ Fe^{3+} có giá trị ~0,49 Å (tứ diện, số phối trí là 4) và ~0,645 Å (bát diện, số phối trí là 6) [29].

Cường độ tương tác từ trong mạng spinel có thể được đặc trưng thông qua

khoảng cách nhảy (*hopping length*) [30-31]:

$$L_A = \frac{a\sqrt{3}}{4} \quad (1.6a)$$

$$L_B = \frac{a\sqrt{2}}{4} \quad (1.6b)$$

Các độ dài liên kết trung bình giữa cation–oxy (d_{AO} , d_{BO}) [30,31]:

Liên kết A/B và ion Oxy	d_{AO} (A-O)	d_{BO} (B-O)
Công thức (1.7)	$a_{exp}\sqrt{3}\left(u - \frac{1}{4}\right)$	$a_{exp}\left(3u^2 - \frac{11}{4}u + \frac{43}{64}\right)^{1/2}$

Các tham số hình học đặc trưng (d_{AOE} , d_{BOE} , d_{BOEU}) [30,31]:

Độ dài cạnh	Cạnh tứ diện d_{AOE}	Cạnh bát diện d_{BOE}	Cạnh bát diện d_{BOEU}
Công thức (1.8)	$a_{exp}\sqrt{2}\left(2u - \frac{1}{2}\right)$	$a_{exp}\sqrt{2}(1 - 2u)$	$a_{exp}\left(4u^2 - 3u + \frac{11}{16}\right)^{1/2}$

Các tham số này phản ánh trực tiếp biến dạng hình học của mạng tinh thể, từ đó ảnh hưởng đến góc và độ dài liên kết A–O–B - yếu tố chi phối tương tác siêu trao đổi.

Sự pha tạp (ion đất hiếm hoặc kim loại chuyển tiếp) làm thay đổi u , hằng số mạng và độ dài liên kết, dẫn đến biến đổi đáng kể các tính chất quang, điện và đặc biệt là tính chất từ. Đáng chú ý, các ion phi từ có thể làm suy giảm tương tác siêu trao đổi, thậm chí gây chuyển pha từ sắt từ/fe-ri từ sang thuận từ trong những điều kiện nhất định [32].

Như vậy, các tham số cấu trúc (u , a , khoảng cách liên kết) đóng vai trò then chốt trong việc điều khiển tính chất từ của ferit thông qua ảnh hưởng trực tiếp đến tương tác siêu trao đổi.

1.5. Tính chất từ của ferit spinel

Tính chất từ của spinel MFe_2O_4 được quyết định bởi sự phân bố cation tại hai vị trí A, B và cường độ tương tác trao đổi giữa các ion kim loại. Ở kích thước nano, các yếu tố như hiệu ứng bề mặt, sự tái phân bố cation và tương tác liên hạt gây ra những biến đổi đặc trưng so với vật liệu khối. Do đó, việc phân tích bản chất các tương tác này là cơ sở cốt lõi để giải thích hành vi từ tính của hệ vật liệu.

1.5.1. Nguồn gốc từ tính

Trong cấu trúc spinel, các ion từ phân bố trên hai phân mạng A và B, trong đó tương tác từ chủ yếu được chi phối bởi cơ chế siêu trao đổi (*superexchange*) thông qua ion oxy. Ba dạng tương tác có thể xảy ra là A–O–A, B–O–B và A–O–B, trong đó tương tác A–O–B là mạnh nhất và thường mang bản chất phản sắt từ. Do mô-men từ của hai phân mạng không cân bằng, hệ thể hiện tính chất fe-ri từ đặc trưng. Theo

mô hình hai phân mạng của Néel, mô-men từ tổng trên một đơn vị công thức được xác định bằng:

$$n_B = M_B - M_A (\mu_B) \quad (1.9)$$

trong đó, M_B và M_A lần lượt là mô-men từ của phân mạng B và A (đơn vị μ_B). Tuy nhiên, trong các hệ thực, đặc biệt là vật liệu nano, sự cạnh tranh giữa các tương tác trao đổi có thể dẫn đến cấu hình spin không cộng tuyến. Khi đó, mô hình Yafet–Kittel được sử dụng [33]:

$$n_B = M_B \cos \theta_{YK} - M_A (\mu_B) \quad (1.10)$$

Sự xuất hiện của góc lệch θ_{YK} phản ánh vai trò gia tăng của tương tác B–O–B; khi góc này tăng, mô-men từ tổng bị suy giảm do độ nghiêng của các spin.

Cường độ tương tác siêu trao đổi phụ thuộc mạnh vào hình học mạng tinh thể, đặc biệt là độ dài và góc liên kết. Các độ dài liên kết cation–anion (p, q, r, s) được xác định [30]:

Liên kết cation-anion	p	q	r	s
Công thức (1.11)	$a_{exp} \left(\frac{5}{8} - u \right)$	$a_{exp} \sqrt{3} \left(u - \frac{1}{4} \right)$	$a_{exp} \sqrt{11} \left(u - \frac{1}{4} \right)$	$a_{exp} \sqrt{3} \left(\frac{u}{3} + \frac{1}{8} \right)$

Độ dài liên kết giữa các cation (b, c, d, e, f) [30]:

Liên kết cation	b	c	d	e	f
Công thức (1.12)	$\sqrt{2} \frac{a_{exp}}{4}$	$\sqrt{11} \frac{a_{exp}}{8}$	$\sqrt{3} \frac{a_{exp}}{4}$	$\sqrt{3} \frac{3a_{exp}}{8}$	$\sqrt{6} \frac{a_{exp}}{4}$

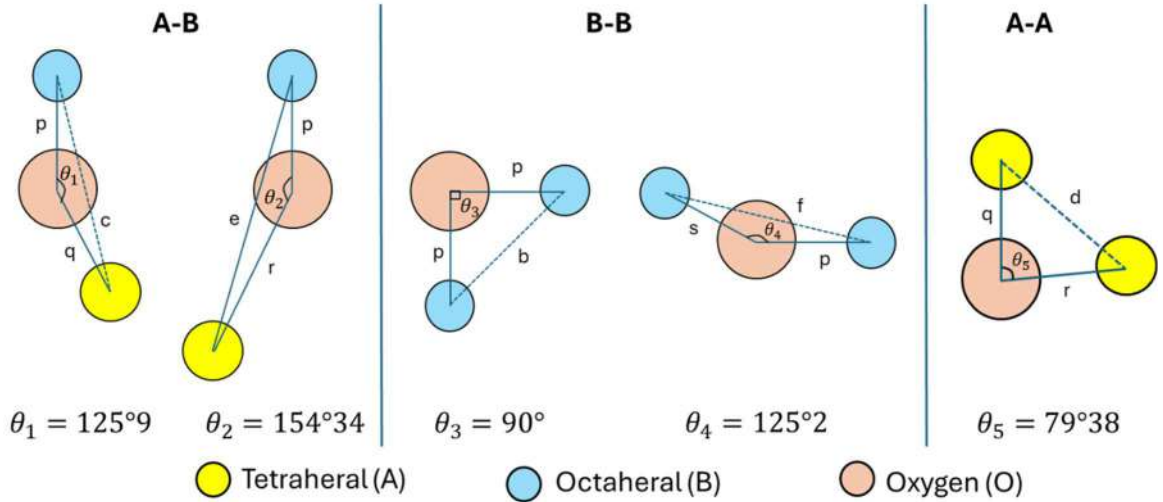
Các góc liên kết giữa các ion kim loại được tính dựa vào từ các giá trị trên bao gồm liên kết liên mạng A – B ($\theta_1; \theta_2$):

Góc liên kết	θ_1	θ_2
Công thức (1.13)	$\cos^{-1} \left(\frac{p^2 + q^2 - c^2}{2pq} \right)$	$\cos^{-1} \left(\frac{p^2 + r^2 - e^2}{2pr} \right)$

và liên kết nội mạng A – A (θ_5); B – B ($\theta_3; \theta_4$):

Góc liên kết	θ_3	θ_4	θ_5
Công thức (1.14)	$\cos^{-1} \left(\frac{2p^2 - b^2}{2p^2} \right)$	$\cos^{-1} \left(\frac{p^2 + s^2 - f^2}{2ps} \right)$	$\cos^{-1} \left(\frac{r^2 + q^2 - d^2}{2rq} \right)$

Hình 1.6 minh họa hình ảnh các độ dài và góc liên kết cho trường hợp spinel lý tưởng từ các tính toán trên. Tương tác A–O–B mạnh khi góc liên kết tiến gần 180° và độ dài liên kết giảm. Ngược lại, sự tăng của khoảng cách và lệch góc làm suy yếu tương tác trao đổi. Do đó, các biến đổi nhỏ của tham số cấu trúc (u, a) có thể dẫn đến thay đổi đáng kể tính chất từ.



Hình 1.6. Cấu hình các cặp ion trong spinel với khoảng cách và góc liên kết tối ưu cho tương tác từ [29].

Xét ảnh hưởng của thừa số nghịch đảo x , mô-men từ của hệ $(M_{1-x}^{2+}Fe_x^{3+})_A [M_x^{2+}Fe_{2-x}^{3+}]_B O_4$ sẽ là:

$$n_B = x\mu_M + (2 - x)\mu_{Fe^{3+}} - [(1 - x)\mu_{M^{2+}} + x\mu_{Fe^{3+}}] \quad (1.15a)$$

$$\text{Hay: } n_B = (2x - 1)\mu_{M^{2+}} + 2(1 - x)\mu_{Fe^{3+}} \quad (1.15b)$$

Biểu thức này cho thấy mô-men từ phụ thuộc trực tiếp vào phân bố cation. Trong spinel đảo lý tưởng, đóng góp của Fe^{3+} tại hai phân mạng gần như triệt tiêu, nên mô-men tổng chủ yếu do ion M^{2+} tại vị trí B quyết định. Trên cơ sở đó, giá trị từ độ bão hòa lý thuyết của ferit MFe_2O_4 có thể được ước lượng từ **công thức (1.15b) (Bảng 1.2)**.

Do ảnh hưởng của trường tinh thể, các ion kim loại chuyển tiếp trong ferit thường tồn tại ở trạng thái spin cao, dẫn đến mô-men từ nguyên tử lớn. Tuy nhiên, trong vật liệu thực, đặc biệt ở kích thước nano, các yếu tố như phân bố cation không lý tưởng, hiệu ứng bề mặt, khuyết tật mạng và spin không cộng tuyến làm giảm đáng kể giá trị từ độ bão hòa so với lý thuyết. Ví dụ, nano $ZnFe_2O_4$ có mô-men từ chỉ khoảng $0,46 \mu_B$ [34], phản ánh sự sai lệch phân bố cation và hiệu ứng kích thước.

Bảng 1.2. Mô-men từ bão hòa của một vài ferit MFe_2O_4 .

Công thức hóa học (MFe_2O_4)	Công thức cấu tạo	Cấu hình điện tử và spin của ion M^{2+}		Kiểu cấu trúc spinel	Từ độ bão hòa (μ_B)
		Cấu hình	Spin (μ_B)		
$CoFe_2O_4$	$(Fe^{3+})[Co^{2+}Fe^{3+}]O_4$	$3d^7$	3	Spinel đảo	3
$CoFe_2O_4$	$(Co^{2+})[Fe^{3+}]O_4$	$3d^7$	3	Spinel thuận	7
$CuFe_2O_4$	$(Fe^{3+})[Cu^{2+}Fe^{3+}]O_4$	$3d^9$	1	Spinel đảo	1
$MnFe_2O_4$	$(Fe^{3+})[Mn^{2+}Fe^{3+}]O_4$	$3d^5$	5	Spinel đảo	5
Fe_3O_4	$(Fe^{3+})[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4$	$3d^6$	4	Spinel đảo	4

Công thức hóa học (MFe ₂ O ₄)	Công thức cấu tạo	Cấu hình điện tử và spin của ion M ²⁺		Kiểu cấu trúc spinel	Từ độ bão hòa (μ_B)
		Cấu hình	Spin (μ_B)		
NiFe ₂ O ₄	(Fe ³⁺)[Ni ²⁺ Fe ³⁺]O ₄	3d ⁸	2	Spinel đảo	2
ZnFe ₂ O ₄	(Zn ²⁺)[Fe ³⁺]O ₄	3d ¹⁰	0	Spinel thuận	10

Như vậy, tính chất từ của ferit spinel là kết quả của sự tương tác phức tạp giữa: (i) phân bố cation (thừa số nghịch đảo x); (ii) tham số cấu trúc (u , a , độ dài và góc liên kết); (iii) cơ chế siêu trao đổi và (iv) hiệu ứng kích thước nano.

1.5.2. Các yếu tố ảnh hưởng lên tính chất từ

a. Vai trò của kích thước hạt

Trong vật liệu khối, các tham số như độ nghịch đảo, kích thước, hình thái, từ độ bão hòa và dị hướng từ ít biến đổi với cùng thành phần. Tuy nhiên, ở thang nano, các đại lượng này thay đổi mạnh do hiệu ứng kích thước và bề mặt. Một đặc trưng quan trọng là sự tồn tại của trạng thái đơn đô-men. Khi kích thước hạt giảm xuống dưới giá trị tới hạn D_c , việc hình thành vách đô-men không còn có lợi về mặt năng lượng. Nguyên nhân là do năng lượng vách đô-men ($E_{wall} \propto A \cdot \gamma$) với A là diện tích vách và γ là mật độ năng lượng bề mặt vách giảm chậm hơn ($\propto D^2$) so với sự sụt giảm của năng lượng từ tĩnh ($\propto D^3$). Để duy trì mức năng lượng tối thiểu, hệ sẽ chuyển dịch sang trạng thái đơn đô-men duy nhất. Trong trạng thái này, cơ chế đảo từ không còn dựa trên sự dịch chuyển vách đô-men như ở vật liệu khối, mà xảy ra thông qua quá trình sự quay đồng thời của toàn bộ mô-men từ (*coherent rotation*). Vì quá trình đảo từ phải vượt qua năng lượng dị hướng của cả hạt, đòi hỏi một từ trường lớn hơn so với cơ chế dịch chuyển vách đô-men nên lực kháng từ (H_c) tăng lên. Khi kích thước tiếp tục giảm, năng lượng dị hướng từ của hạt ($E = KV$), trong đó K là hằng số dị hướng từ và V là thể tích hạt từ) trở nên so sánh được với năng lượng nhiệt $k_B T$ làm cho mô-men từ của hạt có thể đảo chiều ngẫu nhiên dưới tác dụng của dao động nhiệt, dẫn đến trạng thái siêu thuận từ.

Trạng thái này được đặc trưng bởi nhiệt độ khóa T_B , là nhiệt độ phân chia giữa hai chế độ từ:

- $T < T_B$: mô-men từ bị “khóa”, hệ thể hiện tính chất giống fe-ro từ (có H_c và từ dư M_r).

- $T_B < T < T_c$: hệ chuyển sang trạng thái siêu thuận từ, với $H_c \approx 0$ và $M_r \approx 0$). Trong vùng siêu thuận từ, các mô-men từ dao động ngẫu nhiên theo thời gian, làm cho vật liệu có hành vi tương tự thuận từ nhưng với mô-men hiệu dụng lớn hơn nhiều.

Hình 1.7 minh họa sự phụ thuộc của H_c theo kích thước hạt, với ba vùng đặc trưng: (i) siêu thuận từ, (ii) đơn đô-men (cực đại), và (iii) đa đô-men: H_c giảm do sự hình thành vách đô-men.

Kích thước tới hạn D_c (chuyển từ đơn đô-men sang đa đô-men) xấp xỉ [36]:

$$D_c = \frac{6\sqrt{AK}}{\mu_0 M_s^2} \quad (1.16)$$

ở đây, A là hằng số trao đổi, K là hằng số dị hướng từ, μ_0 là độ từ thẩm chân

không và M_s là từ độ bão hòa. Giá trị D_c phụ thuộc vào vật liệu và hình dạng hạt, thường trong khoảng 10–100 nm [15]. Ví dụ, với Fe_3O_4 , D_c khoảng 76 nm cho hạt lập phương và 128 nm cho hạt cầu hoặc 30–46 nm trong một số nghiên cứu khác [37]. Giá trị hiệu dụng ~ 120 nm được ghi nhận với phân bố kích thước rộng [37], trong khi với CoFe_2O_4 nhỏ hơn 100 nm [38]. Giới hạn siêu thuận từ cũng phụ thuộc vật liệu: ~ 20 nm (Fe_3O_4) [37–39], ~ 7 nm (CoFe_2O_4) [40–42], và ~ 43 nm (MnFe_2O_4) [5, 43–44]. Các hạt nano ở trạng thái siêu thuận từ đặc biệt quan trọng trong y sinh (dẫn truyền thuốc, MHT) do không có từ dư sau khi loại bỏ từ trường [2].

b. Hiệu ứng bề mặt và hiện tượng bất trật tự spin

Khi kích thước giảm, tỷ lệ nguyên tử bề mặt tăng, làm phá vỡ môi trường phối trí và các liên kết siêu trao đổi, dẫn đến hiệu ứng bề mặt rõ rệt [45]. Tại bề mặt, số phối trí giảm làm gián đoạn tương tác A–O–B, khiến các spin bị nghiêng hoặc định hướng ngẫu nhiên, hình thành lớp bất trật tự spin (*spin disorder*) [46]. Lớp này có thể biểu hiện như lớp từ mềm, thủy tinh spin (*spin glass*) hoặc lớp chết từ (*magnetic dead layer*) bao quanh lõi fe-ri từ [3]. Độ dày của lớp bất trật tự spin phụ thuộc vào kích thước hạt, phương pháp chế tạo và mức độ khuyết tật bề mặt.

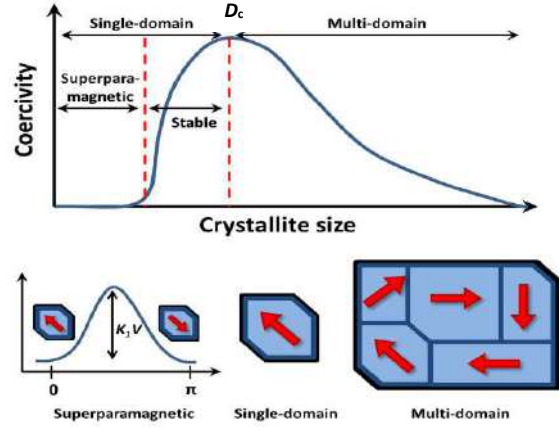
Hiệu ứng bề mặt dẫn đến một số hệ quả quan trọng đối với tính chất từ của nano ferit [6]:

- Giảm từ độ bão hòa M_s : do các spin bề mặt không đóng góp hiệu quả vào mô-men tổng. Với giả thiết hạt hình cầu có độ dày lớp vỏ là δ , từ độ bão hòa có thể được mô tả gần đúng theo quan hệ:

$$M_s(D) = M_{s,bulk}(1 - 2\delta/D)^3, \quad (1.17)$$

- Tăng dị hướng từ hiệu dụng K_{eff} : do đóng góp của dị hướng bề mặt.

- Biến dạng đường cong từ trễ: xuất hiện tính bất thuận nghịch trong từ trường cao (*high-field irreversibility*). Điều này có thể quan sát thấy trong **Hình 1.8** ở đó tại



Hình 1.7. Sự phụ thuộc kích thước hạt của lực kháng từ [35].

nhệt độ dưới 50 K trong từ trường cao ($H = 70$ kOe), các đường ZFC và FC tách ra thành 2 nhánh rất rõ rệt [45].

- Xuất hiện tương tác hiệu dịch (*exchange bias*) trong một số hệ lõi-vỏ do tương tác giữa lõi có trật tự và lớp bất trật tự spin bề mặt như có thể quan sát thấy trong **Hình 1.9** cho các mẫu hạt nano Fe_3O_4 đặc và rỗng [47].

Các nghiên cứu tán xạ neutron cho thấy mức độ rối loạn spin phụ thuộc mạnh vào kích thước và liên quan trực tiếp đến dị hướng bề mặt [39]. Ngoài ra, các khuyết tật như khuyết thiếu oxy, sai hỏng mạng và biến đổi trạng thái oxy hóa cũng làm tăng rối loạn spin [48].

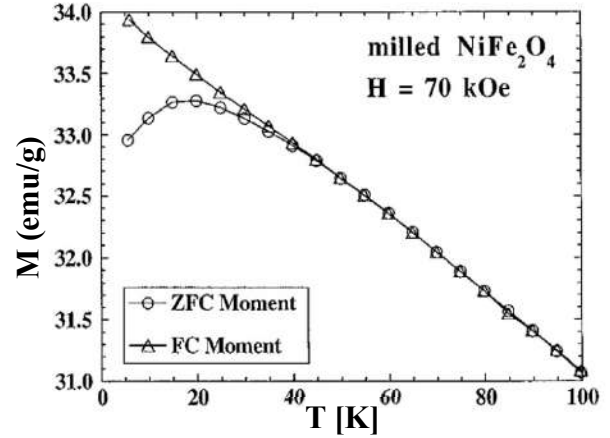
Mô hình lõi-vỏ thường được sử dụng, trong đó lõi có trật tự fe-ri từ và vỏ gồm các spin bất trật tự [49]. Khi kích thước giảm, tỷ phần lớp vỏ tăng, làm suy giảm M_s và thay đổi T_B .

Chất lượng tinh thể và xử lý bề mặt cũng đóng vai trò quan trọng: các hạt có độ kết tinh cao và bề mặt được kiểm soát tốt sẽ giảm hiệu ứng bất trật tự spin, trong khi hệ nhiều khuyết tật cho thấy sự suy giảm mạnh tính chất từ [50].

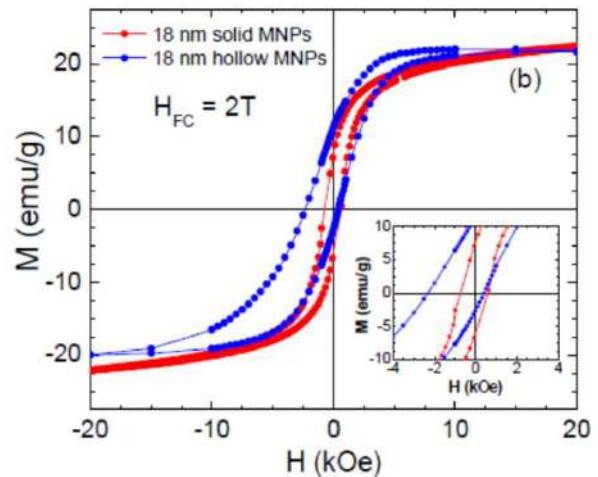
1.5.3. Các tương tác từ

Bên cạnh ảnh hưởng của kích thước và hiệu ứng bề mặt, trong các hệ nano ferit thực, đặc biệt khi mật độ hạt cao hoặc có kết tụ, các tương tác liên hạt cần được xem xét để mô tả đầy đủ hành vi từ. Nhìn chung, các tương tác từ trong hệ nano ferit có thể được phân thành hai nhóm chính:

- Tương tác nội hạt (*intra-particle interactions*): bao gồm tương tác siêu trao đổi giữa các ion kim loại trong cùng một hạt (A–O–B, A–O–A, B–O–B), đã được trình bày ở **mục 1.5.1** [50].



Hình 1.8: Sự phụ thuộc nhiệt độ của từ độ của các hạt nano NiFe_2O_4 trong chế độ làm lạnh có từ trường (FC) và làm lạnh không có từ trường (ZFC) [45].



Hình 1.9. Sự phụ thuộc từ trường của từ độ của các hạt nano Fe_3O_4 cho hai loại (hạt đặc và rỗng). Hình phụ chỉ rõ trạng thái hiệu dịch của cả hai mẫu [47].

- Tương tác liên hạt (*inter-particle interactions*): bao gồm (i) tương tác trao đổi trực tiếp giữa các hạt (*exchange coupling*, khi các hạt tiếp xúc hoặc có cầu nối hóa học); (ii) tương tác lưỡng cực từ (*dipole–dipole interaction*), và (iii) trong một số trường hợp đặc biệt, tương tác qua môi trường trung gian [51].

Trong đó, tương tác lưỡng cực là cơ chế phổ biến nhất do không yêu cầu tiếp xúc trực tiếp và có bản chất tầm xa [52,53]. Cường độ của nó phụ thuộc mạnh vào khoảng cách và mô-men từ của hạt. Chính vì vậy, nó thường là nguồn gốc chi phối các hiệu ứng tập thể trong hệ hạt nano ferit. Trên cơ sở đó, cần xem xét chi tiết hơn vai trò của tương tác lưỡng cực đối với hành vi từ của hệ vật liệu này trong các điều kiện phân bố hạt khác nhau.

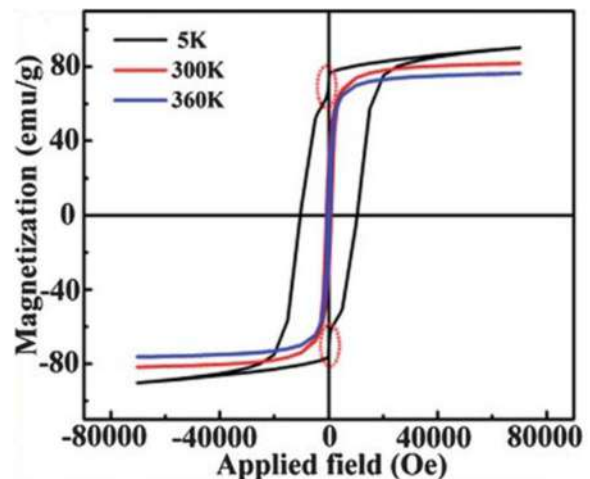
a. Vai trò của tương tác lưỡng cực lên tính chất từ

Hiệu ứng bề mặt làm giảm mô-men từ hiệu dụng của từng hạt (mô hình lõi–vỏ), từ đó ảnh hưởng trực tiếp đến tương tác lưỡng cực [54]. Tương tác này có thể đóng vai trò như một dị hướng cảm ứng, làm thay đổi các đại lượng vĩ mô như H_c , T_B và dạng đường cong từ trễ [55], mặc dù trong một số trường hợp có thể gây xu hướng ngược lại [56].

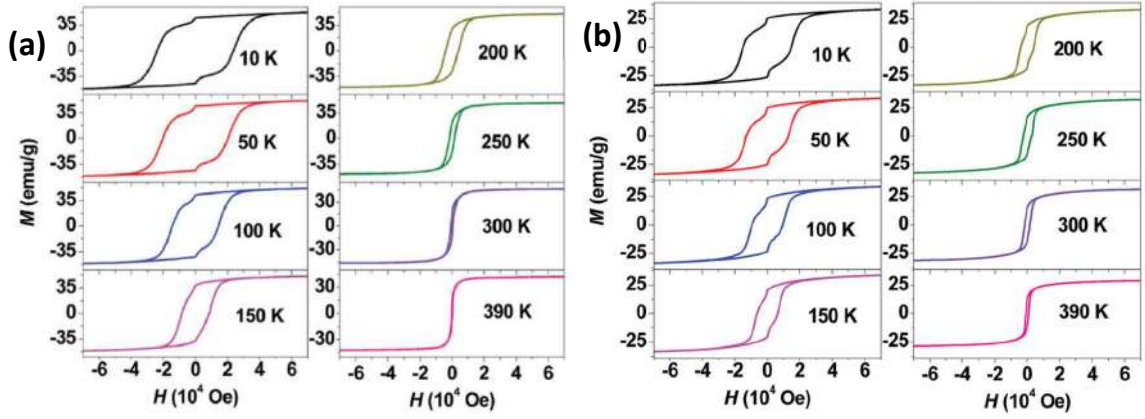
Các đặc điểm này không chỉ ảnh hưởng đến tính chất của từng hạt riêng lẻ mà còn chi phối cường độ của tương tác lưỡng cực giữa các hạt, do tương tác này phụ thuộc trực tiếp vào độ lớn mô-men từ và sự định hướng của chúng.

Lý thuyết và thực nghiệm cho thấy tương tác lưỡng cực mạnh làm giảm tỷ số độ vuông $R_{sq} = M_r/M_s$ [56,57]. Khi nồng độ hạt tăng, hệ có thể chuyển từ siêu thuận từ độc lập sang các trạng thái tập thể như siêu thủy tinh spin (SSG) hoặc siêu thuận từ tương tác [58,59].

Một số quan sát điển hình cho thấy sự tương tác phức tạp giữa spin bề mặt và tương tác lưỡng cực. Ví dụ, Fu và cộng sự [7] quan sát bước nhảy tại $H = 0$ của ống nano CoFe_2O_4 tại 5 K (hình 1.10), liên quan đến hiệu ứng ghim spin và dị hướng tinh thể; trong khi Xu và cộng sự [42] nhấn mạnh vai trò kết hợp của bất trật tự spin và tương tác lưỡng cực của các đường cong từ trễ dưới 200 K trong hệ $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (hình 1.11).



Hình 1.10. Vòng từ trễ tại 5 K, 300 K và 360 K của ống nano CoFe_2O_4 [7].

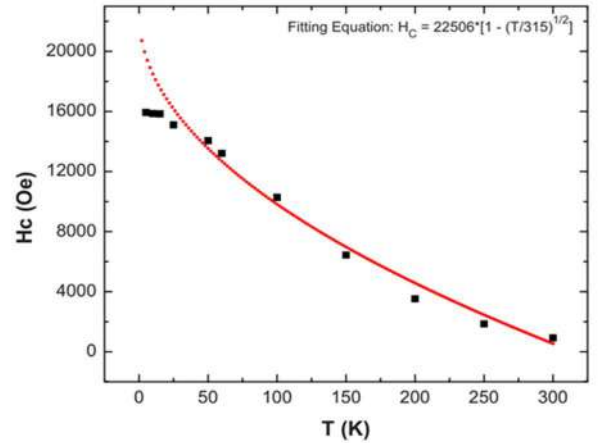


Hình 1.11. Vòng từ trễ tại các nhiệt độ khác nhau của các hạt nano (a) CoFe_2O_4 và (b) $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ [42].

Đối với các hạt nano đơn miền ở trạng thái không tương tác và có định hướng ngẫu nhiên, mối quan hệ giữa lực kháng từ (H_c) và nhiệt độ (T) dưới nhiệt độ T_B được mô tả chính xác bởi định luật Kneller [60]:

$$H_c(T) = H_{c0}[1 - (T/T_B)^{1/2}] \quad (1.18)$$

trong đó, H_{c0} là giá trị của lực kháng từ tại $T = 0$ K. Tuy nhiên, sai lệch thực nghiệm tại nhiệt độ thấp dưới 30 K đối với hạt CoFe_2O_4 kích thước ~ 26 nm (**Hình 1.12**) phản ánh sự tồn tại của tương tác lưỡng cực và đóng băng spin bề mặt [60] làm hạn chế khả năng định hướng của spin lõi theo từ trường ngoài và dẫn đến sự bão hòa của H_c ở nhiệt độ thấp. Kết quả tương tự cũng được xác nhận thông qua mô phỏng Monte Carlo bởi Iglesias và Labarta [61].



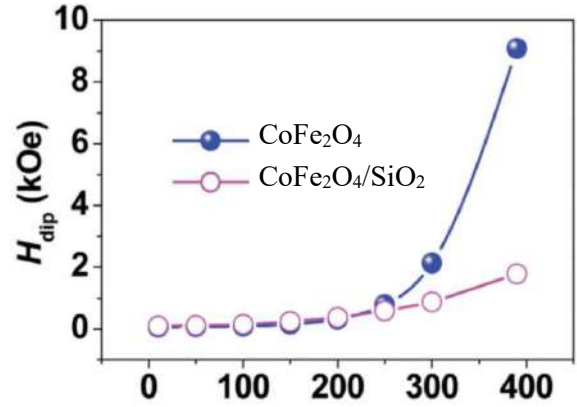
Hình 1.12. Sự phụ thuộc nhiệt độ của lực kháng từ và đường làm khớp theo phương trình (1.17) của CoFe_2O_4 [60].

Trong các hệ có tương tác, đặc biệt là khi tồn tại tương tác lưỡng cực mạnh, mô hình hạt không tương tác như Stoner–Wohlfarth (SW) không còn phù hợp hoàn toàn. Theo mô hình SW, đối với hệ hạt không tương tác và định hướng ngẫu nhiên, tỷ số M_r/M_s có giá trị đặc trưng (0,5 đối với dị hướng đơn trục) và 0,832 (với $K_1 > 0$) hoặc 0,87 (với $K_1 < 0$) đối với dị hướng lập phương [62]. Tuy nhiên, khi M_r/M_s giảm xuống dưới 0,3; cho thấy sự hiện diện của tương tác liên hạt mạnh, đặc biệt là tương tác lưỡng cực [27]. Sự sai lệch khỏi giá trị lý thuyết của mô hình SW do đó phản ánh vai trò của các tương tác tập thể trong hệ.

Để đánh giá định lượng đóng góp của tương tác lưỡng cực, trường lưỡng cực cực đại giữa các hạt lân cận có thể được ước tính theo biểu thức [63]:

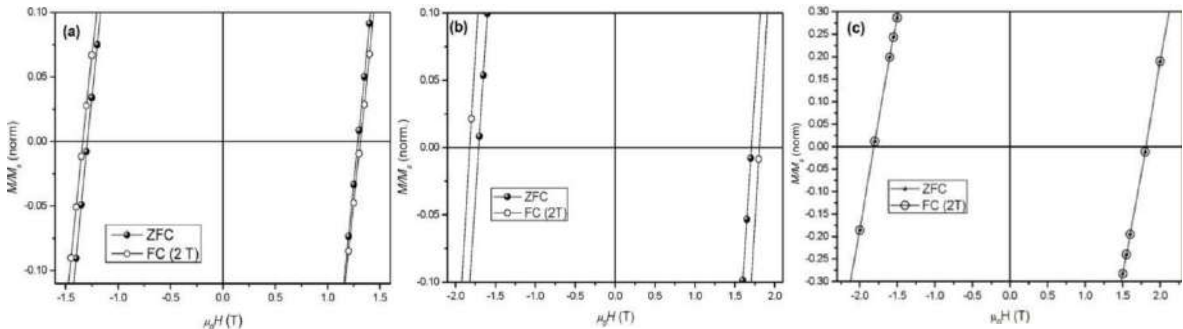
$$H_{\text{dip}} = \frac{2\mu}{d_{\text{ip}}^3} \quad (1.19)$$

trong đó $\mu = M_s \cdot V_M$ là mô-men từ của một hạt, V_M là thể tích của hạt từ tại các nhiệt độ được tính bởi công thức $V_M = 25k_B T_B / K_{\text{eff}}$ và d_{ip} là khoảng cách giữa 2 tâm của hạt với giả thiết các hạt có dạng hình cầu hoặc hình lập phương. Kết quả thực nghiệm của 2 mẫu CoFe_2O_4 và $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ chỉ ra trong **Hình 1.13** cho thấy tại nhiệt độ thấp, H_{dip} có giá trị nhỏ và đóng góp của tương tác lưỡng cực là không đáng kể; khi đó dị hướng bề mặt chiếm ưu thế. Ngược lại, ở nhiệt độ cao hơn, H_{dip} tăng nhanh, cho thấy vai trò ngày càng quan trọng của tương tác lưỡng cực trong việc làm tăng hằng số dị hướng hiệu dụng K_{eff} .



Hình 1.13. Sự phụ thuộc nhiệt độ của H_{dip} của CoFe_2O_4 và $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ [42].

Ngoài ra, đóng góp của dị hướng bề mặt có thể được đánh giá thông qua từ trường tương tác H_{ex} , xác định từ đường cong từ trễ. Giá trị $H_{\text{ex}} \neq 0$ phản ánh sự tồn tại của liên kết trao đổi giữa lớp spin bề mặt mất trật tự và lõi từ, tương tự tương tác hiệu dịch [64]. Các nghiên cứu thực nghiệm cho thấy H_{ex} tăng khi kích thước hạt giảm và bằng 0 trong mẫu 8 nm (**hình 1.14c**). Điều này là do sự tăng tỷ lệ nguyên tử trên bề mặt so với toàn bộ thể tích của hạt và do đó dẫn đến sự gia tăng thành phần dị hướng bề mặt. Tuy nhiên, họ cũng nhận thấy rằng mặc dù hằng số dị hướng bề mặt K_s tăng lên khi kích thước hạt giảm nhưng hầu như không ảnh hưởng đến các tính chất vĩ mô của mẫu tức là H_c và K_{eff} tăng theo kích thước hạt.



Hình 1.14. Đường cong từ trễ tại 5 K của CoFe_2O_4 có kích thước khác nhau [53].

Để hiểu rõ vai trò của tương tác lưỡng cực trong việc điều chỉnh tính chất từ của hệ hạt nano, cần xem xét sự cạnh tranh giữa các thang năng lượng đặc trưng trong hệ, bao gồm năng lượng dị hướng từ, năng lượng nhiệt, năng lượng Zeeman và năng lượng tương tác lưỡng cực.

Đối với một hạt nano dị hướng đơn trục, năng lượng dị hướng từ được biểu diễn bởi:

$$E_A = K_{\text{eff}} V \sin^2 \varphi \quad (1.20)$$

trong đó K_{eff} là hằng số dị hướng từ hiệu dụng, V là thể tích hạt và φ là góc giữa mô-men từ của hạt và trục dễ (**Hình 1.15**). Năng lượng này xác định rào thế năng nội tại ngăn cản sự đảo chiều của mô-men từ từ trục dễ (cân bằng bền với năng lượng thấp nhất) sang trục khó (năng lượng cực đại) và do đó chi phối nhiệt độ khóa T_B [66].

Năng lượng nhiệt được cho bởi:

$$E_T = k_B T \quad (1.21)$$

trong đó k_B là hằng số Boltzmann và T là nhiệt độ tuyệt đối. Khi $E_T \approx E_A$, mô-men từ của hạt có thể dao động tự do giữa các trạng thái cân bằng, dẫn đến trạng thái siêu thuận từ không tương tác.

Năng lượng Zeeman xuất hiện khi đặt hệ vào từ trường ngoài (H) [65]:

$$E_Z = -m\mu_0 H \cos \phi \quad (1.22)$$

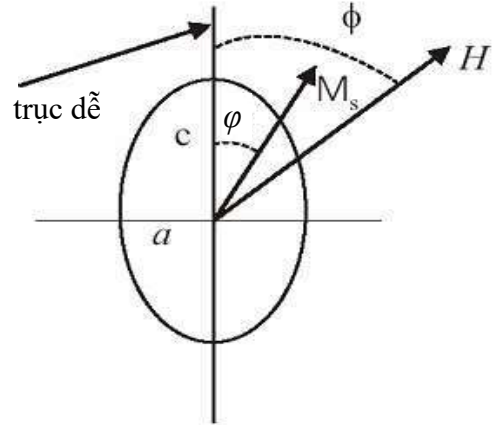
Năng lượng này làm biến dạng rào thế năng E_A , hạ thấp rào thế theo hướng của từ trường và nâng cao rào thế theo hướng ngược lại. Sự cạnh tranh giữa E_Z và E_A chính là cơ chế cốt lõi quyết định lực kháng từ H_c .

Trong khi đó, năng lượng tương tác lưỡng cực giữa hai hạt nano có thể được xấp xỉ bởi công thức (1.19) [51, 63]

Khác với tương tác trao đổi, tương tác lưỡng cực là tương tác tầm xa (*long range interaction*) và luôn tồn tại ngay cả khi các hạt không tiếp xúc trực tiếp. Từ các biểu thức trên, có thể thấy rằng trạng thái từ của hệ hạt nano được quyết định bởi sự cạnh tranh giữa ba thang năng lượng:

- Khi $E_A \gg E_T$ và $E_{\text{dip}} \ll E_A$: hệ biểu hiện hành vi giống các hạt đơn miền không tương tác, phù hợp với mô hình SW. Trong trường hợp này, trường Zeeman phải đủ lớn để thắng rào thế E_A nhằm thực hiện quá trình đảo từ.

- Khi $E_T \gg E_A$: Năng lượng nhiệt phá vỡ vai trò của cả rào thế và năng lượng Zeeman ở trường thấp khiến hệ chuyển sang trạng thái siêu thuận từ.



Hình 1.15. Hệ tọa độ cho quá trình đảo từ trong một hạt đơn đô-men. Từ trường ngoài tạo một góc ϕ so với trục dễ và tạo ra từ độ tổng cộng tạo góc ϕ so với trục dễ [65].

- Khi $E_{\text{dip}} \sim E_A$: tương tác lưỡng cực đóng vai trò đáng kể làm thay đổi rào thế hiệu dụng ($E_{\text{eff}} = E_A + E_{\text{dip}}$), lúc này E_Z không chỉ phải vượt qua dị hướng của một hạt mà còn phải lớn hơn năng lượng liên kết của cả hệ, dẫn đến các hiệu ứng tập thể như tăng lực kháng từ, dịch chuyển nhiệt độ khóa và xuất hiện trạng thái SSG [67].

Đặc biệt, trong các hệ có mật độ hạt cao hoặc khoảng cách giữa các hạt nhỏ, E_{dip} có thể trở nên cùng bậc với E_A , làm thay đổi đáng kể động học đảo chiều từ và dẫn đến sự sai lệch khỏi các mô hình cổ điển cho hệ không tương tác. Đây chính là cơ sở vật lý giải thích cho sự tăng cường của hằng số dị hướng hiệu dụng K_{eff} cũng như sự xuất hiện của các trạng thái từ tập thể trong các hệ hạt nano ferit. Đặc biệt, trong các hệ hạt nano ferit có mật độ cao, sự kết hợp giữa E_Z và E_{dip} , giải thích cho hiện tượng bất thuận nghịch từ trường cao, nơi tương tác tầm xa và sự mất trật tự bề mặt ngăn cản các spin đạt đến trạng thái bão hòa hoàn toàn dù E_Z rất lớn.

b. Siêu thuận từ tương tác

Trong trường hợp lý tưởng, trạng thái siêu thuận từ được mô tả cho các hạt nano không tương tác, khi năng lượng nhiệt đủ lớn để vượt qua rào cản dị hướng (KV), dẫn đến sự đảo chiều ngẫu nhiên của mô-men từ. Tuy nhiên, trong các hệ thực, khi khoảng cách giữa các hạt giảm xuống, tương tác lưỡng cực xuất hiện và làm thay đổi đáng kể cơ chế này [66,68]. Khi đó, rào cản năng lượng hiệu dụng không còn đơn thuần là năng lượng dị hướng mà được xác định:

$$E_{\text{eff}} = KV + E_{\text{int}} \quad (1.23)$$

trong đó, E_{int} biểu diễn đóng góp của tương tác liên hạt, chủ yếu là tương tác lưỡng cực.

Sự gia tăng của E_{eff} dẫn đến một số hệ quả quan trọng. Trước hết, T_B dịch chuyển về phía nhiệt độ cao hơn so với hệ các hạt cô lập, phản ánh sự ổn định tăng lên của trạng thái từ. Đồng thời, thời gian hồi phục từ tăng lên đáng kể do mô-men từ phải vượt qua một rào thế lớn hơn, làm chậm động học đảo chiều. Hệ quả là H_c có thể xuất hiện ngay cả trong vùng nhiệt độ mà theo lý thuyết không tương tác, hệ đã ở trạng thái siêu thuận từ.

Một biểu hiện quan trọng của siêu thuận từ tương tác là sự sai lệch khỏi hành vi Langevin cổ điển. Trong hệ không tương tác, các đường cong từ hóa chuẩn hóa M/M_s khi biểu diễn theo biến H/T sẽ chồng khít lên nhau. Tuy nhiên, trong các hệ có tương tác, sự chồng khít này không còn được duy trì (**Hình 1.16a**), phản ánh vai trò của năng lượng tương tác.

Để mô tả hiện tượng này, Allia và cộng sự [52] đã đề xuất đưa vào một nhiệt độ tương tác hiệu dụng T^* , liên hệ với năng lượng tương tác qua:

$$\varepsilon_D = k_B T^* \quad (1.24)$$

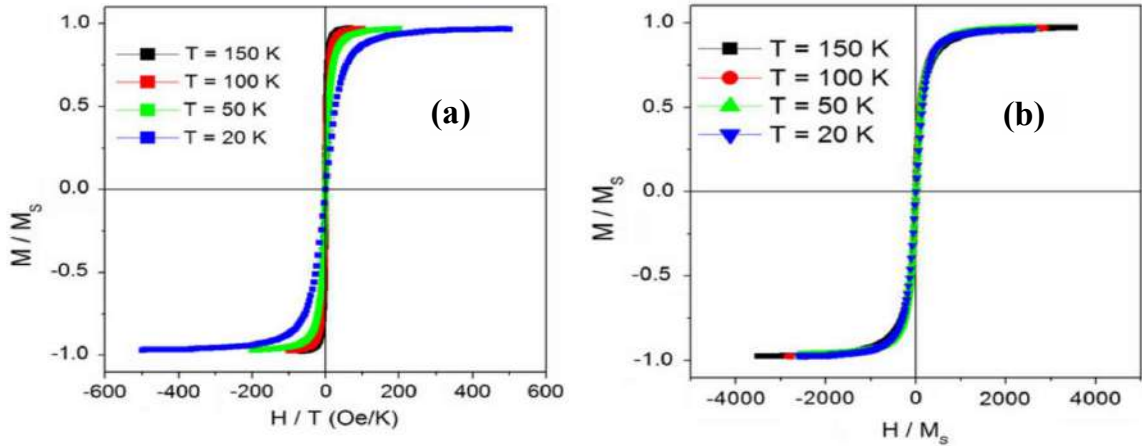
Khi đó, hàm Langevin được hiệu chỉnh thành:

$$M = N\mu L\left(\frac{\mu H}{k_B(T+T^*)}\right), \quad (1.25a)$$

Vì $M_s = N\mu$ nên phương trình (1.25a) có thể viết thành:

$$\frac{M}{M_s} = L\left(\frac{\mu H}{k_B(T+T^*)}\right), \quad (1.25b) \text{ hoặc dạng khác: } \frac{M}{M_s} = L\left(C \frac{\mu H}{M_s(T+T^*)}\right) \quad (1.25c)$$

Với cách biểu diễn này, các đường cong từ hóa tại các nhiệt độ khác nhau có thể quy về một đường cong chung khi sử dụng biến số hiệu dụng (**Hình 1.16b**). Tham số T^* do đó cung cấp một đại lượng định lượng phản ánh cường độ tương tác lưỡng cực trong hệ.



Hình 1.16. (a) Sự phụ thuộc (H/T) và (b) (H/M_s) của các đường cong từ hóa chuẩn hóa M/M_s cho Fe_3O_4 trong môi trường polyethylene glycol diacrylate [52].

Như vậy, siêu thuận từ trong các hệ nano ferit thực chất là một trạng thái chuyển tiếp, chịu ảnh hưởng mạnh của tương tác liên hạt. Việc xét đến tương tác này là cần thiết để mô tả chính xác hành vi từ của vật liệu, đặc biệt trong các hệ có mật độ cao.

c. Tương quan giữa dị hướng từ tinh thể và từ độ bão hòa

Mối liên hệ giữa hằng số dị hướng từ tinh thể bậc một K_1 và độ từ hóa bão hòa M_s là một trong những vấn đề cơ bản trong từ học, bởi cả hai đại lượng này đều bắt nguồn từ tương tác trao đổi và cấu trúc spin vi mô của hệ. Dựa trên lý thuyết dị hướng cục bộ nhiệt động lực học, H. B. Callen và E. Callen đã đề xuất mối quan hệ thực nghiệm–lý thuyết giữa $K_1(T)$ và $M_s(T)$ như sau [69]:

$$K_1(T)/K_1(0) = [M_s(T)/M_s(0)]^q, \quad (1.26)$$

trong đó, số mũ $q = l(l+1)/2$ phụ thuộc vào đối xứng tinh thể và mức độ tương quan spin. Ở đây, l là bậc của hàm cầu điều hòa mô tả sự phụ thuộc góc của năng lượng dị hướng. Theo các phân tích của John Hasbrouck van Vleck và Clarence Zener [70,71], giá trị của q thay đổi tùy theo đối xứng và mức độ tương quan spin, cụ thể với hệ đơn trục (hexagonal): $q \approx 3$, gần như không phụ thuộc tương quan spin, trong

khi với hệ lập phương $q \approx 6$ nếu không tương quan và $q \approx 10$ nếu tương quan mạnh.

Các dự đoán này phù hợp khá tốt với thực nghiệm trên các vật liệu kim loại như Fe và Ni [70]. Tuy nhiên, trong các hệ nano ferit, giá trị q có thể sai khác đáng kể do ảnh hưởng của kích thước hạt, hiệu ứng bề mặt và tương tác liên hạt. Ví dụ, các giá trị q thực nghiệm có thể thay đổi trong khoảng rộng từ ~ 1 đến $\sim 4-5$ tùy theo hệ vật liệu và điều kiện chế tạo [72,73]. Điều này cho thấy mối liên hệ giữa K_1 và M_s trong vật liệu nano mang tính chất hiệu dụng, phản ánh không chỉ trật tự spin trong lõi mà còn cả đóng góp của lớp bề mặt và tương tác tập thể.

Bên cạnh mô hình Callen–Callen, một biểu thức thực nghiệm khác do Brukhatov–Kirensky đề xuất cho vật liệu sắt từ lập phương là [74]:

$$K_1(T)/K_1(0) = \exp(-BT^2) \quad (1.27)$$

Trong khi đó, sự phụ thuộc nhiệt độ của từ độ bão hòa thường tuân theo định luật Bloch:

$$M_s(T) = M_s(0)(1 - AT^{3/2}) \quad (1.28)$$

Kết hợp hai biểu thức (1.26) và (1.28), có thể xấp xỉ:

$$K_1(T)/K_1(0) = \left(1 - AT^{3/2}\right)^q \sim \exp(-qAT^{3/2}) \quad (1.29)$$

Biểu thức này cho thấy dị hướng từ suy giảm nhanh hơn so với từ độ bão hòa khi nhiệt độ tăng, do K_1 nhạy hơn với dao động nhiệt của hệ spin.

Đối với các hệ nano ferit spinel, mối tương quan giữa K_1 và M_s còn chịu ảnh hưởng mạnh của hiệu ứng bề mặt (làm giảm M_s nhưng có thể tăng dị hướng hiệu dụng), phân bố cation (ảnh hưởng đến tương tác siêu trao đổi) và tương tác lưỡng cực giữa các hạt. Do đó, trong nhiều trường hợp, giá trị q thu được từ thực nghiệm không chỉ phản ánh đối xứng tinh thể mà còn là thông số đặc trưng cho mức độ tương quan spin hiệu dụng trong hệ nano. Điều này cung cấp một công cụ hữu ích để phân tích mối liên hệ giữa cấu trúc vi mô và tính chất từ của các vật liệu ferit kích thước nano.

Các phân tích trên cho thấy tính chất từ của hệ nano ferit chịu chi phối mạnh bởi phân bố cation, hiệu ứng bề mặt và tương tác liên hạt. Tuy nhiên, các yếu tố này không chỉ ảnh hưởng đến hành vi từ mà còn tác động trực tiếp đến cấu trúc điện tử của vật liệu. Do đó, để có cái nhìn toàn diện về bản chất vật lý của hệ, cần khảo sát thêm các tính chất quang học, vốn phản ánh trực tiếp các trạng thái năng lượng và cơ chế chuyển dời điện tử trong vật liệu.

1.6. Tính chất quang của ferit spinel

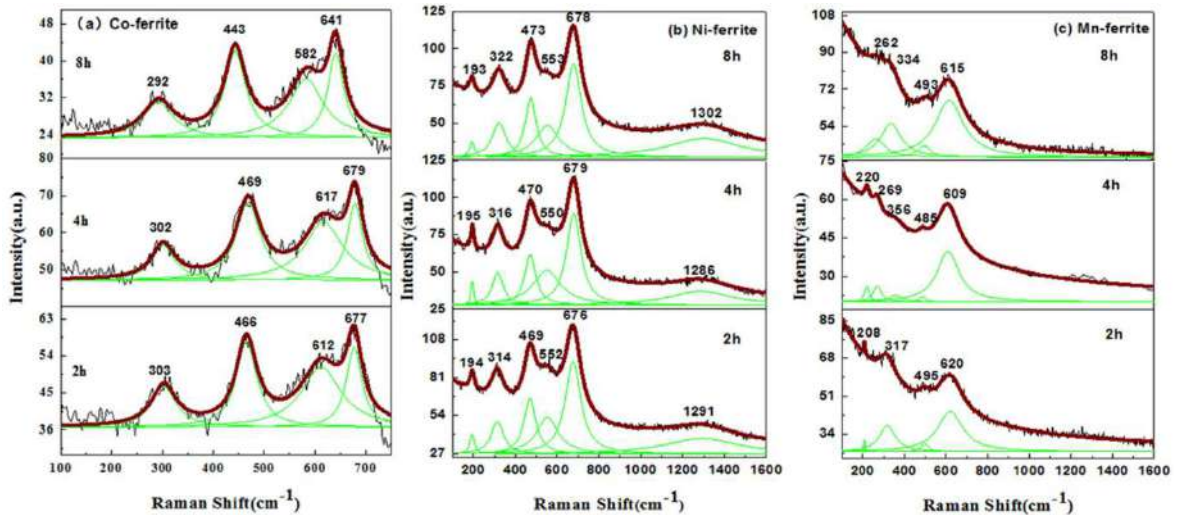
1.6.1. Đặc trưng phổ tán xạ Raman

Quang phổ Raman là một công cụ nhạy để khảo sát cấu trúc tinh thể, biến dạng mạng và phân bố cation trong ferit spinel, nhờ khả năng phản ánh trực tiếp các dao động mạng. Vì vậy, kỹ thuật này đóng vai trò bổ trợ quan trọng cho nhiều xạ trong

việc làm rõ cấu trúc vi mô của vật liệu.

Theo lý thuyết nhóm, cấu trúc spinel lập phương ($Fd\bar{3}m$, $Z = 8$) có 56 nguyên tử trong ô cơ sở. Phân tích dao động tại tâm vùng Brillouin cho thấy các dao động quang học được phân thành các biểu diễn không suy biến và suy biến theo đối xứng của mạng. Đối với cấu trúc spinel lý tưởng, các mode dao động tích cực Raman được biểu diễn bởi $A_{1g} + E_g + 3T_{2g}$, trong đó các mode A_{1g} , E_g và T_{2g} chủ yếu liên quan đến dao động của anion O^{2-} tại vị trí Wyckoff 32e, trong khi các mode T_{2g} có thể bao gồm đóng góp từ dao động tương đối của các cation tại các vị trí 8a (tứ diện) và 16d (bát diện) của hệ spinel. Các mode tích cực hồng ngoại thuộc biểu diễn $4T_{1u}$, trong khi T_{1g} , $2A_{2u}$, và $2E_u$ là các mode không hoạt động (*silent modes*) tức đều không tích cực Raman và tích cực hồng ngoại. Như vậy, phổ tán xạ Raman lý tưởng của ferit spinel MFe_2O_4 gồm 5 mode đặc trưng A_{1g} , E_g và 3 mode T_{2g} , với thứ tự số sóng tăng dần $T_{2g}(1) < E_g < T_{2g}(2) < T_{2g}(3) < A_{1g}$.

Về bản chất dao động, mode A_{1g} ($> 600 \text{ cm}^{-1}$) có cường độ mạnh nhất, đặc trưng cho dao động kéo dãn đối xứng và mode E_g liên quan đến dao động uốn đối xứng của liên kết kim loại–oxy tại vị trí A (vị trí 8a), trong khi các mode T_{2g} chủ yếu phản ánh dao động tại vị trí B và chuyển động tịnh tiến của khối tứ diện. Sự tách đỉnh A_{1g} trong một số trường hợp thường liên quan đến sự trao đổi cation giữa hai phân mạng [75].



Hình 1.17. Phổ tán xạ Raman của MFe_2O_4 ($M = \text{Co}, \text{Mn}$ và Ni) với các kích thước hạt khác nhau [76].

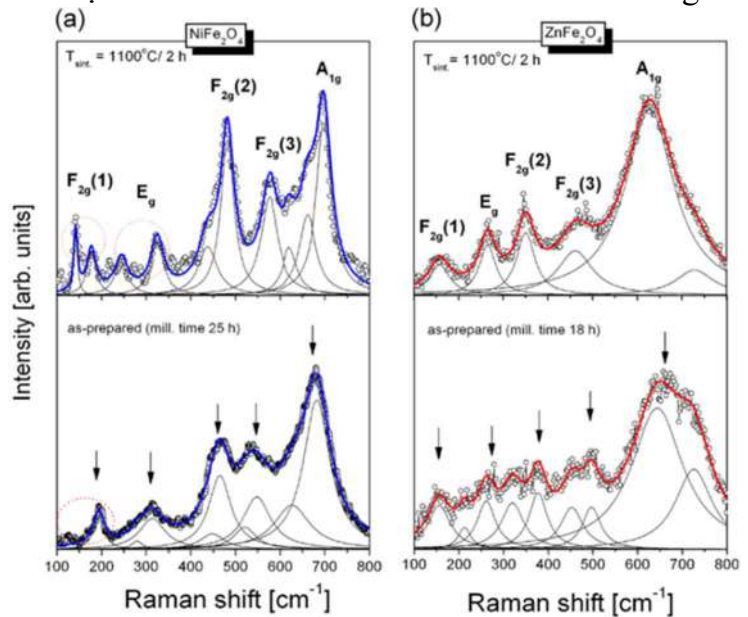
Trong vật liệu nano, phổ tán xạ Raman thường có dạng mở rộng, bất đối xứng và chồng lấp đỉnh do ảnh hưởng của kích thước hạt, ứng suất mạng và mất trật tự cation. Vì vậy, việc phân tách các đỉnh (*deconvolution*) là cần thiết để xác định chính xác các mode dao động.

Wang và cộng sự [76] đã khảo sát các nano ferit MFe_2O_4 ($M = Co, Mn$ và Ni) với kích thước khác nhau và quan sát thấy các đỉnh Raman bị mở rộng và chồng lấp mạnh (**Hình 1.17**). Đối với $CoFe_2O_4$, các mode E_g , T_{2g} và A_{1g} xuất hiện ở khoảng 300, 460 và 670 cm^{-1} , trong đó A_{1g} bị tách thành hai thành phần, phản ánh sự phân bố cation không đồng nhất. Sự dịch chuyển vị trí đỉnh theo thời gian nung cho thấy quá trình tái sắp xếp cation giữa vị trí A và B, đồng thời làm thay đổi độ dài liên kết và ứng suất mạng.

Đối với $NiFe_2O_4$, có thể quan sát tương đối đầy đủ 5 mode Raman, cho thấy cấu trúc trật tự hơn. Ngược lại, $MnFe_2O_4$ chủ yếu bị chi phối bởi mode A_{1g} , các mode khác yếu hơn, phản ánh mức độ nghịch đảo và trật tự cation thấp hơn. Ngoài ra, sự xuất hiện đỉnh $\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ trong $NiFe_2O_4$ được cho là của pha phụ Fe_2O_3 , cho thấy phổ tán xạ Raman cũng là công cụ hiệu quả để đánh giá độ tinh khiết pha.

Trong các spinel đảo hoặc hỗn hợp, sự phân bố cation trên cả hai vị trí A và B làm giảm đối xứng mạng, dẫn đến sự tách các mode cơ bản và có thể làm tăng số lượng đỉnh quan sát được (tối đa ~ 10 đỉnh).

Lazarević và cộng sự [77] đã nghiên cứu phổ tán xạ Raman của $NiFe_2O_4$ và $ZnFe_2O_4$ (**Hình 1.18**). Sau nghiền cơ, cả hai mẫu đều xuất hiện khoảng 9 đỉnh, phản ánh trạng thái bất trật tự cao. Sau khi nung, $ZnFe_2O_4$ chỉ còn ~ 6 đỉnh, trong khi $NiFe_2O_4$ có thể xuất hiện tới 10 đỉnh, cho thấy mức độ tách mode mạnh hơn.



Hình 1.18. Phổ tán xạ Raman của các mẫu nano $NiFe_2O_4$ và $ZnFe_2O_4$ [77].

Sự khác biệt này liên quan trực tiếp đến bản chất cấu trúc:

- Ni^{2+} có cấu hình điện tử $3d^8$ và $NiFe_2O_4$ là spinel đảo $(Fe^{3+})[Ni^{2+}Fe^{3+}]O_4$ với hai loại cation khác nhau tại vị trí B làm giảm đối xứng cục bộ, dẫn đến sự tách mức dao động mạnh hơn và do đó làm xuất hiện số lượng đỉnh Raman nhiều hơn.

- Zn^{2+} có cấu hình $3d^{10}$ và $ZnFe_2O_4$ là spinel thuận $(Zn^{2+})[Fe_2^{3+}]O_4$ với môi trường bát diện đồng nhất hơn nên phổ tán xạ Raman đơn giản hơn.

- Trước khi nung, cả hai hệ có thể tồn tại ở trạng thái spinel hỗn hợp với phân bố cation ngẫu nhiên, làm tăng biến dạng mạng và số lượng đỉnh Raman. Sau khi xử

lý nhiệt, cấu trúc tiến tới trạng thái trật tự hơn, làm giảm số đỉnh và làm rõ các mode đặc trưng.

Như vậy, phổ tán xạ Raman không chỉ phản ánh cấu trúc tinh thể mà còn đặc biệt nhạy với phân bố cation và biến dạng cục bộ, do đó là công cụ hiệu quả để nghiên cứu các hệ ferit spinel kích thước nano.

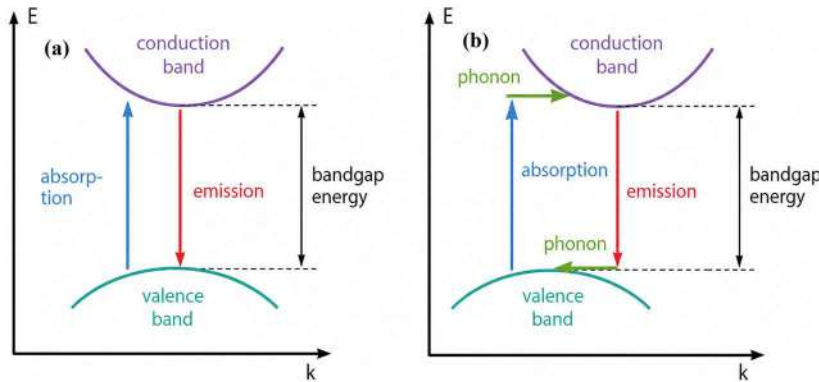
1.6.2. Đặc trưng phổ hấp thụ tử ngoại–khả kiến

Bên cạnh phổ tán xạ Raman phản ánh dao động mạng, phổ hấp thụ tử ngoại–khả kiến (UV-Vis) là công cụ quan trọng để nghiên cứu cấu trúc vùng năng lượng và cơ chế chuyển dời điện tử trong các ferit spinel. Do có bản chất bán dẫn với độ rộng vùng cấm nhỏ ($E_g < 3$ eV), các vật liệu MFe_2O_4 hấp thụ mạnh trong vùng 200–800 nm, cho phép xác định năng lượng vùng cấm và các trạng thái điện tử liên quan. Khi chiếu bức xạ điện từ vào vật liệu, electron trong vùng hóa trị có thể được kích thích lên vùng dẫn nếu năng lượng photon thỏa mãn điều kiện $h\nu \geq E_g$. Quá trình này có thể xảy ra theo hai cơ chế chính (Hình 1.19), bao gồm:

+ **Chuyển dời vùng cấm thẳng (direct bandgap)**: xảy ra khi cực tiểu vùng dẫn và cực đại vùng hóa trị nằm tại cùng vec-tơ sóng $\vec{k}$ (Hình 1.19a). Khi đó, chuyển dời chỉ cần photon và được mô tả bởi biểu thức Tauc [78]:

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (1.30)$$

trong đó α là hệ số hấp thụ, $h\nu$ là năng lượng photon, A là hệ số tỷ lệ phụ thuộc vào xác suất chuyển dời của điện tử.



Chú thích hình:

+ Conduction band: Vùng dẫn

+ Valence band: Vùng hóa trị

+ Absorption: Hấp thụ

+ Emission: Phát xạ

+ Bandgap energy: Năng lượng vùng cấm

Hình 1.19. (a) Giản đồ minh họa chuyển dời vùng cấm thẳng, (b) chuyển dời vùng cấm xiên của chất bán dẫn.

+ **Chuyển dời vùng cấm xiên (indirect bandgap)**: xảy ra khi hai cực trị nằm tại các vec-tơ sóng $\vec{k}$ khác nhau (Hình 1.19b), cần thêm sự tham gia của phonon để bảo toàn xung lượng [78]:

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E'_g)^2 \quad (1.31)$$

trong đó:

+ $E'_g = E_g + E_{phn}$ (trường hợp phát xạ phonon),

$$+ E'_g = E_g - E_{phn} \text{ (trường hợp hấp thụ phonon).}$$

Do liên quan đến quá trình ba hạt (electron–photon–phonon), xác suất chuyển dời vùng cấm xiên thường nhỏ hơn, nhưng có thể chiếm ưu thế ở vùng năng lượng thấp.

Trong thực nghiệm, hệ số hấp thụ α sẽ khác nhau tùy theo phương pháp đo. Đối với phổ phản xạ khuếch tán từ ngoại-khả kiến (DRS), α được thay thế bởi hàm Kubelka–Munk [10]:

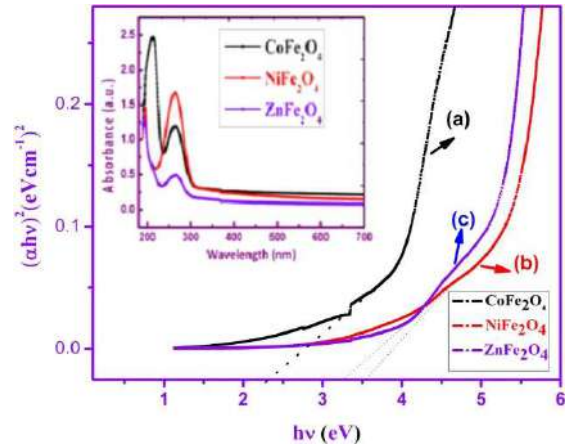
$$\alpha \propto F(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty}, \quad (1.32)$$

ở đây, $F(R_\infty)$ là hệ số Kubelka–Munk, R_∞ là hệ số phản xạ khuếch tán.

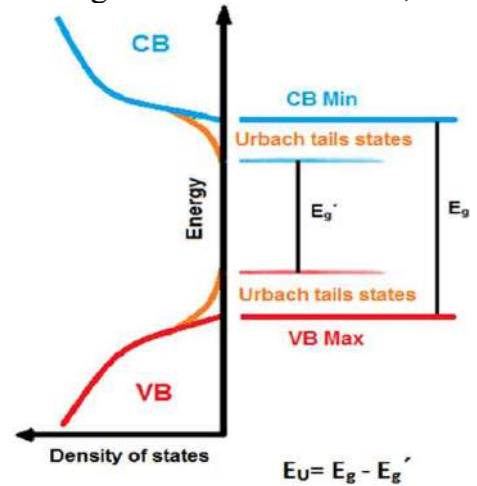
Đối với ferit spinel, bản chất vùng cấm (chuyển dời thẳng hay xiên) vẫn còn được thảo luận và phụ thuộc vào thành phần cation, mức độ trật tự và kích thước hạt. **Hình 1.20** trình bày phổ hấp thụ của các nano ferit CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 và ZnFe_2O_4 [79]. Năng lượng vùng cấm xác định theo mô hình chuyển dời thẳng lần lượt là 2,44; 3,54 và 3,25 eV, phù hợp với kết quả đã công bố trong [80]. Sự thay đổi này phản ánh ảnh hưởng của cấu trúc tinh thể, kích thước hạt và phân bố cation đến cấu trúc vùng năng lượng.

Đặc biệt, sự giảm E_g từ NiFe_2O_4 và ZnFe_2O_4 đến CoFe_2O_4 có thể liên quan đến tương tác lai hóa $p-d$ giữa trạng thái $2p$ của oxy và các trạng thái $3d$ của ion kim loại chuyển tiếp, dẫn đến sự điều chỉnh cấu trúc vùng năng lượng và thu hẹp vùng cấm. Sự có mặt của Co^{2+} làm thay đổi vị trí tương đối của các dải năng lượng, dẫn đến sự thu hẹp vùng cấm và dịch đỏ của phổ hấp thụ. Điều này cho thấy khả năng điều chỉnh tính chất quang điện của ferit thông qua thành phần cation.

Tuy nhiên, cần lưu ý rằng do cấu trúc điện tử phức tạp với các trạng thái d định xứ và khuyết tật mạng, giá trị E_g xác định từ phổ hấp thụ UV–Vis thường mang tính hiệu dụng. Do đó, việc diễn giải cần kết hợp với các kỹ thuật đặc trưng khác.



Hình 1.20. Đồ thị Tauc biểu diễn sự phụ thuộc của $(\alpha hv)^2$ vào năng lượng photon (hv); hình phụ thể hiện phổ hấp thụ UV-Vis của các mẫu CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 và ZnFe_2O_4 [79].

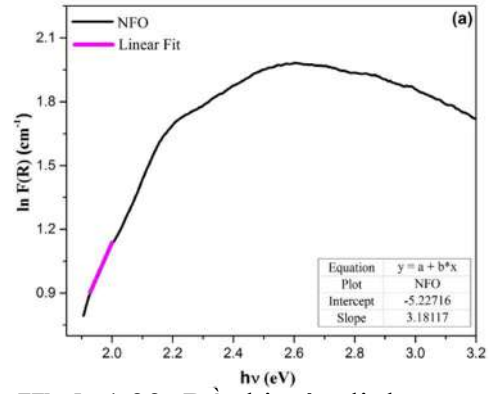


Hình 1.21. Sơ đồ biểu diễn trạng thái năng lượng Urbach trong các vật liệu bán dẫn [10].

Ngoài vùng hấp thụ cơ bản, phổ UV–Vis còn phản ánh các trạng thái điện tử cục bộ liên quan đến khuyết tật thông qua đuôi hấp thụ Urbach (**Hình 1.21**). Hiện tượng này xuất phát từ các trạng thái định xứ kéo dài vào trong vùng cấm, đặc trưng bởi năng lượng Urbach (E_u) [10], được biểu diễn theo:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (1.33a)$$

$$\text{Lấy logarit 2 vế: } \ln(\alpha) = \ln(\alpha_0) + \frac{h\nu}{E_u} \quad (1.33b)$$



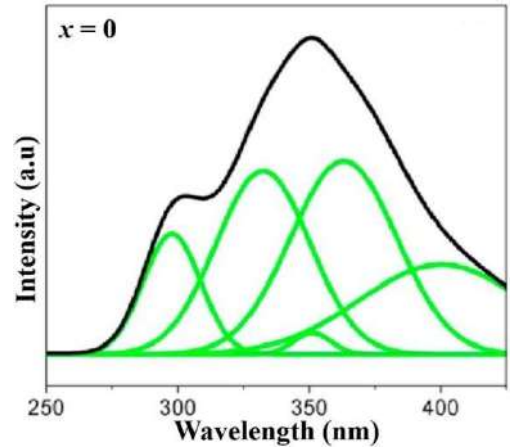
Hình 1.22. Đồ thị xác định năng lượng Urbach của NiFe_2O_4 [10].

Giá trị E_u được suy ra từ hệ số góc của đồ thị $\ln(\alpha)$ theo $h\nu$ (**Hình 1.22**). Ví dụ, đối với nano NiFe_2O_4 , $E_u \approx 314$ meV. Về mặt vật lý, E_u phản ánh mức độ bất trật tự cấu trúc: giá trị nhỏ tương ứng với cấu trúc tinh thể tốt, trong khi giá trị lớn cho thấy sự hiện diện đáng kể của khuyết tật và các trạng thái định xứ trong vùng cấm.

1.6.3. Đặc trưng phổ quang phát quang

Phổ quang phát quang (PL) là phương pháp hiệu quả để khảo sát cấu trúc điện tử, các mức năng lượng khuyết tật và cơ chế tái hợp electron–lỗ trống trong các vật liệu bán dẫn, bao gồm ferit spinel. Đối với hệ nano ferit, kỹ thuật này đặc biệt nhạy với các khuyết tật nội tại (khuyết thiếu oxy, sai lệch mạng) và các trạng thái bề mặt, do đó phản ánh trực tiếp mức độ bất trật tự cấu trúc và chất lượng tinh thể của vật liệu.

Trong các ferit nano, phổ PL thường gồm một đỉnh phát xạ gần mép vùng cấm (*near band-edge*) và các dải phát xạ năng lượng thấp hơn liên quan đến các mức trung gian trong vùng cấm. Kết quả của Sharma và cộng sự [81] trên hệ $\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (**Hình 1.23**) cho thấy đỉnh phát xạ tại 297 nm (~ 4.17 eV) có nguồn gốc từ chuyển dời gần vùng cấm, trong khi các đỉnh còn lại quá trình tái hợp thông qua các mức khuyết tật. Các mức này chủ yếu liên quan đến khuyết thiếu oxy, trạng thái bẫy điện tử bề mặt và sự phân bố cation không hoàn hảo giữa hai phân mạng A và B.



Hình 1.23. Phổ PL của nano $\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [81].

Ngoài các tâm khuyết tật, phổ PL của ferit còn có thể chứa các dải phát xạ rộng liên quan đến chuyển dời nội tại giữa các mức t_{2g} và e_g của ion kim loại chuyển tiếp tại vị trí bát diện, cũng như hiệu ứng lai hóa giữa orbital $3d$ của kim loại và $2p$

của oxy. Những cơ chế này góp phần làm phức tạp phổ phát xạ, đặc biệt trong các hệ có tương tác điện tử mạnh.

Đối với vật liệu nano, hiệu ứng kích thước làm tăng tỷ lệ nguyên tử bề mặt, dẫn đến sự gia tăng mật độ trạng thái bề mặt và khuyết tật. Hệ quả là phổ PL thường bị mở rộng dải phát xạ và có thể dịch chuyển vị trí đỉnh so với vật liệu khối. Vì vậy, phổ PL không chỉ cung cấp thông tin về cấu trúc vùng năng lượng mà còn là công cụ nhạy để đánh giá đồng thời hiệu ứng kích thước, mức độ khuyết tật và trạng thái bề mặt trong các hệ ferit nano.

1.6.4. Sơ đồ các mức năng lượng bán thực nghiệm của các hạt nano Fe_3O_4

Cấu trúc điện tử của các oxit kim loại chuyển tiếp, đặc biệt là Fe_3O_4 , đã được nghiên cứu rộng rãi, tuy nhiên bản chất của electron $3d$ (định xứ hay linh động) vẫn còn nhiều tranh luận [82]. Đây là hệ tương quan mạnh, trong đó tương tác Coulomb nội tại làm cho các phương pháp tính toán như lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT) thông thường không mô tả đầy đủ nếu không xét đến hiệu ứng tương quan (DFT+U hoặc beyond-DFT). Do đó, trong nhiều trường hợp, sơ đồ mức năng lượng của ferit được xây dựng theo hướng bán thực nghiệm, kết hợp giữa quang phổ học và tính toán lý thuyết nhằm phục vụ diễn giải vật lý.

Nhìn chung, vùng hóa trị của ferit chủ yếu có nguồn gốc từ trạng thái $O(2p)$, trong khi vùng dẫn liên quan đến $Fe(4s)$ và một phần $Fe(3d)$, với khoảng cách năng lượng tổng thể khoảng 4–6 eV [11]. Xen giữa hai vùng này là các mức $3d$ của ion kim loại chuyển tiếp, bị tách bởi trường tinh thể thành các mức t_{2g} và e_g (bát diện) và e, t_2 (tứ diện). Độ tách mức trường tinh thể điển hình vào khoảng $\Delta_{cf,o} \sim 2,2$ eV và $\Delta_{cf,t} \sim 0,9$ eV, trong khi khoảng cách giữa $O(2p)$ và các mức t_{2g} (bát diện) hoặc e (tứ diện) vào khoảng $\sim 0,9$ eV [12, 83,84], mặc dù các giá trị này phụ thuộc đáng kể vào cấu trúc cục bộ và phương pháp xác định.

Các nghiên cứu thực nghiệm chi tiết, như của Alvarado và cộng sự [85], cho thấy phổ hấp thụ của Fe_3O_4 không đơn giản là một bờ hấp thụ duy nhất mà bao gồm nhiều đặc trưng tại $\sim 1,5$; 2,0; 3,2 và 5,5 eV, phản ánh sự đồng tồn tại của nhiều cơ chế chuyển dời điện tử ($d-d$ và chuyển điện tích). Các giá trị năng lượng đặc trưng khác cũng được báo cáo với $\Delta_{cf,o} \sim 1,7-1,75$ eV và năng lượng trao đổi $\Delta_{ex} \sim 2,7$ eV [86,87], cho thấy tính chất không cố định của các tham số điện tử trong ferit.

Trên cơ sở đó, Sadat và cộng sự [88] đã đề xuất sơ đồ mức năng lượng bán thực nghiệm cho nano Fe_3O_4 (Hình 1.24), cho phép giải thích nhất quán các kết quả phổ UV-Vis và PL. Khi kích thích ở 407 nm ($E_{ex} = 3,04$ eV), các chuyển dời chính có thể xảy ra bao gồm: từ $O(2p)$ lên mức e_g của trường bát diện ($\sim 3,1$ eV), chuyển dời nội d từ mức $t_{2g} \rightarrow e_g$ ($\sim 2,2$ eV), chuyển dời giữa các mức trong trường tứ diện

$e \rightarrow t_2$ ($\sim 0,9$ eV), và các chuyển dời liên quan đến trạng thái lai hóa $O(2p) \rightarrow t_2$ ($\sim 1,8$ eV).

Các quá trình này dẫn đến các kênh phát quang khác nhau (Hình 1.25). Cụ thể, đỉnh ~ 565 nm ($\sim 2,2$ eV) chuyển dời $e_g \rightarrow t_{2g}$ trong trường bát diện; đỉnh ~ 690 nm ($\sim 1,79$ eV) liên quan đến tái hợp qua các mức trung gian; trong khi phát xạ vùng hồng ngoại gần (~ 840 nm, $\sim 1,47$ eV) thường gắn với các trạng thái bẫy sâu do khuyết tật. Sự xuất hiện các mức này phù hợp với phân tích đuôi Urbach, phản ánh mật độ trạng thái định xứ trong vùng cấm.

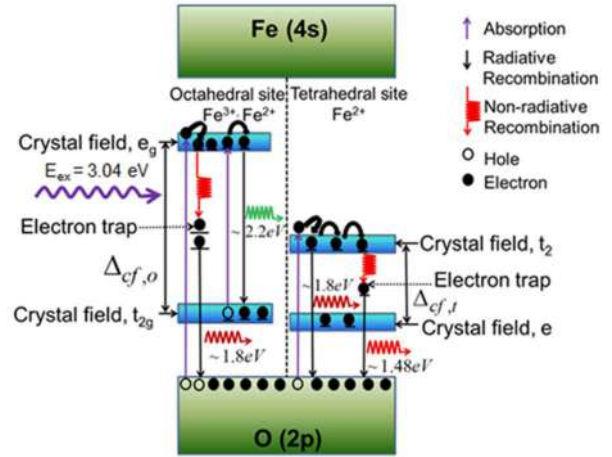
Như vậy, sơ đồ mức năng lượng bán thực nghiệm đóng vai trò cầu nối giữa các phép đo quang học (UV–Vis, Urbach, PL), đồng thời làm rõ ảnh hưởng của trường tinh thể, khuyết tật và hiệu ứng kích thước đến các tính chất quang của nano ferit.

1.6.5. Đặc trưng phổ hồng ngoại

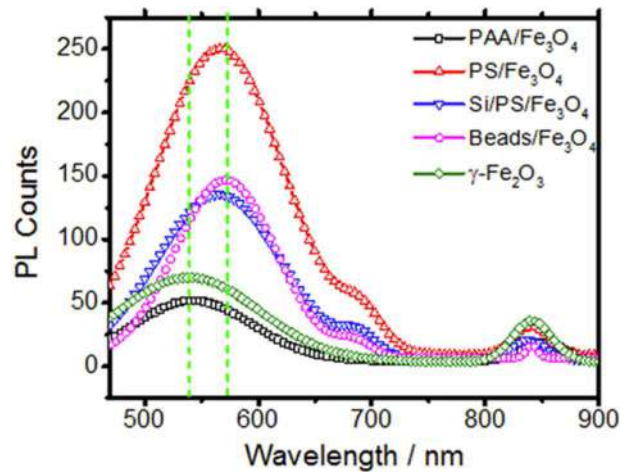
Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) là kỹ thuật quan trọng để khảo sát các dao động mạng và liên kết hóa học trong vật liệu oxit, đặc biệt là các ferit spinel. Mặc dù không trực tiếp phản ánh các chuyển dời điện tử như UV–Vis hay PL, FTIR cung cấp thông tin đặc trưng về liên kết kim loại–oxy (M–O), qua đó phản ánh cấu trúc cục bộ, phân bố cation và mức độ trật tự trong mạng tinh thể [89].

Trong cấu trúc spinel MFe_2O_4 , các dao động đặc trưng chủ yếu là dao động kéo giãn (dao động hóa trị) của liên kết M–O tại hai vị trí A và B. Phổ FTIR điển hình của ferit xuất hiện hai dải hấp thụ chính trong vùng $400\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ (Hình 1.27): dải có số sóng cao hơn ($\nu_1 \sim 550\text{--}600\text{ cm}^{-1}$) tương ứng với dao động tại vị trí tứ diện, trong khi dải có số sóng thấp hơn ($\nu_2 \sim 400\text{--}450\text{ cm}^{-1}$) gắn với vị trí bát diện [29,90]. Sự khác biệt này bắt nguồn từ độ dài liên kết và môi trường phối trí khác nhau tại hai vị trí.

Vị trí và cường độ các dải hấp thụ phụ thuộc mạnh vào bản chất cation, bán



Hình 1.24. Sơ đồ các mức năng lượng bán thực nghiệm của Fe_3O_4 [88].



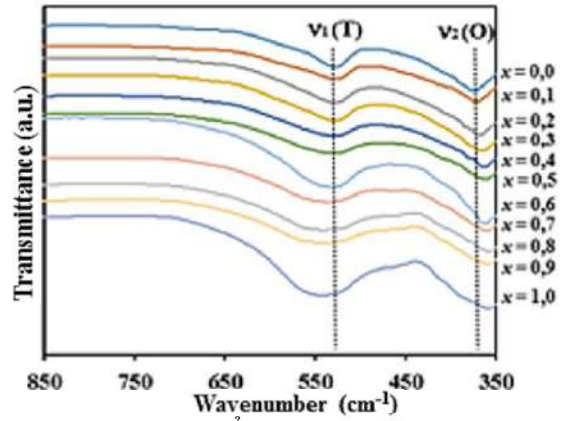
Hình 1.25. Phổ PL của nano Fe_3O_4 [88].

kính ion và lực liên kết. Khi thay thế ion Fe^{3+} bằng các ion kim loại khác (Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} ...), sự biến đổi độ dài và độ bền liên kết M–O dẫn đến dịch chuyển các đỉnh FTIR (**Hình 1.26 và 1.27**). Nhìn chung, sự gia tăng bán kính ion hoặc suy giảm lực liên kết làm giảm tần số dao động, gây dịch chuyển về phía số sóng thấp. Vì vậy, FTIR là công cụ hữu hiệu để đánh giá định tính sự thay đổi cấu trúc cục bộ và phân bố cation trong ferit.

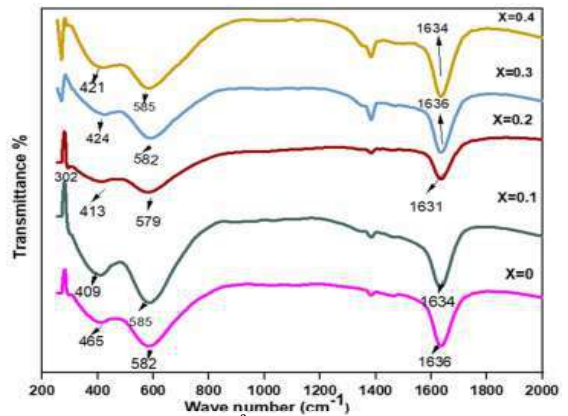
Ngoài hai dải đặc trưng của cấu trúc spinel, phổ FTIR của nano ferit thường xuất hiện các dải hấp thụ bổ sung liên quan đến trạng thái bề mặt hoặc tạp chất. Cụ thể, dải trong vùng $1600\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ dao động uốn (dao động biến dạng) của phân tử nước hấp phụ, trong khi vùng $3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ tương ứng với dao động kéo giãn (dao động hóa trị) của nhóm hydroxyl (--OH) (**Hình 1.27**) [91,92]. Sự tồn tại của các nhóm này phản ánh đặc trưng bề mặt và có thể ảnh hưởng đến các tính chất quang và tính chất từ thông qua các trạng thái bẫy điện tử.

Đối với hệ nano, hiệu ứng kích thước và tỷ lệ diện tích bề mặt lớn làm gia tăng vai trò của khuyết tật và trạng thái bề mặt. Những biến đổi trong liên kết M–O quan sát từ FTIR có thể dẫn đến thay đổi cấu trúc vùng năng lượng thông qua ảnh hưởng lên tương tác lai hóa $p\text{--}d$, từ đó tác động đến các đặc trưng quang học như độ rộng vùng cấm, năng lượng Urbach và phổ phát quang [93]. Ngoài ra, FTIR còn là công cụ kiểm tra nhanh sự hình thành pha spinel và độ tinh khiết mẫu. Sự xuất hiện rõ ràng của hai dải ν_1 và ν_2 là dấu hiệu đặc trưng của cấu trúc spinel, trong khi sự biến mất hoặc xuất hiện bất thường của các dải này có thể liên quan đến pha phụ hoặc sai lệch cấu trúc.

Như vậy, FTIR đóng vai trò hỗ trợ quan trọng trong việc liên hệ giữa cấu trúc cục bộ, khuyết tật và các tính chất quang–từ của vật liệu ferit, đặc biệt khi kết hợp với các kỹ thuật phổ khác như Raman, UV–Vis và PL.



Hình 1.26. Phổ FTIR của hệ nano $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ [29].



Hình 1.27. Phổ FTIR của hệ nano $\text{Co}_{0.5}\text{Mg}_x\text{Cu}_{0.5-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [91].

Kết luận chương 1

Trong chương này, các vấn đề cơ bản liên quan đến cấu trúc tinh thể và tính chất từ của vật liệu ferit spinel MFe_2O_4 ($M = Co, Fe, Mn, Ni, Zn, \dots$) đã được trình bày và phân tích có hệ thống. Đối với hệ ferit spinel, cấu trúc tinh thể và sự phân bố cation giữa các vị trí tứ diện (A) và bát diện (B) là những yếu tố nền tảng quyết định các tương tác vi mô, từ đó chi phối trạng thái và tính chất từ của vật liệu. Các thông số cấu trúc như hằng số mạng, tham số oxy, độ dài và góc liên kết, mức độ nghịch đảo cation không chỉ phản ánh đặc trưng cấu trúc mà còn liên quan trực tiếp đến tương tác siêu trao đổi, dị hướng từ và các đặc trưng từ của vật liệu.

Khi kích thước hạt giảm xuống thang nano, ảnh hưởng của bề mặt và kích thước trở nên đáng kể, làm thay đổi trạng thái spin, dị hướng từ hiệu dụng và tương tác giữa các hạt. Tùy thuộc vào thành phần, kích thước và trạng thái tương tác, hệ nano ferit có thể biểu hiện các trạng thái từ khác nhau như đơn đô-men, siêu thuận từ hoặc siêu thuận từ có tương tác, dẫn đến sự biến đổi của các đại lượng đặc trưng như từ độ bão hòa, lực kháng từ, từ dư và nhiệt độ khóa. Đặc biệt, sự thay đổi kích thước và mức độ tương tác giữa các hạt có thể làm thay đổi đáng kể quá trình đảo từ và các cơ chế tổn hao năng lượng dưới tác dụng của trường từ xoay chiều, qua đó ảnh hưởng đến khả năng chuyển đổi năng lượng từ thành nhiệt.

Từ góc độ đó, việc lựa chọn vật liệu nền cho các hệ chuyển đổi từ-nhiệt không thể chỉ dựa trên một thông số riêng lẻ như từ độ bão hòa hoặc lực kháng từ, mà cần xem xét đồng thời cấu trúc tinh thể, phân bố cation, kích thước hạt, trạng thái đơn đô-men hoặc siêu thuận từ, dị hướng từ và tương tác giữa các hạt. Việc làm rõ mối liên hệ giữa các yếu tố này là cơ sở để xác định những đặc trưng vật liệu thuận lợi cho quá trình chuyển đổi năng lượng từ thành nhiệt và lựa chọn hệ ferit phù hợp cho các nghiên cứu tiếp theo.

Trên cơ sở đó, chương này thiết lập nền tảng khoa học cho việc khảo sát và lựa chọn vật liệu nền MFe_2O_4 theo ba phương diện có liên hệ chặt chẽ với nhau: (i) cấu trúc tinh thể và phân bố cation quyết định bản chất các tương tác vi mô và trạng thái từ; (ii) vi cấu trúc, kích thước hạt, dị hướng từ và tương tác giữa các hạt chi phối đáp ứng từ và cơ chế chuyển đổi từ-nhiệt; và (iii) mối liên hệ cấu trúc-tính chất là cơ sở để đánh giá sự phù hợp của từng hệ ferit đối với mục tiêu thiết kế vật liệu tiếp theo. Các cơ sở này được sử dụng trong Chương 4 để xác định và so sánh đặc trưng cấu trúc, vi cấu trúc và tính chất từ của các hệ nano MFe_2O_4 , qua đó xác định vật liệu nền phù hợp cho các nghiên cứu phát triển vật liệu tổ hợp và khảo sát khả năng chuyển đổi năng lượng thành 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

Trong Chương 1, luận án đã trình bày tổng quan về cấu trúc tinh thể, tính chất từ và tính chất quang của vật liệu ferit spinel MFe_2O_4 ($M = Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn, \dots$). Tuy nhiên, các tính chất này không chỉ mang ý nghĩa mô tả vật liệu mà còn chi phối trực tiếp các quá trình chuyển đổi năng lượng, đặc biệt là hiệu ứng từ-nhiệt và quang-nhiệt. Do đó, để làm rõ bản chất của các quá trình này, Chương 2 tập trung phân tích các cơ chế vật lý vi mô và các hiệu ứng chuyển đổi năng lượng trong vật liệu nano ferit MFe_2O_4 và các hệ vật liệu tổ hợp từ-quang.

2.1. Hiệu ứng chuyển đổi từ-nhiệt trong các vật liệu nano từ

Khi một vật liệu từ đặt trong từ trường xoay chiều, chúng có thể sinh nhiệt thông qua bốn cơ chế chính, bao gồm dòng điện xoáy, tổn hao từ trễ và các quá trình hồi phục Néel và Brown. Tuy nhiên, dòng điện xoáy chủ yếu xuất hiện trong các vật liệu dẫn điện khối và hiếm khi quan sát được trong các hạt nano ferit do độ dẫn điện thấp của chúng. Vì vậy, cơ chế này thường đóng góp không đáng kể đối với các hạt nano ferit spinel [94]. Ngược lại, tổn hao từ trễ đóng vai trò quan trọng đối với các hạt có kích thước lớn hơn giới hạn siêu thuận từ ($H_c \neq 0$). Trong trường hợp này, do quá trình từ hóa không thuận nghịch dưới tác dụng của từ trường xoay chiều, năng lượng bị tiêu tán (thất thoát) thông qua diện tích vòng từ trễ. Vì vậy, cơ chế tổn hao từ trễ vẫn giữ vai trò thiết yếu đối với các hạt nano có kích thước lớn hơn giới hạn siêu thuận từ. Đối với các hạt có kích thước nhỏ hơn hoặc gần giới hạn siêu thuận từ, cơ chế sinh nhiệt chủ yếu liên quan đến các quá trình hồi phục từ [95]. Các cơ chế này sẽ được trình bày chi tiết trong các phần tiếp theo.

2.1.1. Cơ chế tổn hao do trễ từ

Khi một vật liệu từ được đặt trong từ trường ngoài biến thiên tuần hoàn theo thời gian $H(t)$, từ độ $M(t)$ của vật liệu không biến thiên đồng pha với trường. Do các rào cản năng lượng nội tại của vật liệu (như dị hướng từ tinh thể, tương tác trao đổi và khuyết tật cấu trúc), sự biến thiên của từ độ luôn trễ pha so với từ trường tác dụng. Khi biểu diễn mối quan hệ giữa M và H trên đồ thị, quỹ đạo khép kín thu được được gọi là vòng từ trễ (*hysteresis loop*) như minh họa trong **Hình 2.1**.

Trong quá trình từ hóa, khi từ trường ngoài đạt đến giá trị đủ lớn, vật liệu tiến tới trạng thái bão hòa với từ độ M_s . Khi từ trường bị loại bỏ, vật liệu vẫn duy trì một từ độ dư M_r . Để đưa từ độ về không, cần áp dụng một từ trường ngược chiều có độ lớn bằng lực kháng từ H_c .

Theo nguyên lý bảo toàn năng lượng trong từ động lực học, diện tích của vòng từ trễ chính là năng lượng tiêu tán trong một chu kỳ từ hóa–khử từ, được chuyển hóa thành nhiệt thông qua tương tác spin–mạng. Công suất tổn hao trên một đơn vị thể tích được xác định bằng [97]:

$$P = -\mu_0 f \oint H dM \quad (2.1)$$

trong đó, $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ (T m A⁻¹) là độ từ thẩm chân không và f là tần số của từ trường xoay chiều. Dấu (–) biểu thị quá trình tiêu tán năng lượng. Khi độ từ hóa

chậm pha so với từ trường, phép tích phân cho kết quả dương, cho thấy sự chuyển đổi công từ thành năng lượng nội tại. Để thuận tiện cho việc xử lý toán học, từ độ có thể được biểu diễn thông qua độ cảm từ phức:

$$\chi = \chi' - i\chi'' \quad (2.2a)$$

Với từ trường tác dụng có dạng:

$$H(t) = H \cos \omega t = \text{Re}[H e^{i\omega t}] \quad (2.2b)$$

Khi đó từ độ được viết:

$$M(t) = \text{Re}[\chi H e^{i\omega t}] = H(\chi' \cos \omega t + \chi'' \sin \omega t) \quad (2.3)$$

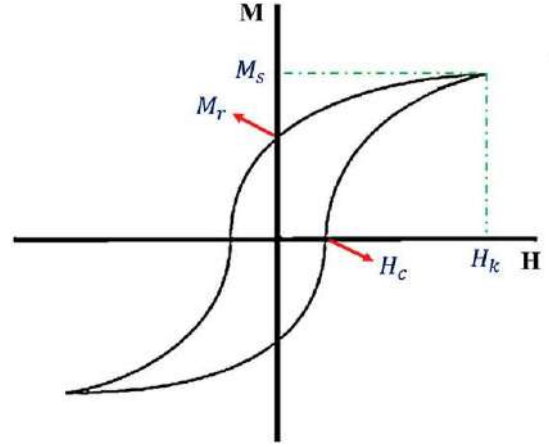
Trong đó χ' là thành phần cùng pha và χ'' là thành phần ngược pha, còn gọi là thành phần tổn hao. Thay (2.3) vào (2.1) và lấy trung bình theo một chu kỳ, ta thu được:

$$P = \mu_0 \pi \chi'' H^2 f \quad (2.4)$$

Biểu thức này cho thấy chỉ thành phần χ'' đóng góp vào quá trình tiêu tán năng lượng, phản ánh bản chất không thuận nghịch của quá trình từ hóa.

Bản chất vi mô của quá trình tiêu tán năng lượng qua trễ từ phụ thuộc chặt chẽ vào trạng thái đô-men của hạt, vốn bị chi phối bởi kích thước hình học của hạt nano, cụ thể:

a. Vùng đa đô-men (Multi domain): Đối với các hạt có kích thước lớn hơn kích thước tới hạn ($D > D_c$) (Hình 1.19 và công thức 1.16), hệ tự phân chia thành nhiều đô-men để giảm năng lượng từ tĩnh. Dưới tác dụng của từ trường xoay chiều, sự từ hóa diễn ra thông qua chuyển động của vách đô-men. Tuy nhiên, chuyển động này bị cản trở bởi các khuyết tật mạng, ứng suất nội hoặc biên hạt (các tâm ghim – *pinning sites*). Quá trình vượt qua các rào cản này mang tính bất thuận nghịch, và năng lượng tiêu tán chính là nguồn gốc sinh nhiệt.



Hình 2.1. Đường cong từ trễ (M–H) điển hình minh họa các tham số đặc trưng [96].

b. Vùng đơn đô-men (Single domain): Khi kích thước giảm xuống dưới D_c , mỗi hạt chỉ còn một đô-men từ duy nhất. Khi đó, cơ chế từ hóa không còn liên quan đến vách đô-men mà chuyển sang quay mô-men từ tổng cộng hay siêu spin (*superspin*). Quá trình đảo từ đòi hỏi vượt qua rào cản dị hướng ($E_A = K_{\text{eff}}V$). Khi từ trường ngoài vượt quá trường đảo từ (*switching field*), mô-men từ sẽ đảo hướng một cách bất liên tục. Quá trình này giải phóng năng lượng thông qua tương tác spin-mạng, tạo ra nhiệt. Đây là vùng kích thước tối ưu cho tổn hao trễ từ vì không có tổn hao do vách đô-men nhưng vẫn còn tính không thuận nghịch mạnh.

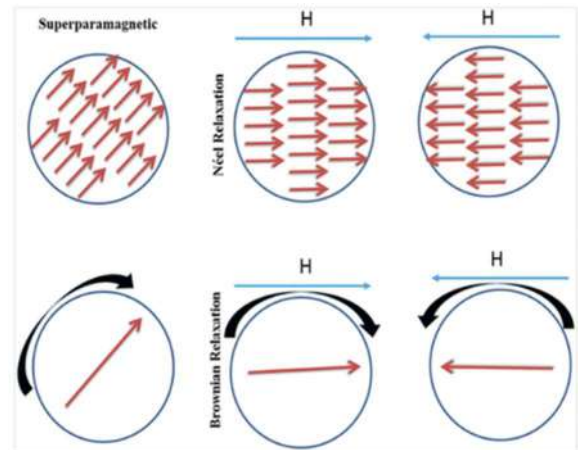
c. Ảnh hưởng của biên độ từ trường ngoài: Trong thực tế, diện tích vòng từ trễ (và do đó công suất tổn hao) phụ thuộc mạnh vào tương quan giữa biên độ từ trường ngoài H và lực kháng từ H_c :

+ Nếu $H \gg H_c$ (vòng trễ lớn – *major loop*): Vật liệu đạt trạng thái bão hòa trong mỗi chu kỳ, diện tích vòng trễ đạt cực đại. Khi đó, diện tích vòng từ trễ có thể xấp xỉ bằng hình chữ nhật bao quanh nó ($P = \mu_0 M_s H_c$). Lúc này công suất tổn hao đạt mức bão hòa.

+ $H < H_c$ (vòng trễ nhỏ – *minor loop*): Hệ không đạt bão hòa, tổn hao rất nhỏ. Theo lý thuyết phi tuyến, diện tích vòng trễ nhỏ này tỷ lệ với lũy thừa bậc cao của biên độ trường: $\Delta E \propto H^n$ (với $n \geq 3$). Điều này cho thấy hiệu suất sinh nhiệt do trễ từ giảm nhanh khi biên độ trường không đủ lớn, một yếu tố quan trọng trong các ứng dụng thực tế [97].

2.1.2. Cơ chế hồi phục Neel và Brown

Khi kích thước hạt tiếp tục giảm xuống dưới giới hạn siêu thuận từ, rào cản năng lượng dị hướng $E_A = K_{\text{eff}}V$ trở nên so sánh được với năng lượng nhiệt $k_B T$. Khi đó, mô-men từ của mỗi hạt (siêu spin) có thể dao động ngẫu nhiên giữa các trạng thái cân bằng, dẫn đến sự biến mất của M_r và H_c . Trong trạng thái này, vòng từ trễ gần như triệt tiêu, và cơ chế tổn hao do trễ từ không còn đóng vai trò chi phối. Tuy nhiên, dưới tác dụng của từ trường xoay chiều, sự tái định hướng của mô-men từ không diễn ra tức thời mà bị giới hạn bởi các quá trình hồi phục đặc trưng. Chính độ trễ động học này là nguồn gốc của tổn hao năng lượng và sinh nhiệt trong hệ siêu thuận từ. Hai cơ chế chính cần được xem xét là hồi phục Néel và hồi phục Brown.



Hình 2.2. Cơ chế hồi phục Neel và Brown của các hạt nano siêu thuận từ [4].

a. Cơ chế hồi phục Néel: Trong cơ chế hồi phục Néel, vị trí của hạt nano là cố định, trong khi mô-men từ quay bên trong hạt để định hướng theo từ trường ngoài (**Hình 2.2**). Quá trình này bị chi phối bởi rào cản năng lượng dị hướng từ, đóng vai trò như một thế năng cản trở sự đảo hướng của siêu spin [98].

Thời gian đặc trưng cho quá trình này, gọi là thời gian hồi phục Néel, được xác định [99]:

$$\tau_N = \tau_0 \exp(KV/k_B T) \quad (2.5)$$

trong đó: $\tau_0 \sim 10^{-9}$ s là thời gian đặc trưng vi mô, K là hằng số dị hướng từ, V là thể tích lõi từ, k_B là hằng số Boltzmann và T là nhiệt độ tuyệt đối. Hành vi từ của hệ phụ thuộc vào tương quan giữa τ_N và thời gian đo τ_m :

+ $\tau_N \ll \tau_m$: mô-men từ đảo chiều nhiều lần trong thời gian đo $\rightarrow$ trạng thái siêu thuận từ (SPM), sự hồi phục của siêu spin trong thời gian dao động của từ trường làm cho giá trị trung bình của từ độ bằng không $\langle M \rangle = 0$.

+ $\tau_N \gg \tau_m$: mô-men từ bị “đóng băng” theo một hướng xác định $\rightarrow$ trạng thái “khóa từ”, xuất hiện từ trễ.

Do đó, trạng thái siêu thuận từ không chỉ phụ thuộc vào kích thước mà còn phụ thuộc mạnh vào thang thời gian đo. Trong các ứng dụng nhiệt từ trị, với tần số kích thích cao (50–700 kHz), thời gian đặc trưng của trường nhỏ hơn nhiều so với các phép đo tĩnh (VSM, SQUID). Vì vậy, kích thước tối hạn để quan sát trạng thái siêu thuận từ trong điều kiện động thường nhỏ hơn [100]. Khi kích thước hạt giảm xuống vùng nano siêu mịn, độ từ hóa bão hòa thường giảm so với giá trị khối. Nguyên nhân chủ yếu là do các rối loạn spin bề mặt, liên kết không bão hòa và hiệu ứng giảm phối trí tại bề mặt [45, 101, 102].

b. Cơ chế hồi phục Brown: Ngoài cơ chế Néel, trong các hệ phân tán (chất lỏng từ), một cơ chế hồi phục khác có thể xảy ra, đó là hồi phục Brown. Trong cơ chế này, mô-men từ gắn chặt với mạng tinh thể và không quay tương đối bên trong hạt. Thay vào đó, toàn bộ hạt nano quay trong môi trường chất lỏng để định hướng theo từ trường ngoài (**Hình 2.2**). Quá trình này phải vượt qua lực ma sát nhớt của môi trường.

Thời gian hồi phục Brown được xác định [4]:

$$\tau_B = \frac{3\eta_{vis}V_H}{k_B T} \quad (2.6)$$

trong đó, η_{vis} là độ nhớt của môi trường, V_H là thể tích thủy động học của hạt (bao gồm lõi từ, lớp phủ bề mặt và lớp hydrat hóa).

c. Thời gian hồi phục hiệu dụng

Trong thực tế, hai cơ chế Néel và Brown xảy ra đồng thời. Thời gian hồi phục hiệu dụng được xác định [4]:

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_N} + \frac{1}{\tau_B} \quad (2.7)$$

Cơ chế chi phối sẽ là cơ chế có thời gian hồi phục ngắn hơn. Với kích thước hạt nhỏ, môi trường nhớt cao, hồi phục Néel chi phối, ngược lại hạt lớn, môi trường loãng hồi phục Brown chi phối.

Hình 2.3 minh họa sự phụ thuộc của thời gian hồi phục Néel (τ_N) và Brown (τ_B) vào kích thước hạt đối với các hạt nano từ phân tán trong môi trường có độ nhớt không đổi. Có thể thấy rằng τ_N tăng theo hàm mũ với thể tích hạt, trong khi τ_B tăng tuyến tính với thể tích thủy động học.

Do đó, tồn tại một kích thước tới hạn (D_c^*) tại đó $\tau_N \approx \tau_B$, biểu thị điểm chuyển tiếp giữa hai cơ chế hồi phục chi phối, cụ thể:

+ Đối với các hạt có kích thước nhỏ hơn D_c^* : $\tau_N < \tau_B$, do đó hồi phục Néel chi phối quá trình hồi phục từ.

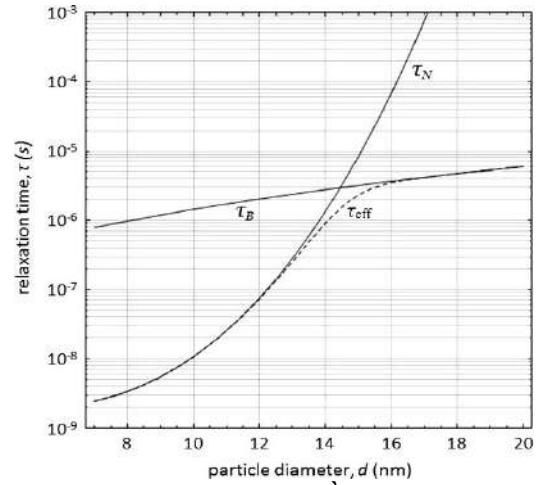
+ Đối với các hạt có kích thước lớn hơn D_c^* : $\tau_B < \tau_N$, khi đó hồi phục Brown trở thành cơ chế chi phối.

Sự cạnh tranh này có ý nghĩa quan trọng trong việc tối ưu hóa hiệu suất sinh nhiệt của hạt nano từ. Trong các ứng dụng MHT, các hạt nano có cơ chế hồi phục Néel thường được ưu tiên hơn, do cơ chế Brown phụ thuộc mạnh vào độ nhớt môi trường. Khi các hạt nano được đưa vào môi trường sinh học, đặc biệt trong mô hoặc nội bào, độ nhớt hiệu dụng có thể tăng đáng kể, làm hạn chế chuyển động quay của hạt và do đó làm suy giảm đóng góp của hồi phục Brown.

Ngược lại, hồi phục Néel chỉ phụ thuộc vào các tham số nội tại như hằng số dị hướng và thể tích lõi từ, nên ổn định hơn trong các điều kiện sinh học phức tạp. Vì vậy, việc điều chỉnh kích thước hạt và dị hướng từ để đảm bảo τ_N nằm trong vùng phù hợp với tần số kích thích là yếu tố then chốt để tối ưu hóa hiệu quả sinh nhiệt.

2.1.3. Mô hình đáp ứng tuyến tính của Rosensweig

Để mô tả định lượng công suất sinh nhiệt của hệ hạt nano từ trong từ trường xoay chiều, mô hình Rosensweig [103] được sử dụng rộng rãi dựa trên lý thuyết đáp ứng tuyến tính (LRT). Mô hình này đặc biệt phù hợp cho các hệ hạt nano siêu thuận từ trong điều kiện từ trường yếu, khi độ từ hóa của hệ đáp ứng tuyến tính với từ trường ngoài [104]. Trong khuôn khổ của mô hình này, các hạt nano được giả thiết là các hạt



Hình 2.3. Thời gian hồi phục của các hạt nano từ Fe_3O_4 đơn đô-men ($K = 25 \text{ kJ/m}^3$) phân tán trong môi trường nước ($T = 310 \text{ K}$, $\eta_{\text{vis}} = 8,9 \times 10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{s}$) [98].

đơn đô-men, phân tán độc lập trong môi trường và không có tương tác từ đáng kể giữa các hạt [105]. Điều kiện cần để áp dụng LRT được biểu diễn thông qua tham số không thứ nguyên:

$$\zeta = \frac{\mu_0 M_s H}{k_B T} < 1 \quad (2.8)$$

Điều kiện này bảo đảm rằng năng lượng Zeeman nhỏ hơn năng lượng nhiệt, do đó hệ nằm trong miền đáp ứng tuyến tính. Trong mô hình Rosensweig, công suất tổn hao thể tích có thể được suy ra từ thành phần tổn hao của độ cảm từ phức. Từ biểu thức tổng quát của công suất tiêu tán (**công thức 2.4**) kết hợp với thành phần ảo của độ cảm từ:

$$\chi'' = \chi_0 \frac{2\pi f \tau_{\text{eff}}}{1 + (2\pi f \tau_{\text{eff}})^2}, \quad (2.9)$$

ta thu được:

$$P = \pi \mu_0 \chi_0 H^2 f \frac{2\pi f \tau_{\text{eff}}}{1 + (2\pi f \tau_{\text{eff}})^2} \quad (2.10)$$

Trong đó τ_{eff} là thời gian hồi phục hiệu dụng của hệ được tính theo **công thức 2.7**, bao gồm đóng góp của cả hai cơ chế hồi phục Néel và Brown. **Biểu thức (2.10)** cho thấy công suất sinh nhiệt phụ thuộc mạnh vào mối tương quan giữa thời gian hồi phục đặc trưng của hệ và chu kỳ của từ trường xoay chiều. Hiệu suất hấp thụ năng lượng đạt cực đại khi điều kiện cộng hưởng động lực học $2\pi f \tau_{\text{eff}} \approx 1$ được thỏa mãn. Điều này hàm ý rằng việc tối ưu hóa hiệu quả sinh nhiệt đòi hỏi sự điều chỉnh đồng thời kích thước hạt, hằng số dị hướng từ, cũng như tần số và biên độ của từ trường kích thích. Từ điều kiện tối ưu này, có thể ước lượng thể tích hạt tối ưu V_{opt} tương ứng với hiệu suất sinh nhiệt cực đại:

$$V_{\text{opt}} = \frac{-k_B T \ln(\pi \tau_0 f)}{K_{\text{eff}} \left(1 - \frac{1.69 \mu_0 M_s H}{2 K_{\text{eff}}}\right)} \quad (2.11)$$

Biểu thức trên cho thấy kích thước tối ưu phụ thuộc không chỉ vào nhiệt độ và tần số mà còn phụ thuộc mạnh vào hằng số dị hướng hiệu dụng K_{eff} và độ từ hóa bão hòa của vật liệu. Mô hình Rosensweig cho thấy công suất sinh nhiệt phụ thuộc đồng thời vào các tham số ngoại lai (biên độ và tần số của từ trường xoay chiều) và các tham số nội tại của hạt nano từ như kích thước, độ từ hóa bão hòa, hằng số dị hướng và độ nhớt của môi trường phân tán [106]. Do đó, mô hình này cung cấp một công cụ hữu ích để định hướng thiết kế vật liệu cho các ứng dụng MHT.

Tuy nhiên, do dựa trên giả thiết đáp ứng tuyến tính và không có tương tác giữa các hạt, mô hình Rosensweig chỉ áp dụng tốt trong điều kiện từ trường yếu và hệ phân tán loãng. Trong các hệ thực tế, đặc biệt là các hệ nano ferit MFe_2O_4 , các yếu tố như tương tác lưỡng cực giữa các hạt, phân bố kích thước, dị hướng bề mặt và sự không đồng nhất cấu trúc có thể làm sai lệch đáng kể so với dự đoán của mô hình [107].

Cụ thể, Branquinho và cộng sự [108] đã chỉ ra rằng tương tác lưỡng cực có thể

làm thay đổi đáng kể dị hướng hiệu dụng của hệ: làm tăng dị hướng trong các hệ hạt dạng lập phương, nhưng làm giảm trong các hệ hạt gần cầu, từ đó dẫn đến sự suy giảm hiệu suất sinh nhiệt. Trong nghiên cứu của Landi [109], sử dụng mô hình trường trung bình cho tương tác lưỡng cực, tác giả dự đoán rằng tương tác này có thể làm thay đổi rào cản dị hướng hiệu dụng và do đó có thể làm tăng hoặc giảm SAR tùy thuộc vào phân bố kích thước, biên độ và tần số của từ trường. Ngoài ra, các kết quả thực nghiệm của Pineiro Redondo và cộng sự [110] trên hệ Fe_3O_4 phủ PAA cho thấy hiệu suất gia nhiệt giảm khi nồng độ hạt tăng, do sự gia tăng tương tác lưỡng cực làm kéo dài thời gian hồi phục Néel, dẫn đến giảm tốc độ hấp thụ riêng (SAR). Kết quả này phù hợp với phân tích lý thuyết của Maheshika và cộng sự [111].

Như vậy, có thể thấy rằng tương tác lưỡng cực không chỉ làm thay đổi thời gian hồi phục mà còn ảnh hưởng trực tiếp đến rào cản năng lượng dị hướng hiệu dụng, từ đó chi phối mạnh mẽ hiệu suất sinh nhiệt của hệ. Điều này cho thấy cần vượt ra ngoài khuôn khổ của mô hình Rosensweig cổ điển để mô tả chính xác các hệ hạt nano tương tác trong điều kiện thực tế.

2.2. Cơ chế chuyển đổi quang–nhiệt trong vật liệu nano ferit spinel và vật liệu nano tổ hợp từ–quang

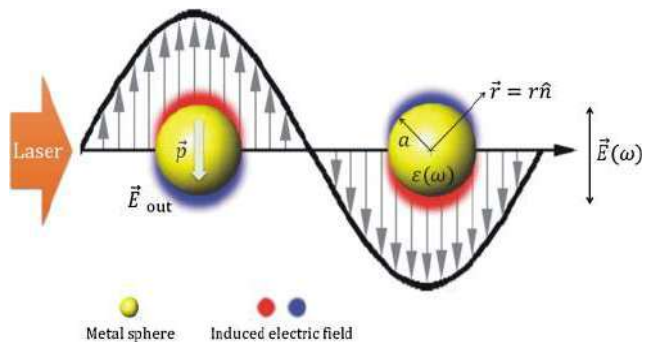
2.2.1. Hiệu ứng cộng hưởng plasmon bề mặt hạt nano

a. Nguồn gốc của hiệu ứng cộng hưởng plasmon bề mặt định xứ

Cộng hưởng plasmon bề mặt định xứ (LSPR) là một hiện tượng quang học đặc trưng của các hạt nano dẫn điện có kích thước nhỏ hơn bước sóng ánh sáng, trong đó các electron tự do trên bề mặt hạt dao động tập thể dưới tác dụng của trường điện từ tới [112] (Hình 2.4).

Hiện tượng này phát sinh từ sự tương tác giữa sóng ánh sáng tới và khí electron tự do trong vùng dẫn, dẫn đến sự hình thành các dao động plasmon định xứ. Tần số cộng hưởng của các dao động này phụ thuộc mạnh vào nhiều yếu tố như bản chất vật liệu, kích thước và hình dạng hạt, hằng số điện môi của môi trường xung quanh cũng như tương tác giữa các hạt nano lân cận.

Do cấu trúc dải năng lượng đặc trưng - cụ thể là dải d nằm sâu dưới mức Fermi giúp giảm thiểu sự hao tán do chuyển dời liên vùng - các kim loại quý như Ag và Au là những vật liệu điển hình thể hiện hiệu ứng LSPR mạnh trong vùng khả kiến [114].



Hình 2.4. Sơ đồ biểu diễn LSPR [113].

Trong đó, Ag cho đỉnh cộng hưởng sắc nét và cường độ lớn hơn nhờ tổn hao nội tại thấp, trong khi Au vượt trội trong các ứng dụng y sinh nhờ tính trơ hóa học và khả năng tương thích sinh học cao [115].

Khi kích thước hệ giảm xuống vùng nano, các dao động plasmon không còn lan truyền mà bị giới hạn trong một thể tích hữu hạn. Khi đó, các mode plasmon trở nên định xứ, tạo thành LSPR [116-118]. Đối với các hạt nano hình cầu có kích thước nhỏ hơn nhiều so với bước sóng ánh sáng (giới hạn tựa tĩnh - quasi-static), điều kiện cộng hưởng xảy ra khi phần thực của hằng số điện môi của kim loại thỏa mãn:

$$\text{Re}[\varepsilon(\omega)] = -2\varepsilon_m \quad (2.12)$$

trong đó ε_m là hằng số điện môi của môi trường xung quanh. Điều kiện này cho thấy tần số cộng hưởng không chỉ phụ thuộc vào tính chất nội tại của kim loại mà còn phụ thuộc mạnh vào môi trường điện môi xung quanh. Trong trường hợp tổng quát hơn, đặc biệt đối với các hạt có kích thước lớn hơn hoặc hình dạng phức tạp, bài toán tương tác ánh sáng–hạt nano được mô tả chính xác hơn bằng lý thuyết Mie, cho phép tính toán đầy đủ các quá trình hấp thụ và tán xạ ánh sáng [118].

b. Lý thuyết Mie

Khi một chùm ánh sáng có cường độ ban đầu I_0 truyền qua một hệ phân tán keo (*colloidal suspension*) chứa các hạt nano hình cầu (bán kính r), cường độ ánh sáng suy giảm xuống còn I . Mức độ suy giảm này có thể được mô tả bởi định luật Beer–Lambert [119]:

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \mu_{\text{ext}} l M_p \quad (2.13a)$$

trong đó, μ_{ext} là hệ số hấp thụ mol ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) của hệ phân tán keo, l là chiều dài đường truyền quang (cm), và M_p là nồng độ mol của hạt (mol L^{-1}). Hệ số này liên hệ trực tiếp với tiết diện tắt dần của một hạt đơn lẻ theo công thức:

$$\mu_{\text{ext}} = N_A C_{\text{ext}} \quad (2.13b)$$

trong đó, N_A là hằng số Avogadro và C_{ext} là tiết diện tắt dần (*extinction cross section*). Đối với các hạt có kích thước nhỏ hơn nhiều so với bước sóng ánh sáng tới ($r \ll \lambda$), lý thuyết Mie cho nghiệm giải tích đơn giản trong xấp xỉ lưỡng cực [120]:

$$C_{\text{ext}} = \frac{24}{\lambda} \frac{r^3 \varepsilon_m^{3/2}}{(\varepsilon_r + \chi \varepsilon_m)^2 + \varepsilon_i^2} \varepsilon_i \quad (2.13c)$$

trong đó, ε là hằng số điện môi phức của vật liệu, $\varepsilon = \varepsilon_r + i\varepsilon_i$, r là bán kính của hạt nano, χ là thừa số thay đổi theo hình dạng của hạt và có giá trị bằng 2 đối với hạt hình cầu và có thể lên tới 20 đối với các hạt có tỷ lệ khung hình cao như thanh nano [121]. Trong **phương trình (2.13c)**, có thể thấy rằng C_{ext} phụ thuộc vào kích thước hạt, hằng số điện môi của cả môi trường và kim loại. Phần thực của hằng số điện môi đối với kim loại xác định vị trí của cực đại cộng hưởng vì C_{ext} đạt cực đại (tức là khi xảy

ra cộng hưởng). Đỉnh cộng hưởng plasmon bề mặt (tần số Fröhlich) làm phát ra màu sắc của hạt nano hình cầu được quan sát thấy khi $\varepsilon_r = -2\varepsilon_m$. Mặt khác, phần ảo của hằng số điện môi của kim loại xác định độ rộng của cực đại cộng hưởng.

Sự tắt dần (*extinction*) của cường độ ánh sáng là do hai quá

trình: hấp thụ và tán xạ. Tán xạ là một quá trình bảo toàn tổng năng lượng nhưng thay đổi hướng của ánh sáng tới mà không thay đổi tần số của nó. Mặt khác, sự hấp thụ ánh sáng tới liên quan đến việc chuyển đổi các photon thành nhiệt (tức là phonon, hay dao động của mạng tinh thể) (**Hình 2.5**). Tương tự như sự tắt dần, các tiết diện quang học (*optical cross sections*) cho cả tán xạ và hấp thụ sẽ đạt giá trị tối đa đồng thời tại tần số cộng hưởng. Một liên hệ của tiết diện hấp thụ (C_{abs}) và tiết diện tán xạ (C_{sca}) với C_{ext} của một hạt hình cầu như sau [116,118]:

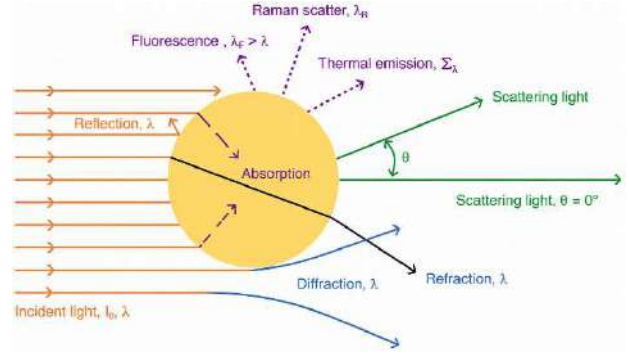
$$C_{ext} = C_{abs} + C_{sca} \quad (2.15a)$$

$$C_{abs} = 4\pi k r^3 \text{Im} \left[\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right] \quad (2.15b)$$

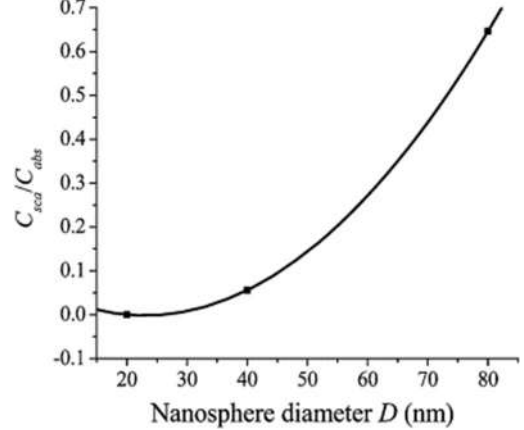
$$C_{sca} = \frac{8\pi}{3} k^4 r^6 \left[\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right]^2 \quad (2.15c)$$

trong đó, k là vectơ sóng của ánh sáng trong môi trường ($k = 2\pi/\lambda$). Có thể thấy cả C_{abs} và C_{sca} đều tăng khi kích thước hạt lớn hơn. Trong khi C_{abs} tăng với tốc độ chậm hơn tỷ lệ với r^3 hoặc thể tích của hạt (V), thì C_{sca} tăng với tốc độ nhanh hơn tỷ lệ với r^6 hoặc V^2 . **Hình 2.6** cho thấy tỷ số C_{abs}/C_{sca} tăng nhanh theo hàm của kích thước hạt, cho thấy C_{sca} sẽ đóng góp nhiều hơn vào C_{ext} đối với các hạt lớn so với các hạt nhỏ có cùng thành phần [122]. Như vậy các hạt nhỏ sẽ thuận lợi hơn cho hiệu ứng quang nhiệt (hấp thụ chi phối) trong các hạt lớn sẽ kém hiệu quả sinh nhiệt (tán xạ chi phối).

Năng lượng của chùm tia tới bị giảm do sự hấp thụ và tán xạ ánh sáng. Lượng giảm này bằng với năng lượng bị hấp thụ và tán xạ được gọi là sự tắt dần. Do đó để



Hình 2.5. Minh họa các hiệu ứng vật lý trong quá trình ánh sáng tương tác vật chất.



Hình 2.6. Đồ thị thể hiện sự thay đổi tỷ lệ giữa tiết diện tán xạ và tiết diện hấp thụ (C_{abs} và C_{sca}) phụ thuộc đường kính của các hạt nano Au [122].

chuẩn hóa theo kích thước hình học, các hệ số hiệu suất được định nghĩa [117]:

$$Q_{ext} = Q_{abs} + Q_{sca} \quad (2.16a)$$

trong đó, đối với hạt hình cầu có bán kính r thì:

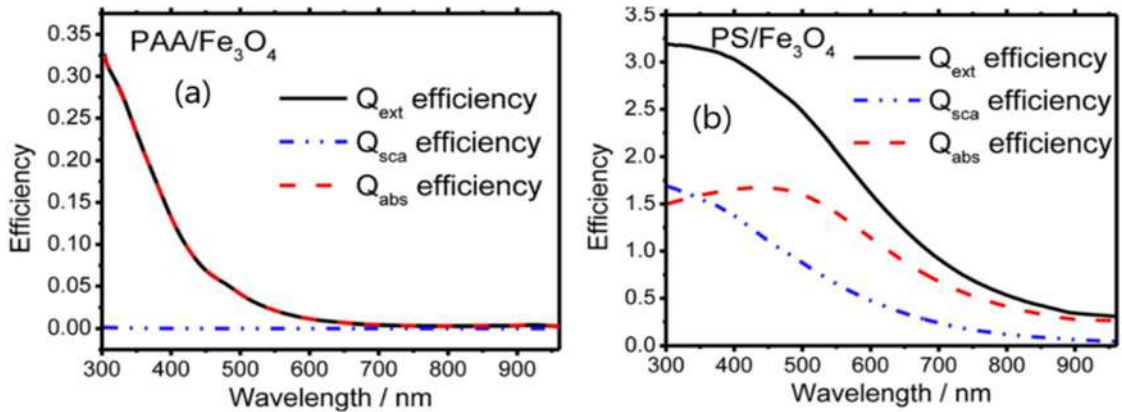
$$Q_{ext} = \frac{C_{ext}}{\pi r^2}; \quad Q_{abs} = \frac{C_{abs}}{\pi r^2}; \quad Q_{sca} = \frac{C_{sca}}{\pi r^2} \quad (2.16b-d)$$

Trong nghiệm tổng quát của lý thuyết Mie, Q_{ext} , Q_{abs} và Q_{sca} được tính toán như sau [82,88]:

$$Q_{ext} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}[a_n + b_n] \quad (2.17a)$$

$$Q_{sca} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) [|a_n|^2 + |b_n|^2] \quad (2.17b)$$

trong đó, a_n , b_n là hệ số tán xạ Mie với $x = \frac{2\pi n_{med} D}{\lambda_0}$ là tham số kích thước hạt, D đường kính trung bình của hạt nano, n_{med} là chiết suất môi trường, và λ_0 là bước sóng của ánh sáng tới. Như vậy trong các ứng dụng quang–nhiệt, thành phần hấp thụ đóng vai trò quyết định vì quá trình này chuyển năng lượng photon sang cho phonon và sinh nhiệt, trong khi tán xạ chỉ làm đổi hướng ánh sáng mà không sinh nhiệt, vì thế chỉ số Q_{abs}/Q_{ext} thường được xem là chỉ số định lượng hiệu quả quang–nhiệt.



Hình 2.7. Q_{ext} , Q_{abs} và Q_{sca} phụ thuộc bước sóng đối với hai mẫu PAA/Fe₃O₄ và PS/Fe₃O₄. Các giá trị này được tính toán bằng lý thuyết Mie sử dụng chỉ số chiết suất phức của các mẫu [88].

M. E. Sadat và cộng sự [88] đã nghiên cứu các đặc tính hấp thụ quang học của các mẫu hạt nano Fe₃O₄ thông qua phổ hấp thụ tử ngoại – khả kiến – cận hồng ngoại (UV–Vis–NIR) được đo ở bước sóng từ 300 nm đến 950 nm. **Hình 2.7** cho thấy Q_{ext} , Q_{abs} và Q_{sca} của hệ mẫu PAA/Fe₃O₄ và PS/Fe₃O₄ theo hàm của bước sóng. Như có thể thấy từ **Hình 2.7a**, Q_{ext} của PAA/Fe₃O₄ được tính theo lý thuyết Mie chủ yếu là do sự hấp thụ chi phối (tức là phần lớn năng lượng tới bị hấp thụ bởi vật liệu), trong khi Q_{ext} của PS/Fe₃O₄ thì không bị chi phối bởi sự hấp thụ (**Hình 2.7b**). Tỷ lệ Q_{abs}/Q_{ext} của PS/ Fe₃O₄ (0,774) và Si/PS/Fe₃O₄ (0,9) ở bước sóng 808 nm đều thấp hơn so với PAA/Fe₃O₄, cũng như hiệu suất quang nhiệt kém hiệu quả hơn.

Lý thuyết Mie chỉ đúng với các giả định sau: (i) hằng số điện môi của cả hạt

nano và môi trường xung quanh là đồng nhất và có thể được mô tả bởi các hàm điện môi khối của chúng [123]; (ii) kích thước của hạt nano nhỏ hơn rất nhiều so với bước sóng của ánh sáng tới ($r \ll \lambda$) do đó chỉ cần xem xét dao động lưỡng cực [124,125]; (iii) Bỏ qua tương tác giữa các hạt và (iv) điện trường cục bộ của ánh sáng trong hạt nano là đồng nhất và không đổi để bỏ qua hiệu ứng trễ (*retardation effect*) [120]. Trong trường hợp của Au, các giả định này chỉ đúng đối với các hình cầu có đường kính nhỏ hơn 20 nm [123]. Đối với các hình cầu Au có đường kính lớn hơn 20 nm, hiệu ứng trễ cần được xem xét, các mode dao động ở bậc cao hơn và ở tần số thấp hơn [125].

Theo các giả định tương tự, các phương pháp phân tích đã được đưa ra cho một số hệ, bao gồm các hạt hình cầu, các hạt hình cầu vỏ lõi đồng tâm, hình cầu và hình trụ có chiều dài vô hạn [126]. Đối với các hình dạng hình học và điều kiện biên khác, chỉ có thể thu được nghiệm số thông qua mô phỏng tính toán. Phương pháp phổ biến nhất để tính phổ LSPR của các hạt nano có hình dạng tùy ý hoặc cấu trúc phức tạp, cũng như tập hợp của chúng, dựa trên phương pháp xấp xỉ lưỡng cực rời rạc (DDA) [127]. Trong phương pháp này, hạt nano được chia thành một dãy lưỡng cực điểm, mỗi khối có thể tương tác với điện trường gây ra bởi ánh sáng tới và các lưỡng cực điểm khác. Các phương pháp tiếp cận khác, bao gồm phương pháp miền thời gian sai phân hữu hạn (FDTD) và phương pháp phần tử biên (BEM) [127-128], cũng đã được phát triển và sử dụng trong cộng đồng y sinh.

c. Hiệu suất chuyển đổi quang-nhiệt

Khi mẫu chứa hạt nano được chiếu xạ bởi chùm laser liên tục, nhiệt độ của hệ tăng dần theo thời gian và đạt trạng thái cân bằng khi tốc độ hấp thụ năng lượng bằng tốc độ tỏa nhiệt ra môi trường (**Hình 2.8a**). Quá trình này có thể được mô tả bằng phương trình cân bằng năng lượng tổng quát [88,114]:

$$\sum_i m_i C_{p,i} \frac{dT}{dt} = \sum_j Q_j \quad (2.18)$$

ở đây, $m_i C_{p,i}$ là tích của khối lượng và nhiệt dung riêng của thành phần thứ i (dung môi, hạt nano và cuvet), $\frac{dT}{dt}$ là tốc độ biến thiên nhiệt độ của hệ và Q_j là các dòng năng lượng vào/ra của hệ.

Trong trường hợp thực nghiệm, tổng dòng năng lượng có thể viết:

$$\sum_j Q_j = Q_{abs} + Q_0 - Q_{ext} \quad (2.19)$$

ở đây, Q_{abs} là năng lượng hấp thụ bởi hạt nano (nguồn sinh nhiệt chính), Q_0 là phần nhiệt nền do dung môi và cuvet hấp thụ ánh sáng, và Q_{ext} là năng lượng thoát ra môi trường. Dòng nhiệt thất thoát ra môi trường được giả thiết tuân theo định luật làm

nguội Newton:

$$Q_{ext} = hA(T - T_{amb}) \quad (2.20)$$

Đại lượng hA là tích của hệ số truyền nhiệt và diện tích trao đổi nhiệt và T_{amb} là nhiệt độ của môi trường.

Khi hệ đạt trạng thái cân bằng nhiệt động ($t \rightarrow \infty, dT/dt = 0, T = T_{max}$). Từ phương trình 2.19 và 2.20, ta có:

$$Q_{abs} + Q_0 = hA(T_{max} - T_{amb}) \quad (2.21)$$

trong đó T_{max} là nhiệt độ cực đại đạt được.

Năng lượng hấp thụ bởi hạt nano liên hệ với công suất laser và độ hấp thụ quang học:

$$Q_{abs} = I(1 - 10^{-A_\lambda})\eta \quad (2.22)$$

trong đó, I là công suất laser tới, A_λ là độ hấp thụ quang học của dung dịch tại bước sóng kích thích và η là hiệu suất chuyển đổi quang nhiệt. Kết hợp với (2.21), ta có:

$$\eta = \frac{hA\Delta T_{max} - Q_0}{I(1 - 10^{-A_\lambda})} \quad (2.23)$$

Ở đây $\Delta T_{max} = (T_{max} - T_{amb})$ là độ tăng nhiệt độ cực đại so với nhiệt độ môi trường. Đại lượng hA được xác định thông qua quá trình làm nguội sau khi tắt nguồn laser (**Hình 2.8a**). Khi đó, phương trình cân bằng năng lượng trở thành:

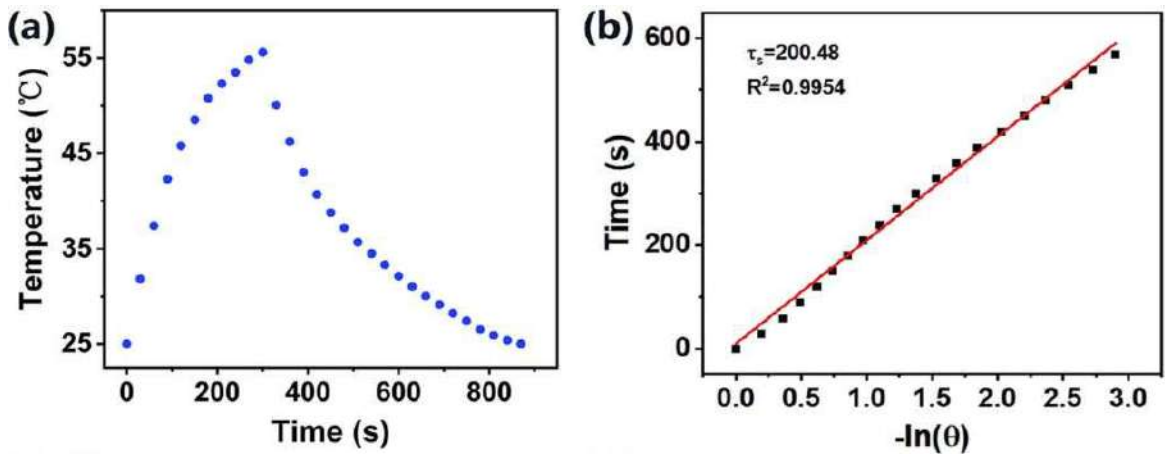
$$\sum_i m_i C_{p,i} \frac{dT}{dt} = -hA(T - T_{amb}) \quad (2.24a)$$

Giải phương trình này, ta có:

$$\Delta T(t) = \Delta T_0 e^{-t/\tau} \quad (2.24b)$$

Trong đó $\Delta T(t) = T(t) - T_{amb}$ và τ là hằng số thời gian giảm nhiệt. Từ đó:

$$hA = \frac{m_s C_s}{\tau} \quad (2.24c)$$



Hình 2.8. (a) Quá trình tăng và giảm nhiệt của các thanh nano Au khi bật/tắt laser chiếu xạ (10 phút, 808 nm, 2 W). (b) Hằng số thời gian giảm nhiệt ($\tau_s = 200,48$ s) được xác định từ độ dốc của đường biến thiên thời gian theo logarit tự nhiên của nhiệt độ ở giai đoạn làm mát [129].

với m_s và C_s lần lượt là khối lượng và nhiệt dung riêng của dung môi (thường chiếm ưu thế). Giá trị τ được xác định từ đường cong làm nguội bởi **phương trình (2.24b)** sau khi ngừng chiếu xạ laser (**Hình 2.8b**).

Như vậy từ **biểu thức (2.23)** có thể thấy rằng hiệu suất quang–nhiệt η của hạt nano được xác định dựa trên sự cân bằng giữa năng lượng nhiệt hữu ích tích lũy trong hệ (thông qua độ tăng nhiệt độ cực đại $\Delta T_{\max}$ và hệ số truyền nhiệt hA), nhiệt nền của dung môi/cuvet (Q_0) và tổng công suất ánh sáng mà hệ đã hấp thụ (thông qua công suất laser I và độ hấp thụ quang học A_λ). Do đó kết hợp với lý thuyết Mie (**Mục 2.2.1.2**), có thể nhận thấy từ $A_\lambda \sim Q_{abs}$ nên khi tỷ số Q_{abs}/Q_{ext} của các hạt nano càng lớn, hiệu suất quang–nhiệt càng cao.

2.2.2. Cơ chế chuyển dịch điện tích gây hiệu ứng quang–nhiệt trong ferit spinel và phức chất phối trí kim loại

Hiệu ứng quang–nhiệt trong các vật liệu ferit và hệ vật liệu lai từ–quang bắt nguồn từ khả năng hấp thụ bức xạ điện từ và chuyển đổi năng lượng photon thành nhiệt thông qua các quá trình hồi phục phi phát xạ. Khi vật liệu được kích thích bởi ánh sáng trong vùng UV–Vis–NIR, các electron được kích thích lên trạng thái năng lượng cao và sau đó hồi phục thông qua tương tác electron–phonon, giải phóng năng lượng dưới dạng nhiệt [130].

Trong khuôn khổ lý thuyết Mie đã trình bày ở **mục 2.2.1.2**, khả năng chuyển đổi quang–nhiệt của vật liệu được đặc trưng bởi thành phần hấp thụ quang học Q_{abs} , là đại lượng phản ánh phần năng lượng photon bị hấp thụ và chuyển hóa thành nội năng. Về bản chất vi mô, Q_{abs} trong các ferit spinel MFe_2O_4 chủ yếu được chi phối bởi các chuyển dời điện tử liên quan đến các ion kim loại chuyển tiếp 3d. Các nghiên cứu đã chỉ ra rằng trong các ferit, các chuyển dời điện tích (CT), đặc biệt là chuyển dời $p-d$ giữa ion kim loại và phối tử oxy, là cơ chế chính quyết định đáp ứng quang học, trong khi các chuyển dời $d-d$ đóng góp yếu hơn nhiều [131]. Do có cường độ dao động lớn hơn đáng kể so với các chuyển dời $d-d$, các chuyển dời CT đóng vai trò chủ đạo trong việc hấp thụ ánh sáng và do đó ảnh hưởng trực tiếp đến hiệu suất chuyển đổi quang–nhiệt của vật liệu.

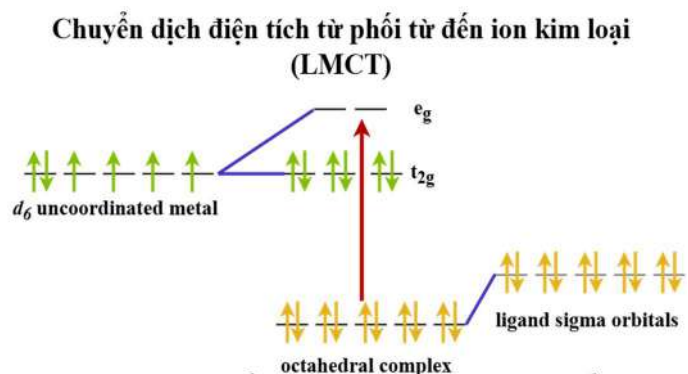
Các hạt nano ferit MFe_2O_4 đã được chứng minh có khả năng hấp thụ hiệu quả trong vùng NIR và thể hiện hiệu ứng quang–nhiệt đáng kể, cho thấy tiềm năng ứng dụng trong các phương pháp điều trị quang–nhiệt [5,6]. Đáng chú ý, các công bố gần đây cho thấy hiệu suất chuyển đổi quang–nhiệt của các hệ ferit không chỉ phụ thuộc vào quá trình hấp thụ mà còn phụ thuộc mạnh vào các mức năng lượng trung gian (*mid-gap levels*) và bẫy điện tử (*electron traps*) [5,132], vốn có liên quan trực tiếp đến các cơ chế chuyển dời điện tích như chuyển dịch điện tích từ phối tử đến ion kim loại và chuyển dịch điện tích giữa các trạng thái hóa trị.

Khi bị chiếu xạ, các electron trong Fe_3O_4 sẽ chuyển từ trạng thái cơ bản sang trạng thái kích thích theo các dạng khác nhau tùy thuộc vào bước sóng tới. Các dạng chuyển tiếp bao gồm: (i) kích thích cặp Fe^{3+} qua cầu nối oxy ($\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{3+}$) trong khoảng 400–600 nm làm suy giảm quy tắc cấm spin (*spin-forbidden*), tạo ra các đám hấp thụ rất mạnh trong vùng ánh sáng khả kiến; (ii) chuyển dịch trường phối tử Fe^{3+} hay còn gọi là chuyển tiếp $d-d$, là các chuyển dời nội giữa các mức năng lượng 3d của Fe^{3+} bị tách bởi trường tinh thể trong khoảng 600–900 nm, bị cấm bởi quy tắc chọn lọc Laporte và quy tắc cấm spin, nhưng nhờ sự phá vỡ đối xứng tâm (do dao động mạng phonon hoặc do vị trí tứ diện không có tâm đối xứng), chúng vẫn xuất hiện dưới dạng các dải hấp thụ rộng và (iii) chuyển dịch điện tích giữa các trạng thái hóa trị (IVCT) là cơ chế nhảy bậc (*hopping*) của điện tử ($\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} \xrightarrow{h\nu} \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$) thường xảy ra mạnh mẽ nhất giữa các ion nằm ở hốc bát diện trong khoảng 1000–1350 nm, và (iv) chuyển dịch LMCT trong khoảng 450–1100 nm [5]. Tuy nhiên, các dải bước sóng này thường có sự gối chồng lên nhau (*overlap*) rất mạnh và đỉnh phổ cụ thể sẽ dịch chuyển tùy thuộc vào loại cation hóa trị II ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Zn} \dots$) cũng như mức độ đảo của cấu trúc spinel.

a. Chuyển dịch điện tích từ phối tử đến ion kim loại

Chuyển dịch điện tích từ phối tử đến ion kim loại (LMCT) là quá trình electron được kích thích từ orbital p của phối tử (thường là O^{2-}) lên orbital d của ion kim loại chuyển tiếp (**Hình 2.9**).

Về mặt cơ chế, khi hấp thụ photon, electron từ mức $\text{O}(2p)$ được kích thích lên mức $\text{Fe}(3d)$, tạo ra trạng thái kích thích có tính phân cực điện tích mạnh. Trạng thái này có thời gian sống ngắn và nhanh chóng hồi phục thông qua các quá trình phi phát xạ, trong đó năng lượng điện tử được chuyển hóa thành dao động mạng tinh thể (phonon) thông qua tương tác electron–phonon, dẫn đến sự gia tăng nhiệt độ của hệ [133]. Thông thường, các chuyển dời LMCT cơ bản (vùng cấm năng lượng chính - *fundamental band gap*) của ferit nằm ở vùng năng lượng khá cao, thuộc vùng Tử ngoại (UV) và kéo dài đến đầu vùng khả kiến (khoảng 200–450 nm). Tuy nhiên, phần đuôi hấp thụ (*absorption tail*) của LMCT do các sai hỏng mạng, trạng thái bề mặt (*surface states*), hoặc chuyển dời LMCT gián tiếp hoàn toàn có thể kéo dài qua vùng khả kiến và chạm đến vùng cận hồng ngoại (1100 nm). Vì vậy, dải phổ 450–1100 nm chính là phần đuôi năng lượng



Hình 2.9. Giản đồ năng lượng và sự chuyển dời điện tích LMCT trong phức chất cấu hình d^6 .

thấp của LMCT kết hợp với các hiệu ứng biên.

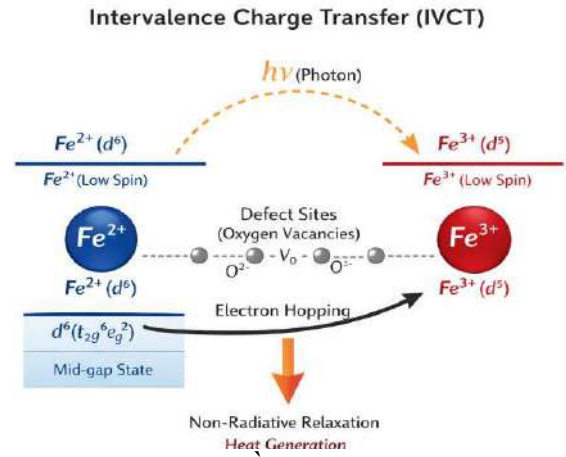
Các nghiên cứu gần đây cho thấy LMCT không chỉ đóng vai trò trong hấp thụ quang mà còn ảnh hưởng trực tiếp đến hiệu suất quang–nhiệt. Việc thiết kế cấu trúc nano hoặc chức năng hóa bề mặt có thể làm tăng mật độ trạng thái điện tử và thúc đẩy quá trình chuyển điện tích. Ví dụ, Zhang và cộng sự [134] đã cải thiện hệ số tắt dần quang bằng cách ráp các hạt Fe_3O_4 riêng lẻ thành các siêu cấu trúc, nhằm tăng cường tương tác từ, từ đó làm tăng xác suất chuyển tiếp trong trường phối tử. Wang và cộng sự [135] đã phủ Fe_3O_4 bằng thuốc nhuộm cận hồng ngoại (IR806); dưới kích thích laser, các electron được tiêm từ IR806 vào các dải năng lượng của Fe_3O_4 , thúc đẩy quá trình LMCT và làm tăng cường hiệu quả hấp thụ quang.

b. Chuyển dịch điện tích giữa các trạng thái hóa trị

Chuyển dịch điện tích giữa các trạng thái hóa trị (IVCT) là quá trình electron chuyển giữa hai ion cùng nguyên tố nhưng khác hóa trị, điển hình là cặp $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ trong cấu trúc ferit spinel (**Hình 2.10**). Cơ chế này xảy ra thông qua cầu nối oxy và gắn liền với hiện tượng nhảy điện tử (*electron hopping*) trong mạng tinh thể [136,137]. IVCT là một trong những nguồn gốc chính của hấp thụ trong vùng khả kiến và đặc biệt là cận hồng ngoại.

Trong vùng ánh sáng khả kiến (600–750 nm), sự hấp thụ mạnh chủ yếu là do IVCT giữa các ion $\text{Fe}^{2+}(3d^6)$ và $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$ [138]. Dải hấp thụ rộng của Fe_3O_4 trong vùng 1000–1350 nm có liên quan trực tiếp đến chuyển dời IVCT giữa Fe^{2+} và Fe^{3+} cũng được đề cập trong nghiên cứu của Renpeng Yang và cộng sự [5].

Ngoài ra, trong nghiên cứu của Paul Okpozo và cộng sự [139], phổ UV–Vis–NIR của hệ Fe_3O_4 -Au cho thấy sự xuất hiện của dải hấp thụ trong vùng cận hồng ngoại (~950 nm) (**Hình 2.11**), được gán chủ yếu cho quá trình chuyển điện tích giữa các ion Fe^{2+} và Fe^{3+} trong mạng spinel của Fe_3O_4 , đặc trưng cho cơ chế IVCT. Khi áp dụng từ trường ngoài, cường độ tăng lên của dải hấp thụ này được giải thích bởi hiện tượng tiến động spin (*spin precession*) trong Fe_3O_4 , dẫn đến suy giảm năng lượng chủ yếu tại vùng tiếp xúc giữa Fe_3O_4 và Au. Quá trình này đóng góp khoảng ~75% tổng năng lượng ánh sáng bị hấp thụ, đặc biệt khi Au đóng vai trò như một tâm tập trung trường điện từ, làm tăng cường các tổn hao từ–quang. Đồng thời, sự hiện diện của các hạt Au



Hình 2.10. Sơ đồ minh họa quá trình chuyển dịch điện tích giữa các trạng thái hóa trị của $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.

dẫn đến hiệu ứng cộng hưởng plasmon bề mặt định xứ, góp phần tăng cường trường điện từ lân cận và làm khuếch đại các quá trình hấp thụ liên quan đến IVCT. Điều này cho thấy sự tồn tại của tương tác plasmon–tử (*magnetoplasmonic coupling*) trong hệ vật liệu lai.

Một điểm quan trọng khác là vai trò của các mức năng lượng trung gian hình thành do sự đồng tồn tại của nhiều trạng thái hóa trị. Các mức này cho phép electron thực hiện các quá trình chuyển dời bậc thang (*cascaded transitions*), đặc biệt trong vùng ánh sáng năng lượng thấp như NIR, từ đó cải thiện đáng kể khả năng hấp thụ và hiệu ứng quang–nhiệt [132]. Đồng thời, các khuyết tật mạng và sự biến dạng cấu trúc làm gia tăng mật độ các trạng thái hóa trị hỗn hợp $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình nhảy điện tử, từ đó tăng cường các chuyển dời IVCT và nâng cao hiệu quả chuyển đổi năng lượng trong vật liệu [140].

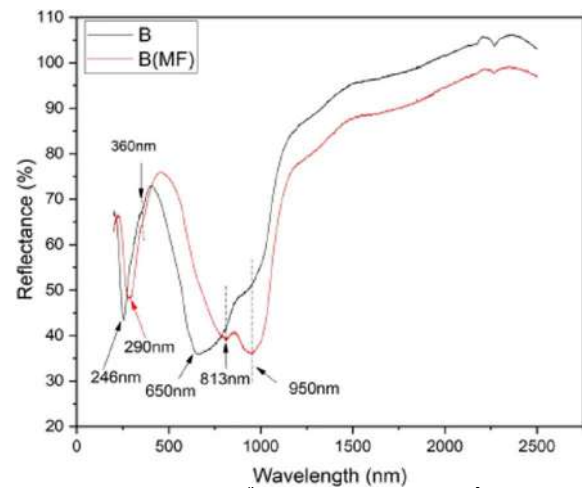
2.2.3. Chuyển mức điện tử nội phân tử ($\pi-\pi^*/n-\pi^*$) và vai trò trong chuyển đổi quang–nhiệt

Bên cạnh các cơ chế chuyển dịch điện tích trong mạng tinh thể như LMCT và IVCT, các chuyển mức điện tử nội phân tử như $\pi-\pi^*$ và $n-\pi^*$ là cơ chế cơ bản chi phối quá trình hấp thụ photon trong các hệ có thành phần hữu cơ, đặc biệt là trong các lớp phủ bề mặt hoặc vật liệu tổ hợp từ–quang. Các chuyển dịch này thường không tồn tại trong mạng tinh thể ferit vô cơ thuần túy, nhưng đóng vai trò quan trọng trong các hệ lai chức năng.

Các chuyển dời $\pi-\pi^*$ và $n-\pi^*$ xảy ra trong các hệ có liên kết π liên hợp (*conjugated systems*), tại đó electron trong orbital π hoặc orbital không liên kết (n) được kích thích lên orbital phản liên kết π^* khi hấp thụ photon trong vùng khả kiến đến cận hồng ngoại [141,142], cụ thể:

- Chuyển dời $\pi-\pi^*$ xảy ra khi vật liệu có các orbital phân tử π liên kết và π^* phản liên kết, xuất hiện trong các hệ thống có liên kết đôi như $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{N}=\text{N}$ hoặc các vòng thơm liên hợp, có hệ số hấp thụ lớn do tuân theo quy tắc chọn lọc điện, chẳng hạn trong các vật liệu lai ferit-Axit Oleic/Oleylamine có liên kết đôi $\text{C}=\text{C}$.

- Chuyển dời $n-\pi^*$ xuất hiện khi electron từ cặp electron tự do không liên kết



Hình 2.11. Phổ phản xạ khuếch tán UV–Vis–NIR của màng mỏng định hình từ tính tại vùng B, được đo trong điều kiện có và không có từ trường (MF) 200 mT [139].

(của các nguyên tử như O, N, S, Cl) nhảy lên orbital π^* , có cường độ yếu hơn nhưng có thể tạo ra các trạng thái kích thích với thời gian sống dài hơn, chẳng hạn trong các vật liệu lai ferit- Axit Citric /PEG/PVP: Có nhóm chức carbonyl C=O hoặc carboxyl- COO^- nơi chứa cả liên kết π lẫn cặp electron tự do của Oxy.

Sau khi hấp thụ photon, hệ chuyển sang trạng thái kích thích đơn (*singlet* – S_1), từ đó có thể trải qua các quá trình như chuyển nội (IC) hoặc chuyển hệ (ICS) sang trạng thái bội ba (*triplet* – T_1), trước khi hồi phục về trạng thái cơ bản

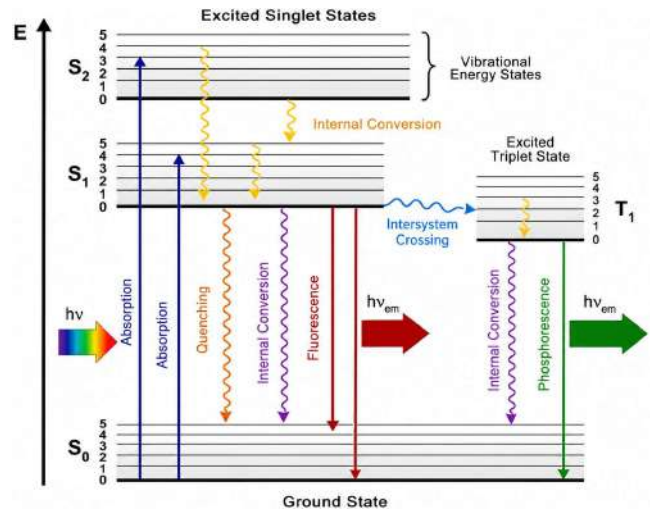
(S_0) (**Hình 2.12**). Các trạng thái kích thích này đóng vai trò trung gian quan trọng, quyết định xác suất xảy ra các quá trình hồi phục phi phát xạ và do đó ảnh hưởng trực tiếp đến hiệu suất chuyển đổi quang–nhiệt [143–144].

Trong các hệ vật liệu lai, các phân tử hữu cơ hoặc thuốc nhuộm hấp thụ mạnh trong vùng NIR có thể đóng vai trò như các “anten quang học”, làm tăng đáng kể thành phần hấp thụ Q_{abs} . Năng lượng kích thích sau đó có thể được truyền sang pha vô cơ (ferit) thông qua các cơ chế như chuyển điện tích hoặc truyền năng lượng phi phát xạ, từ đó nâng cao hiệu suất chuyển đổi quang–nhiệt của toàn hệ.

Đối với vật liệu ferit spinel MFe_2O_4 , mặc dù không tồn tại hệ π liên hợp, các cơ chế hấp thụ ánh sáng vẫn được chi phối bởi các chuyển dời điện tử nội tại trong mạng tinh thể, bao gồm: (i) chuyển dời LMCT: $\text{O}(2p) \rightarrow \text{Fe}(3d)$; (ii) chuyển dời IVCT: $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ và (iii) các chuyển dời nội tại trong orbital d của ion kim loại ($d-d$ transitions). Trong đó, LMCT và IVCT tạo ra các dải hấp thụ mạnh trong vùng UV–Vis–NIR, trong khi các chuyển dời $d-d$ có cường độ yếu hơn do bị hạn chế bởi quy tắc chọn lọc [133,144]. Như vậy, trong các hệ tổ hợp từ–quang, các cơ chế $\pi-\pi^*/n-\pi^*$ và LMCT/IVCT có thể bổ sung lẫn nhau, tạo nên phổ hấp thụ rộng và nâng cao hiệu quả hấp thụ quang của vật liệu.

2.2.4. Phân rã phi phát xạ và cơ chế nhiệt hóa năng lượng photon

Phân rã phi phát xạ (*nonradiative decay*) đóng vai trò trung tâm trong việc chuyển đổi năng lượng photon thành nhiệt trong các vật liệu quang–nhiệt. Sau khi



Hình 2.12. Sơ đồ Jablonski minh họa các quá trình quang vật lý khác nhau có thể xảy ra trong một phân tử; các chuyển tiếp phát xạ được biểu diễn bằng đường thẳng, các quá trình phi phát xạ được biểu diễn bằng đường xoắn.

hấp thụ photon thông qua các cơ chế kích thích điện tử như LMCT, IVCT hoặc các chuyển mức nội phân tử ($\pi-\pi^*$, $n-\pi^*$), hệ vật liệu chuyển sang trạng thái kích thích điện tử có năng lượng cao. Phần năng lượng này chỉ được chuyển hóa thành nhiệt khi các trạng thái kích thích hồi phục thông qua các kênh phi phát xạ [143,144]. Về mặt cơ chế, các quá trình phi phát xạ chủ yếu bao gồm IC, ISC và hồi phục dao động (*vibrational relaxation*) (Hình 2.11). Trong đó, IC là quá trình chuyển giữa các mức năng lượng cùng spin thông qua tương tác electron–phonon, còn ISC liên quan đến sự chuyển đổi giữa các trạng thái khác spin ($S_1 \rightarrow T_1$), thường được tăng cường trong các hệ có tương tác spin–quỹ đạo mạnh hoặc chứa nguyên tố nặng [141,142]. Sau các quá trình này, năng lượng điện tử được truyền cho mạng tinh thể dưới dạng dao động phonon, dẫn đến sự gia tăng nhiệt độ của hệ.

Trong các vật liệu vô cơ như ferit, tương tác electron–phonon đóng vai trò chi phối trong quá trình nhiệt hóa năng lượng. Các trạng thái kích thích sinh ra từ LMCT hoặc IVCT thường có tính phân cực điện tích cao, gây ra sự tái phân bố mật độ điện tử trên của liên kết M–O. Sự mất cân bằng này gây ra biến dạng cục bộ mạng tinh thể, làm tăng tương tác electron–phonon và do đó thúc đẩy các quá trình hồi phục phi phát xạ, đóng góp trực tiếp vào cơ chế sinh nhiệt quang–nhiệt [130,133]. Đồng thời, sự tồn tại của các khuyết tật mạng, biến dạng cấu trúc và các mức năng lượng trung gian cũng góp phần tạo ra các kênh tiêu tán năng lượng hiệu quả hơn.

Từ góc độ vĩ mô, hiệu suất chuyển đổi quang–nhiệt η phụ thuộc trực tiếp vào tỷ lệ giữa năng lượng hấp thụ và phần năng lượng được tiêu tán qua các kênh phân rã phi phát xạ. Do đó, một hệ vật liệu có hiệu suất quang–nhiệt cao không chỉ cần có khả năng hấp thụ mạnh (tức Q_{abs} lớn), mà còn phải có xác suất hồi phục phi phát xạ cao, đồng thời hạn chế các quá trình phát xạ (*radiative decay*). Điều này lý giải tại sao các hệ vật liệu lai, trong đó kết hợp nhiều cơ chế hấp thụ (plasmonic, LMCT, IVCT, $\pi-\pi^*$) cùng với các kênh tiêu tán năng lượng hiệu quả, thường cho hiệu suất chuyển đổi quang–nhiệt vượt trội.

Trên cơ sở các cơ chế hấp thụ quang đã trình bày, các phức quang–nhiệt có thể được phân loại theo vùng năng lượng (bước sóng) kích thích như sau:

1) Vùng ánh sáng khả kiến (Vis, 400–700 nm): Trong vùng này, các cơ chế hấp thụ chủ yếu bao gồm chuyển mức nội tại như chuyển dời $d-d$ trong ion kim loại chuyển tiếp, các chuyển mức $\pi-\pi^*$ hoặc $n-\pi^*$ trong phối tử hữu cơ, cũng như các quá trình chuyển điện tích kim loại–phối tử yếu (MLCT). Do các chuyển mức $d-d$ thường bị cấm spin hoặc cấm đối xứng, hệ số hấp thụ quang trong vùng này nhìn chung không lớn, dẫn đến hiệu suất chuyển đổi quang–nhiệt thấp. Ngoài ra, ánh sáng khả kiến bị hấp thụ mạnh bởi các thành phần sinh học như hemoglobin và melanin, nên độ xuyên sâu trong mô sinh học rất hạn chế.

Tuy nhiên, vùng Vis vẫn có ý nghĩa quan trọng trong việc nghiên cứu cơ chế chuyển điện tử và cấu trúc điện tử của phức, thường được quan sát trong các hệ như catechol- Fe^{3+} (nồng độ thấp), Co^{2+} -imidazole, Ni^{2+} -amine, v.v.

2) Vùng cận hồng ngoại thứ nhất (NIR-I): Vùng này còn được gọi là “cửa sổ sinh học thứ nhất”, do các thành phần chính trong mô sống (như nước, hemoglobin và lipid) có hệ số hấp thụ tương đối thấp. Nhờ đó, ánh sáng trong vùng NIR-I có thể xuyên sâu vào mô sinh học (tới vài centimet) với suy hao nhỏ hơn đáng kể so với vùng khả kiến. Bên cạnh đó, sự tán xạ ánh sáng trong mô cũng giảm khi bước sóng tăng, giúp cải thiện đáng kể khả năng truyền năng lượng đến các tác nhân quang-nhiệt nằm sâu trong mô. Vì lý do này, bước sóng ~ 808 nm thường được xem là “chuẩn vàng” trong các nghiên cứu thực nghiệm về hiệu ứng quang-nhiệt trong y sinh học.

Trong vùng NIR-I, các cơ chế hấp thụ hiệu quả nhất là LMCT trong các phức polyphenol-kim loại và IVCT trong các hệ hỗn hợp hóa trị. Các quá trình này có xác suất phi phát xạ cao, dẫn đến hiệu suất chuyển đổi quang-nhiệt lớn, từ đó tạo ra giá trị SAR cao.

Các hệ vật liệu điển hình bao gồm: Tanic- Fe^{3+} , dopamine- Fe^{3+} (LMCT), Tanic- Cu^{2+} (LMCT kết hợp chuyển dời $d-d$), Polydopamine (PDA), PDA- Fe^{3+} ($\pi-\pi^* + \text{LMCT}$), Prussian Blue ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) (IVCT). Nhờ hiệu suất hấp thụ và chuyển đổi năng lượng cao trong vùng này, các hệ trên đặc biệt phù hợp để kết hợp với ferit nano, tạo thành các vật liệu tổ hợp từ-quang với khả năng gia nhiệt kép (từ trường xoay chiều + laser), từ đó làm tăng SAR tổng của hệ.

3) Vùng cận hồng ngoại thứ hai (NIR-II): hiện đang là xu hướng nghiên cứu nổi bật từ khoảng năm 2020 đến nay, do những ưu điểm vượt trội về truyền ánh sáng trong môi trường sinh học.

Thứ nhất, theo lý thuyết tán xạ Rayleigh, cường độ tán xạ tỷ lệ nghịch với lũy thừa bậc bốn của bước sóng ($I_{\text{scattering}} \propto 1/\lambda^4$). Do đó, khi bước sóng tăng từ vùng NIR-I (~ 808 nm) lên NIR-II (>1000 nm), sự tán xạ ánh sáng trong mô giảm đáng kể, cho phép ánh sáng xuyên sâu hơn và ít bị suy giảm.

Thứ hai, trong vùng NIR-II, hiện tượng tự phát quang (*autofluorescence*) của mô sinh học gần như bị triệt tiêu, dẫn đến tỷ số tín hiệu trên nhiễu (SNR) cao, rất thuận lợi cho các ứng dụng chẩn đoán và dẫn đường quang học.

Thứ ba, sự phát triển của các đầu dò quang học dựa trên vật liệu InGaAs trong những năm gần đây đã giúp việc ghi nhận tín hiệu trong vùng NIR-II trở nên khả thi và phổ biến hơn, thúc đẩy mạnh mẽ các nghiên cứu thực nghiệm.

Trong vùng này, các vật liệu quang-nhiệt thường không còn thuần túy dựa trên LMCT hay IVCT, mà liên quan đến sự lai hóa mạnh giữa các trạng thái điện tử (chuyển dời $d-d$, chuyển dịch điện tích và các trạng thái dẫn), dẫn đến phổ hấp thụ

rộng, hiệu suất chuyển đổi quang–nhiệt cao (η có thể vượt 60%), giá trị SAR rất lớn. Các hệ vật liệu tiêu biểu bao gồm: Sulfide kim loại chuyển tiếp (CuS, NiS, CoS), Vật liệu khung cơ–kim (MOF), các phức lai kim loại–polymer dẫn điện.

Từ các phân tích trên có thể thấy rằng, vùng NIR-I và đặc biệt là NIR-II đóng vai trò quyết định đối với hiệu suất chuyển đổi quang–nhiệt, do sự cân bằng tối ưu giữa hấp thụ quang, suy hao trong môi trường và cơ chế phi phát xạ.

Do đó, việc lựa chọn và thiết kế các hệ phức hữu cơ–kim loại có dải hấp thụ trong các vùng này, kết hợp với vật liệu ferit từ tính, là một hướng tiếp cận hiệu quả nhằm tối ưu hóa đại lượng SAR trong các hệ vật liệu tổ hợp từ–quang.

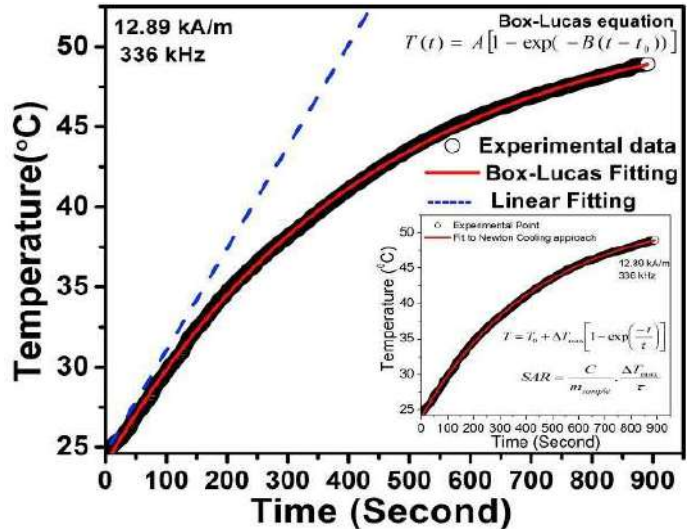
2.3. Các phương pháp xác định công suất tổn hao trong thực nghiệm

Trong thực nghiệm, công suất tỏa nhiệt riêng của hệ hạt nano từ thường được đặc trưng thông qua tốc độ hấp thụ riêng (SAR), còn gọi là công suất tổn hao riêng (SLP). Đại lượng này được xác định theo biểu thức [145]:

$$SAR (W/g) = \frac{C_s}{c_{NPs}} \cdot \left(\frac{dT}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} \quad (2.25)$$

trong đó, C_s là nhiệt dung riêng của dung môi, c_{NPs} là nồng độ khối lượng của hạt nano trong dung dịch và $\frac{dT}{dt}$ là tốc độ tăng nhiệt ban đầu của hệ theo thời gian.

Trong điều kiện lý tưởng đoạn nhiệt (*adiabatic*), $\frac{dT}{dt}$ thường được xác định từ độ dốc ban đầu (*initial slope*) của đường cong nhiệt độ–thời gian (Hình 2.13). Phương pháp này giả định rằng trong khoảng thời gian rất ngắn ban đầu, sự thất thoát nhiệt ra môi trường là không đáng kể. Tuy nhiên, giả thiết này không hoàn toàn chính xác trong các hệ thực nghiệm, do sự tồn tại của các cơ chế truyền nhiệt như đối lưu và dẫn nhiệt. Vì vậy, phương pháp này có xu hướng đánh giá thấp giá trị SAR [146,147].



Hình 2.13. Đường cong biến thiên nhiệt độ theo thời gian đối với mẫu NiFe_2O_4 được ủ nhiệt ở 700°C . Giá trị SAR được xác định bằng phương pháp độ dốc ban đầu, Box-Lucas và hiệu chỉnh Newton [149].

Để khắc phục hạn chế trên, trong điều kiện thực nghiệm không đoạn nhiệt (*non-adiabatic*), tốc độ tăng nhiệt được xác định thông qua các mô hình có xét đến tổn thất nhiệt ra môi trường, bao gồm:

(i) Phương pháp Box–Lucas: Đây là mô hình kinh điển và được sử dụng rộng rãi nhất để khớp dữ liệu tăng nhiệt trong điều kiện có thất thoát nhiệt là hằng số. Phương trình:

$$T(t) = T_0 + a(1 - e^{-bt}) \quad (2.26a)$$

trong đó T_0 là nhiệt độ ban đầu, a là độ tăng nhiệt độ bão hòa (nhiệt độ tối đa hệ đạt được khi công suất phát nhiệt cân bằng với thất thoát) và b là tham số đặc trưng cho tốc độ truyền nhiệt (hằng số thời gian). Lấy đạo hàm theo thời gian của **phương trình (2.26a)**, ta có:

$$\frac{dT}{dt} = a \cdot b \cdot e^{-bt} \quad (2.26b)$$

$$\text{Tại thời điểm ban đầu } (t = 0): \left(\frac{dT}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} = a \cdot b \quad (2.26c)$$

(ii) Phương pháp hàm tăng mũ (*exponential rise*): Thực chất đây là một biến thể gần với Box-Lucas nhưng thường được trình bày dưới dạng hằng số thời gian τ để dễ biện luận về tính chất nhiệt của hệ. Phương trình:

$$T(t) = T_{\text{env}} + \Delta T_{\text{max}}(1 - e^{-t/\tau}) \quad (2.27a)$$

trong đó T_{env} là nhiệt độ môi trường, ΔT_{max} là độ chênh lệch nhiệt độ cực đại và τ là hằng số thời gian hồi phục nhiệt của hệ thống. Lấy đạo hàm theo thời gian của phương trình (2.27a), ta có:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\Delta T_{\text{max}}}{\tau} \cdot e^{-t/\tau} \quad (2.27b)$$

$$\text{Tại thời điểm ban đầu } (t = 0): \left(\frac{dT}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} = \frac{\Delta T_{\text{max}}}{\tau} \quad (2.27c)$$

Cần lưu ý rằng các phương pháp này giả định sai số hệ thống là như nhau cho mọi mẫu. Giả định này có thể chấp nhận trong các nghiên cứu sơ bộ, nhưng không còn phù hợp khi phân tích cơ chế sinh nhiệt, nơi các đặc trưng vật liệu (kích thước hạt, độ dẫn nhiệt) ảnh hưởng trực tiếp đến tốc độ trao đổi nhiệt (K). Việc gộp chung các tham số sinh nhiệt và thất thoát nhiệt trong một mô hình duy nhất có thể che lấp các khác biệt động học quan trọng. Do đó, việc tách biệt quá trình gia nhiệt và làm nguội theo phương pháp hiệu chỉnh Newton là cần thiết, không chỉ để nâng cao độ chính xác mà còn để làm rõ các cơ chế vật lý thực sự, thay vì chỉ so sánh các giá trị SAR mang tính ước lệ.

(iii) Phương pháp hiệu chỉnh Newton hoặc mô hình làm mát Newton mở rộng (*Newton's correction method*): Phương pháp này cải tiến quy trình xác định SAR bằng cách tích hợp đồng thời phân tích quá trình gia nhiệt và quá trình làm nguội tự nhiên để hiệu chỉnh sai số hệ thống do thất thoát nhiệt ra môi trường. Dựa trên phương trình cân bằng năng lượng của hệ mẫu, ta có phương trình tổng quát:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{P}{C_{\text{tot}}} - \frac{1}{\tau}(T - T_{\text{env}}) \quad (2.28a)$$

trong đó P (W) là tổng công suất nhiệt sinh ra do vật liệu từ dưới tác dụng của từ trường ngoài trong một đơn vị khối lượng, C_{tot} (J/K) là nhiệt dung riêng hiệu dụng của mẫu, thường lấy của dung môi, τ (s) = C_{tot}/K là hằng số thời gian làm nguội của hệ và K (W/K) là hệ số tổn hao nhiệt. Sau khi nhiệt độ đạt đỉnh, ngắt từ trường và khớp dữ liệu làm nguội theo định luật Newton để xác định τ :

$$T(t) = T_{\text{env}} + \Delta T_{\text{max}} e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2.28b)$$

với $\Delta T_{\text{max}} = T_{\text{peak}} - T_{\text{env}}$. Từ đó tìm được hằng số τ . Thay τ ngược lại vào dữ liệu lúc đang tăng nhiệt. Tốc độ tăng nhiệt thực tế tại mỗi điểm sẽ là:

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{\text{corrected}} = \left(\frac{dT}{dt}\right)_{\text{measured}} + \frac{1}{\tau}(T - T_{\text{env}}) \quad (2.28c)$$

Tại $t = 0$ (khi $T = T_{\text{env}}$) thành phần tổn hao nhiệt $(T - T_{\text{env}})/\tau = 0$. Do đó tại trạng thái bão hòa nhiệt $\left(\frac{dT}{dt} = 0\right)$, ta có: $\frac{P}{C_{\text{tot}}} = \frac{\Delta T_{\text{max}}}{\tau}$ (2.28d)

Do đó, công suất phát nhiệt thuần túy (và từ đó tính SAR) được trích xuất bằng độ dốc hiệu chỉnh tại $t = 0$:

$$SAR = \frac{C_{\text{tot}}}{m_{\text{sample}}} \left(\frac{dT}{dt}\right)_{t \rightarrow 0} = \frac{C_{\text{tot}}}{m_{\text{sample}}} \left(\frac{\Delta T_{\text{max}}}{\tau}\right) \quad (2.28e)$$

Tuy nhiên phương pháp này sẽ cho giá trị chính xác hơn nếu giải số vi phân để xác định K và tìm τ .

Các phương pháp này mô tả toàn bộ quá trình tăng nhiệt và tiệm cận cân bằng, từ đó cho phép trích xuất chính xác hơn tham số động học nhiệt và giá trị SAR. Việc xét đến tổn hao nhiệt giúp giảm sai số và cung cấp kết quả đáng tin cậy hơn so với phương pháp hệ số góc ban đầu [146-148].

Để đánh giá khả năng ứng dụng trong tăng nhiệt từ, Sanjeet Kumar Paswan và cộng sự [149] đã khảo sát đặc tính gia nhiệt của mẫu NiFe_2O_4 được ủ ở 700 °C. Cụ thể, 1,0 mg mẫu được phân tán trong 1 ml nước cất và đặt trong từ trường xoay chiều có biên độ 12,89 kA/m (161,89 Oe) và tần số 336 kHz.

Kết quả cho thấy nhiệt độ của hệ tăng nhanh ở giai đoạn đầu và sau đó tiệm cận trạng thái bão hòa nhiệt (**Hình 2.13**). Giá trị SAR thu được phụ thuộc mạnh vào phương pháp xử lý dữ liệu, cụ thể phương pháp độ dốc ban đầu (161,5 W/g), phương pháp hiệu chỉnh Newton (274,47 W/g) và phương pháp Box–Lucas (461 W/g). Sự sai khác đáng kể này cho thấy tầm quan trọng của mô hình xử lý dữ liệu nhiệt trong việc xác định chính xác SAR.

Giá trị SAR phụ thuộc mạnh vào H và f của từ trường xoay chiều, phù hợp với biểu thức công suất tổn hao trong mô hình LRT (**Mục 2.1.3**). Tuy nhiên, trong các ứng dụng y sinh, đặc biệt là tăng nhiệt từ, tích Hf bị giới hạn bởi điều kiện an toàn sinh học, thường thỏa mãn $5 \times 10^9 \text{ Am}^{-1}\text{s}^{-1}$. Giới hạn này nhằm tránh gây tổn

thương cho các mô hình xung quanh.

Kích thước hạt là một trong những tham số quan trọng nhất chi phối hiệu suất sinh nhiệt. Nghiên cứu của Ralph Hergt và cộng sự [150] cho thấy kích thước tối ưu của hạt nano Fe_3O_4 nằm trong vùng chuyển tiếp giữa siêu thuận từ và đơn đô-men. Ngoài ra, các yếu tố như thành phần hóa học, phân bố kích thước, hình dạng hạt, tương tác lưỡng cực giữa các hạt cũng ảnh hưởng đáng kể đến giá trị SAR [151,152].

Mặc dù SAR được sử dụng rộng rãi, đại lượng này phụ thuộc mạnh vào điều kiện đo (H, f , cấu hình thiết bị), nên việc so sánh trực tiếp giữa các nghiên cứu thường thiếu tính nhất quán. Do đó, công suất tổn hao đặc trưng (ILP) được sử dụng như một tham số chuẩn hóa [145]:

$$ILP (nHm^2/kg) = \frac{SAR}{H^2 f} \quad (2.29)$$

ILP cho phép loại bỏ ảnh hưởng của các tham số kích thích ngoài, từ đó phản ánh tốt hơn bản chất nội tại của vật liệu, bao gồm hằng số dị hướng từ, kích thước và phân bố hạt và cơ chế hồi phục và tương tác từ. Tuy nhiên cần lưu ý rằng ILP chỉ thực sự có ý nghĩa trong vùng đáp ứng tuyến tính, nơi công suất tổn hao tỷ lệ với $H^2 f$. Đối với các hệ có lực kháng từ lớn hoặc tương tác mạnh giữa các hạt, giá trị ILP cần được phân tích thận trọng để tách biệt đóng góp của tổn hao trễ từ, từ đó làm rõ cơ chế sinh nhiệt chi phối trong từng hệ vật liệu.

2.4. Hiệu ứng cộng hưởng năng lượng và sự gia tăng SAR dưới kích thích đồng thời từ và quang

Trong các phần trước, chúng tôi đã trình bày hai cơ chế chuyển đổi năng lượng chính trong vật liệu nano ferit và hệ lai từ-quang. Trong thực tế, khi hai cơ chế này xảy ra đồng thời dưới điều kiện kích thích kết hợp (*dual-field excitation*), có thể xuất hiện các hiệu ứng cộng hưởng năng lượng, dẫn đến sự gia tăng đáng kể hiệu suất sinh nhiệt so với từng cơ chế riêng lẻ. Hiện tượng này đã được quan sát trong nhiều hệ nano từ-quang, đặc biệt là các hệ từ-plasmonic như Fe_3O_4 -Au hoặc MnFe_2O_4 -Ag [6,153]. Khi hệ vật liệu đồng thời chịu tác dụng của từ trường xoay chiều và bức xạ điện từ (UV-Vis-NIR), năng lượng được cung cấp cho hệ thông qua hai kênh độc lập:

+ **Kênh từ-nhiệt:** năng lượng tiêu tán thông qua tổn hao trễ từ hoặc các quá trình hồi phục Néel/Brown, có thể được mô tả trong khuôn khổ mô hình Rosensweig và LRT (Mục 2.1.3).

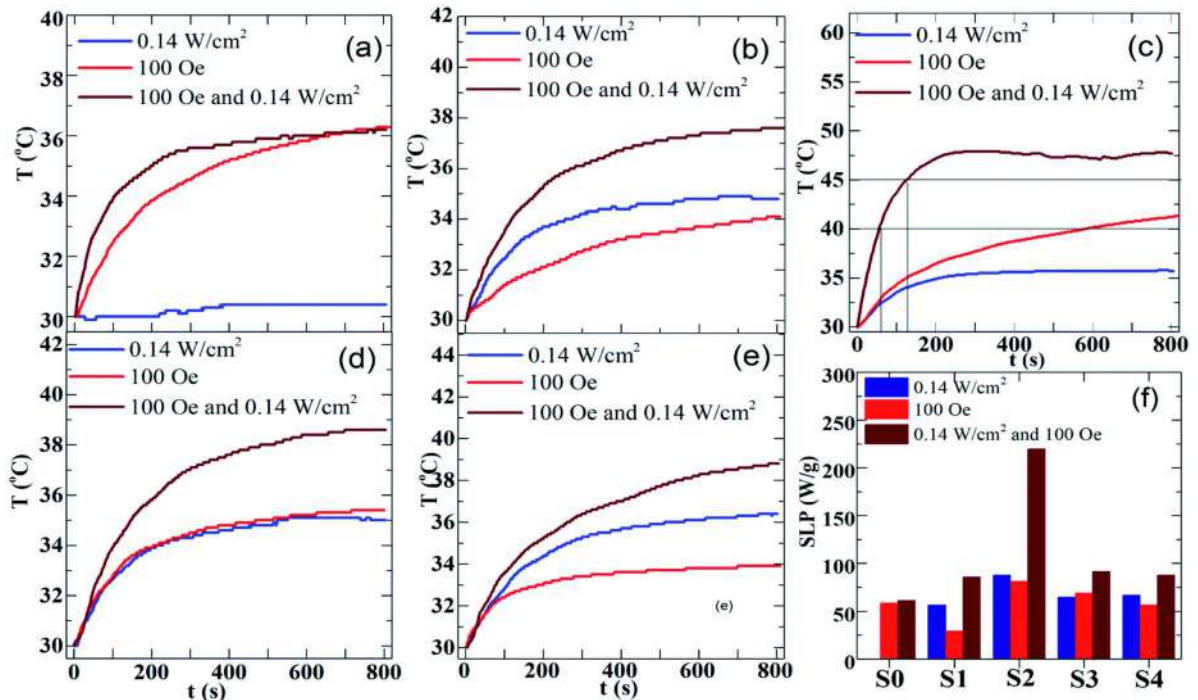
+ **Kênh quang-nhiệt:** năng lượng photon được hấp thụ thông qua các cơ chế plasmon bề mặt, chuyển dời điện tích (LMCT, IVCT) và chuyển mức điện tử nội phân tử, sau đó chuyển hóa thành nhiệt thông qua các quá trình phi phát xạ (Mục 2.2).

Sự kết hợp của hai kênh này có thể dẫn đến hiệu ứng cộng hưởng bằng cách

gia tăng nhiệt cục bộ làm giảm rào cản dị hướng hiệu dụng $K_{\text{eff}}V$, từ đó thúc đẩy quá trình hồi phục Néel và thay đổi cấu trúc điện tử và mật độ trạng thái dưới kích thích quang làm ảnh hưởng đến động học spin và độ từ hóa hiệu dụng. Đặc biệt, trong các hệ lai nano từ với nano kim loại, hiệu ứng LSPR tạo ra tăng cường trường điện từ cục bộ, làm khuếch đại cả hấp thụ quang và đáp ứng từ [154,155].

Dưới kích thích quang, nhiệt độ cục bộ của hệ tăng lên, làm giảm thời gian hồi phục Néel, từ đó giúp hệ tiến gần hơn đến điều kiện cộng hưởng động lực học ($\omega\tau_{\text{eff}} \approx 1$) trong mô hình Rosensweig. Khi điều kiện này được thỏa mãn, thành phần tổn hao χ'' đạt cực đại, dẫn đến sự gia tăng công suất sinh nhiệt. Do đó, kích thích quang không chỉ đóng vai trò như một nguồn nhiệt độc lập mà còn là một tác nhân điều chỉnh động học, giúp tối ưu hóa hiệu quả hấp thụ năng lượng từ trường xoay chiều.

Trong điều kiện kích thích đồng thời, nhiều nghiên cứu thực nghiệm cho thấy SAR tổng lớn hơn SAR của cả kích thích riêng lẻ, thậm chí trong các hạt nano $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-Ag}$, SAR tăng gấp 2,7 lần khi chiếu xạ đồng thời bằng từ trường 100 Oe và laser $0,14 \text{ W/cm}^2$ so với chỉ tác động của từ trường, và cao hơn 30% so với tổng tác động của hai yếu tố riêng lẻ (Hình 2.14). Kết quả này được giải thích bởi hiệu ứng “làm mềm nhiệt” (*thermal softening*) làm giảm dị hướng từ, sự tăng tốc của quá trình hồi phục Néel dưới nhiệt độ cao hơn [6] và tăng cường hấp thụ quang trong các hệ lai thông qua tương tác plasmon-từ [156].



Hình 2.14. Biến thiên nhiệt độ theo thời gian trong các mẫu $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-Ag}$ ở các chế độ kích thích khác nhau và giá trị tương ứng của SAR [153].

Trong các hệ $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-Au}$, các hạt Au đóng vai trò như các “anten plasmon”, tạo ra trường điện từ cục bộ mạnh, từ đó khuếch đại các quá trình hấp thụ liên quan

đến IVCT và LMCT trong ferit, dẫn đến hiệu ứng cộng hưởng năng lượng rõ rệt [157].

Do đó, hiệu ứng cộng hưởng từ-quang cung cấp một giải pháp hiệu quả để tối ưu hóa vật liệu cho các ứng dụng tăng thân nhiệt trong việc giảm yêu cầu về biên độ từ trường, bảo đảm an toàn sinh học, tận dụng vùng cửa sổ sinh học (700–1300 nm) để tăng độ xuyên sâu của ánh sáng đồng thời tối ưu hóa cấu trúc từ và cấu trúc điện từ/quang học của vật liệu.

Các kết quả từ nhiều nghiên cứu thực nghiệm và mô phỏng cho thấy rằng hiệu ứng cộng hưởng từ-quang không chỉ là sự chồng chập của hai cơ chế độc lập, mà là một quá trình tương tác động học đa trường. Trong đó, kích thích quang có thể điều chỉnh động học từ, trong khi tương tác plasmon-từ làm tăng cường hấp thụ năng lượng, từ đó dẫn đến sự gia tăng đáng kể hiệu suất sinh nhiệt của hệ.

Kết luận chương 2

Chương này đã trình bày cơ sở của các quá trình chuyển đổi năng lượng từ và quang thành nhiệt trong nano ferit và các hệ vật liệu tổ hợp. Đối với chuyển đổi từ-nhiệt, các cơ chế hồi phục Néel, hồi phục Brown và tổn hao do trễ từ cho thấy khả năng sinh nhiệt phụ thuộc đồng thời vào kích thước hạt, dị hướng từ, trạng thái tương tác và sự phù hợp giữa thời gian hồi phục với điều kiện kích thích. Đối với chuyển đổi quang-nhiệt, hấp thụ quang, hiệu ứng plasmon, chuyển điện tích và hồi phục phi phát xạ cung cấp các con đường khác nhau để chuyển năng lượng ánh sáng thành nhiệt.

Từ các cơ sở trên, việc kết hợp thành phần có đáp ứng từ với thành phần có đáp ứng quang mở ra khả năng khai thác bổ sung các cơ chế chuyển đổi năng lượng. Các hệ từ-plasmon như $\text{MFe}_2\text{O}_4\text{-Ag}$ và các hệ ferit kết hợp với phức hữu cơ-kim loại như $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TA-Fe}^{3+}$ là những hướng tiếp cận khác nhau để khảo sát khả năng phối hợp đáp ứng từ-nhiệt và quang-nhiệt. Các đại lượng SAR, ILP, hiệu suất chuyển đổi quang-nhiệt và đáp ứng nhiệt dưới kích thích đơn hoặc kết hợp là cơ sở để đánh giá định lượng quá trình chuyển đổi năng lượng của các hệ vật liệu.

Như vậy, cùng với Chương 1, chương này hình thành cơ sở khoa học liên hoàn từ cấu trúc – vi cấu trúc – tính chất từ và quang đến cơ chế chuyển đổi năng lượng thành nhiệt, làm nền tảng cho việc lựa chọn vật liệu nền, thiết kế vật liệu tổ hợp và phân tích khả năng gia nhiệt của các hệ $\text{MFe}_2\text{O}_4\text{-Ag}$ và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TA-Fe}^{3+}$ trong các chương tiếp theo.

CHƯƠNG 3: CÁC KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM

Nhằm nghiên cứu ảnh hưởng của phương pháp chế tạo đến cấu trúc, tính chất từ và quang của các hạt nano MFe_2O_4 ($M = Co, Fe, Mn$), cũng như các hiệu ứng từ–nhiệt và quang–nhiệt trong các hệ MFe_2O_4 -Ag ($M = Fe, Co$) và $Fe_3O_4@TA-Fe^{3+}$, luận án tiến hành chế tạo mẫu và thực hiện các phép đo đặc trưng tương ứng. Các nội dung chính được trình bày dưới đây.

3.1. Các phương pháp chế tạo mẫu

Các hệ mẫu nghiên cứu bao gồm:

1) Hệ MFe_2O_4 ($M = Co, Fe, Mn$) được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa và đồng kết tủa (xanh) có hỗ trợ vi sóng sử dụng chiết xuất xơ dừa, nhằm điều khiển kích thước hạt và khảo sát ảnh hưởng của phương pháp chế tạo đến cấu trúc và tính chất từ–quang.

2) Hệ MFe_2O_4 -Ag ($M = Co, Fe$) được chế tạo bằng phương pháp phân hủy nhiệt, cho phép kiểm soát pha Ag và nghiên cứu tương tác quang–plasmonic liên quan đến hiệu ứng sinh nhiệt.

3) Hệ $Fe_3O_4@TA-Fe^{3+}$ được chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa nhằm khảo sát ảnh hưởng của lớp phối trí polyphenol- Fe^{3+} đến cấu trúc bề mặt và các tính chất từ–quang của vật liệu.

Việc lựa chọn các phương pháp chế tạo nhằm đáp ứng yêu cầu kiểm soát kích thước, cấu trúc và tính chất bề mặt của hạt nano. Phương pháp đồng kết tủa có ưu điểm đơn giản, chi phí thấp và dễ mở rộng, nhưng hạn chế về độ kết tinh và độ tinh khiết [158]. Sự hỗ trợ của vi sóng kết hợp với chiết xuất xơ dừa góp phần cải thiện quá trình tạo mầm, tăng độ đồng đều kích thước và định hướng tổng hợp theo hướng hóa học xanh. Ngược lại, phương pháp phân hủy nhiệt cho phép kiểm soát tốt hơn thành phần và phân bố pha, đặc biệt là pha Ag, từ đó tăng cường tính chất quang–plasmonic và hiệu suất quang–nhiệt của hệ MFe_2O_4 -Ag.

Như vậy, việc kết hợp các phương pháp chế tạo không chỉ cho phép điều chỉnh có kiểm soát các đặc trưng cấu trúc và bề mặt, mà còn tạo cơ sở trực tiếp cho việc phân tích mối liên hệ giữa cấu trúc – tính chất – hiệu ứng chuyển đổi năng lượng trong các hệ vật liệu nghiên cứu.

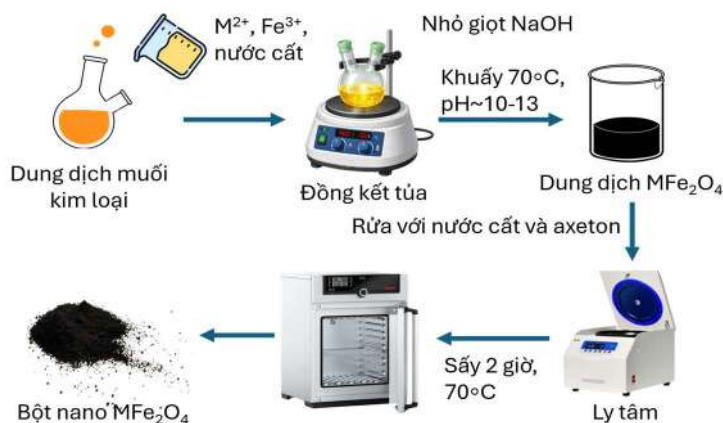
3.1.1. Tổng hợp hệ hạt nano ferit MFe_2O_4 ($M = Co, Fe, Mn$) bằng phương pháp đồng kết tủa

Hệ hạt nano MFe_2O_4 ($M = Co, Fe, Mn$) được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa từ các hóa chất tinh khiết cao (Merck, Đức), (Aldrich, US) và một số hãng của Ấn Độ, bao gồm 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 điển hình của phương pháp này như sau:

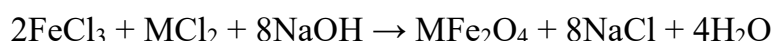
Bước 1: Tạo kết tủa ferit

Dung dịch chứa M^{2+} và Fe^{3+} (tỷ lệ mol 1:2) được hòa tan trong nước cất và khuấy trong bình cầu hai cổ dưới khí N_2 nhằm hạn chế oxy hóa Fe^{2+} (đặc biệt đối với Fe_3O_4). Dung dịch NaOH được nhỏ giọt đến pH~10–13 (nhằm thay đổi quá trình tạo mầm), hệ chuyển sang màu đen, biểu



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.

thị sự hình thành kết tủa ferit MFe_2O_4 . Nhiệt độ và tốc độ khuấy được duy trì ổn định để đảm bảo quá trình tạo mầm và phát triển hạt đồng đều. Phản ứng tổng quát:



Bản chất của quá trình phản ứng là sự hình thành các hydroxide trung gian, sau đó chuyển hóa thành ferit thông qua kết tinh. Các tham số như pH, lực ion và tốc độ thêm kiềm có ảnh hưởng quyết định đến kích thước, độ đồng nhất và thành phần pha của sản phẩm [159-160].

Bước 2: Thu hồi và xử lý nhiệt

Kết tủa được thu hồi bằng nam châm hoặc ly tâm, rửa nhiều lần bằng nước cất và axeton, sau đó sấy chân không ở $70^\circ C$ trong 2 giờ để thu bột nano ferit.

Các mẫu được chế tạo tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam; Vellore Institute of Technology (Ấn Độ) với quy trình tổng hợp được minh họa trong **Hình 3.1**.

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	$CoFe_2O_4$			Fe_3O_4			$MnFe_2O_4$		
	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	$70^\circ C$	12	CF1	$70^\circ C$	13	Fe0	$70^\circ C$	10	MF1
Hệ 2	$40^\circ C$	11	CF2				$70^\circ C$	11	MF2

Để làm rõ ảnh hưởng của điều kiện tổng hợp đến cấu trúc và các tính chất vật lý đặc trưng, các mẫu nano ferit MFe_2O_4 ($M = Co, Fe, Mn$) trình bày trong luận án được chế tạo dưới các điều kiện pH và nhiệt độ khác nhau. Ký hiệu tương ứng của các mẫu được tổng hợp trong **Bảng 3.1**.

Ảnh hưởng của các thông số chế tạo (pH và nhiệt độ) đến kích thước hạt, vi cấu trúc và các tính chất vật liệu sẽ được trình bày chi tiết trong Chương 4.

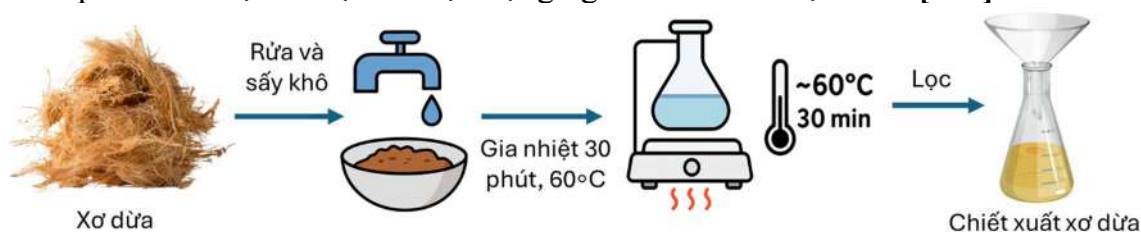
3.1.2. Tổng hợp xanh hệ hạt nano ferit MFe_2O_4 ($M = Co, Mn$) bằng phương pháp đồng kết tủa có hỗ trợ vi sóng

Các hạt nano ferit MFe_2O_4 ($M = Co, Mn$) được tổng hợp theo phương pháp đồng kết tủa kết hợp chiết xuất sinh học từ xơ dừa và gia nhiệt vi sóng. Cách tiếp cận này cho phép kiểm soát kích thước hạt, hạn chế kết tụ và định hướng tổng hợp theo hóa học xanh:

Bước 1: Chuẩn bị dịch chiết xơ dừa

Xơ dừa được rửa sạch, sấy khô, sau đó trộn với nước cất và gia nhiệt ($\sim 60^\circ C$, 30 phút) để thu các hợp chất hữu cơ hoạt tính (chủ yếu polyphenol). Dung dịch sau lọc được sử dụng trực tiếp làm tác nhân ổn định sinh học và chất bao phủ bề mặt.

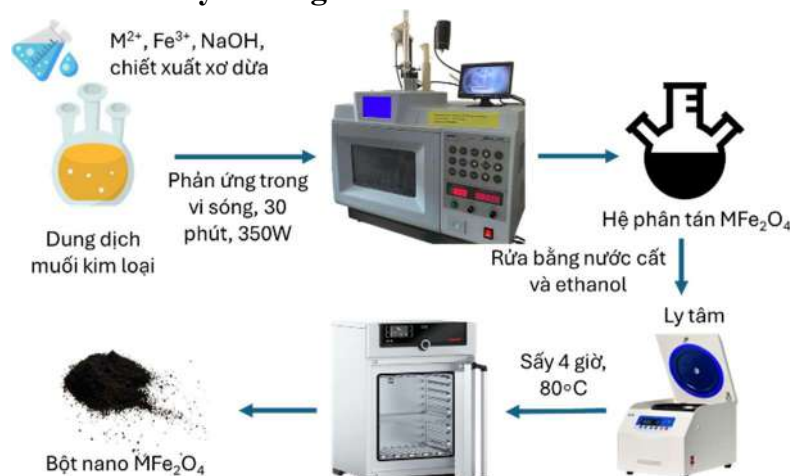
Hình 3.2 mô tả quy trình chiết xuất dung dịch xơ dừa. Phương pháp này giúp duy trì thành phần sinh học ổn định và tận dụng nguồn sinh khối tự nhiên [161].



Hình 3.2. Sơ đồ minh họa quy trình chiết xuất từ xơ dừa.

Bước 2: Tạo kết tủa ferit và xử lý vi sóng

Dung dịch tiền chất chứa các ion kim loại (Co^{2+}/Mn^{2+} và Fe^{3+}) được trộn với NaOH (1M) để tạo môi trường kiềm, sau đó bổ sung dịch chiết xơ dừa. Hỗn hợp được xử lý trong thiết bị vi sóng ở công suất 350 W (SINEO UWave-1000 Microwave Ultraviolet Ultrasonic Synthesis/Extraction Reactor, Trung Quốc)



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.

trong 30 phút. Gia nhiệt vi sóng cho phép phân bố nhiệt nhanh và đồng đều, thúc đẩy quá trình tạo mầm và hạn chế sự phát triển quá mức của hạt, từ đó tạo ra các hạt nano có kích thước nhỏ và phân bố hẹp hơn so với phương pháp truyền thống. Các hợp

chất hữu cơ trong dịch chiết đồng thời đóng vai trò chất khử và chất ổn định, giúp giảm kết tụ và điều chỉnh quá trình kết tinh.

Bước 3: Thu hồi và xử lý sản phẩm

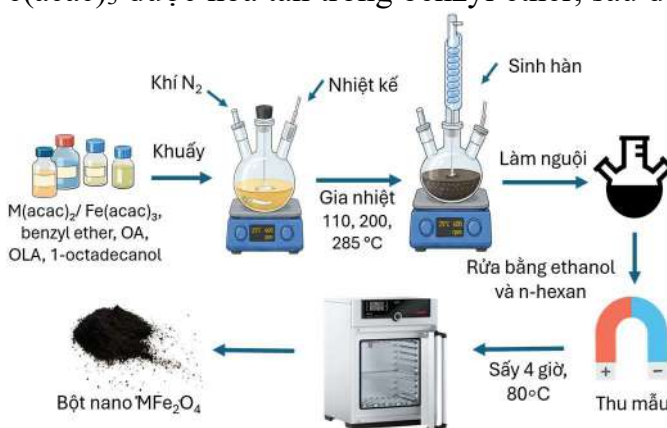
Sản phẩm được làm nguội tự nhiên, sau đó thu hồi bằng ly tâm, rửa nhiều lần bằng nước cất và etanol, và sấy ở 80°C trong 4 giờ để thu bột nano ferit. Các mẫu thu được được ký hiệu là **CF3**, **MF3**. Các mẫu được chế tạo tại Vellore Institute of Technology (Ấn Độ), quy trình tổng hợp được minh họa trong **Hình 3.3**.

3.1.3. Tổng hợp hệ hạt nano tổ hợp MFe_2O_4 -Ag ($M = Co, Fe$) bằng phương pháp phân hủy nhiệt

Vật liệu nano tổ hợp từ tính-plasmonic MFe_2O_4 -Ag ($M = Co, Fe$) được tổng hợp qua hai giai đoạn: (i) chế tạo hạt nano ferit bằng phân hủy nhiệt và (ii) hình thành pha Ag trên bề mặt ferit thông qua phản ứng khử nhiệt tại chỗ. Cách tiếp cận này cho phép kiểm soát tốt kích thước, hình thái và sự phân bố của pha Ag, qua đó điều chỉnh đồng thời tính chất từ và đáp ứng quang-plasmonic của hệ.

Bước 1: Tổng hợp hạt nano MFe_2O_4 ($M = Co, Fe$)

Các tiền chất $Co(acac)_2$ và $Fe(acac)_3$ được hòa tan trong benzyl ether, sau đó bổ sung axit oleic (OA), oleylamine (OLA) và 1-octadecanol. Trong hệ này, OA và OLA đóng vai trò chất hoạt động bề mặt và ổn định, trong khi 1-octadecanol hỗ trợ quá trình khử và kiểm soát môi trường phản ứng.



Hỗn hợp được xử lý nhiệt theo ba giai đoạn (110°C, 200°C và 285°C) dưới khí N_2 nhằm loại bỏ tạp chất bay hơi, kích hoạt phân hủy tiền chất và hình thành tinh thể ferit. Quá trình này tạo ra các hạt nano có độ kết tinh cao và kích thước tương đối đồng đều. Sản phẩm sau phản ứng được thu hồi bằng nam châm, rửa sạch và phân tán lại để sử dụng cho bước tiếp theo (**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.

Bước 2: Tổng hợp vật liệu nano tổ hợp MFe_2O_4 -Ag

Pha Ag được hình thành thông qua quá trình khử nhiệt Ag^+ (từ $AgNO_3$) trong môi trường chứa các hạt nano ferit. Dung dịch phản ứng gồm benzyl ether, $AgNO_3$, OA và OLA được gia nhiệt tuần tự, sau đó bổ sung dung dịch ferit phân tán trong n-hexan.

Khi nhiệt độ đạt $\sim 180^\circ C$, OLA đóng vai trò chất khử, chuyển Ag^+ thành Ag^0 .

Các hạt Ag sau đó hình thành và phát triển trực tiếp trên bề mặt ferit, tạo nên cấu trúc nano tổ hợp từ tính–plasmonic. Cách bố trí này giúp tăng cường tương tác giữa pha từ và plasmonic, đóng vai trò quan trọng trong các quá trình chuyển đổi quang–nhiệt sẽ được phân tích ở các chương sau.

Sản phẩm được thu hồi và làm sạch tương tự như đối với hạt nano ferit. Các mẫu được chế tạo tại Trường Đại học Văn Lang; thông tin chi tiết về thành phần và điều kiện tổng hợp được trình bày trong **Bảng 3.2**.

Bảng 3.2. Ký hiệu mẫu và các thông số tổng hợp của vật liệu nano tổ hợp MFe_2O_4 -Ag ($M = Co, Fe$) với tỷ lệ khối lượng ferit/Ag khác nhau. Khối lượng Ag được ước tính từ lượng $AgNO_3$ ban đầu với giả định quá trình khử hoàn toàn.

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

3.1.4. Tổng hợp hệ hạt nano tổ hợp $Fe_3O_4@TA-Fe^{3+}$ bằng phương pháp đồng kết tủa

Vật liệu nano tổ hợp $Fe_3O_4@TA-Fe^{3+}$ được tổng hợp qua hai giai đoạn: (i) chế tạo hạt nano Fe_3O_4 bằng phương pháp đồng kết tủa và (ii) phủ lớp phức axit tanic– Fe^{3+} ($TA-Fe^{3+}$) lên bề mặt nhằm tạo lớp vỏ chức năng.

Bước 1: Tổng hợp hạt nano Fe_3O_4

Các hạt nano Fe_3O_4 được tổng hợp từ dung dịch chứa Fe^{2+} và Fe^{3+} (tỷ lệ mol phù hợp với cấu trúc spinel) trong môi trường kiềm mạnh bằng cách thêm NaOH dưới điều kiện khuấy và gia nhiệt (~ 80 – $85^\circ C$). Kết tủa màu đen đặc trưng của Fe_3O_4 được hình thành, sau đó được thu hồi bằng từ trường ngoài và rửa sạch nhiều lần. Sản phẩm thu được (**ký hiệu FeTA0**) được sấy khô hoặc phân tán lại để sử dụng cho bước tiếp theo.

Bước 2: Tổng hợp vật liệu $Fe_3O_4@TA-Fe^{3+}$

Quá trình chức năng hóa bề mặt được thực hiện thông qua tương tác phối trí giữa các nhóm phenolic của TA và ion Fe^{3+} . Dung dịch phân tán Fe_3O_4 được trộn với dung dịch TA, sau đó bổ sung Fe^{3+} trong môi trường đệm Tris–HCl ($pH \approx 8$). Trong

điều kiện này, các nhóm phenolic bị khử proton tạo thành phenolate, phối trí mạnh với Fe^{3+} để hình thành mạng phức TA- Fe^{3+} . Đồng thời, TA gắn lên bề mặt Fe_3O_4 thông qua các tương tác Fe-O-C, từ đó giữ mạng phối trí này và tạo thành lớp phủ hữu cơ-kim loại ổn định. Hệ được khuấy trong

24 giờ để hoàn tất quá trình tạo lớp phủ như minh họa trên **Hình 3.5**, sau đó sản phẩm được thu hồi bằng nam châm, rửa sạch và sấy khô. Các mẫu được ký hiệu theo tỷ lệ tiền chất, chi tiết trình bày trong **Bảng 3.3**.

Các mẫu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TA-Fe}^{3+}$ được chế tạo tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

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

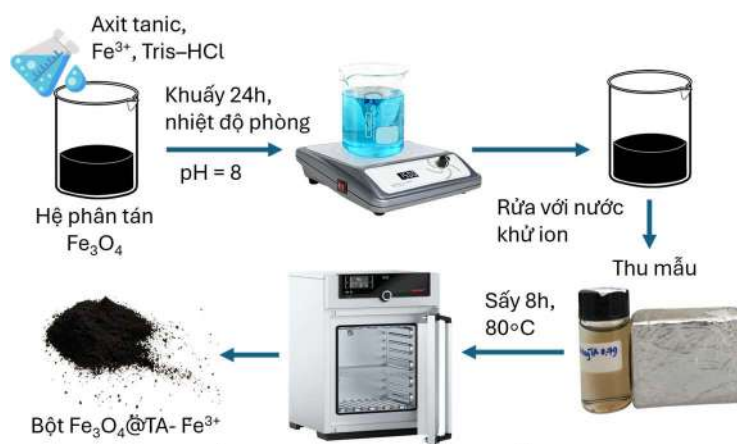
3.2. Các phương pháp đặc trưng vật liệu

3.2.1. Phân tích nhiệt vi sai và phân tích nhiệt trọng lượng

Phân tích nhiệt vi sai (DTA) và phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) được sử dụng để khảo sát các biến đổi nhiệt và khối lượng của vật liệu theo nhiệt độ, cung cấp thông tin về các quá trình như mất nước, phân hủy, kết tinh và chuyển pha.

DTA ghi nhận sự chênh lệch nhiệt độ giữa mẫu và chất chuẩn, từ đó xác định các hiệu ứng thu nhiệt và tỏa nhiệt. Trong khi đó, TGA theo dõi sự thay đổi khối lượng của mẫu trong môi trường kiểm soát, cho phép đánh giá độ bền nhiệt và cơ chế biến đổi của vật liệu khi gia nhiệt.

Các phép đo được thực hiện đồng thời trên hệ thiết bị phân tích nhiệt kết hợp của hãng NETZSCH (Đức) tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, với nhiệt độ làm việc đến 1600°C . Thiết bị có độ nhạy cao (TGA đạt $0,1 \mu\text{g}$) và tín hiệu DTA được chuẩn hóa theo khối lượng mẫu, cho phép xác định định lượng các đại lượng nhiệt như enthalpy chuyển pha. Kết quả DTA/TGA



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

được sử dụng làm cơ sở lựa chọn các thông số công nghệ như nhiệt độ nung, thời gian ủ và tốc độ gia nhiệt, nhằm tối ưu cấu trúc và tính chất vật liệu.

3.2.2. *Nhiễu xạ tia X*

Phép đo nhiễu xạ tia X (XRD) được sử dụng để xác định pha tinh thể, độ kết tinh, thông số mạng và kích thước tinh thể của mẫu dựa trên định luật Bragg. Các phép đo được thực hiện trên các hệ Bruker D8-Advance Eco và D8-Advance (Đức) tại Trường Đại học Sư phạm Đà Nẵng, Đại học Đà Nẵng và Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, sử dụng bức xạ $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54056$ Å) ở nhiệt độ phòng. Dữ liệu XRD được dùng để xác định cấu trúc spinel và độ sạch pha, phân tích cấu trúc vi mô và tính toán kích thước tinh thể thông qua các mô hình Scherrer, Williamson–Hall và Halder–Wagner.

Các kết quả này đóng vai trò nền tảng cho việc phân tích cấu trúc – tính chất trong Chương 4 và Chương 5.

3.2.3. *Phổ tán xạ Raman*

Phổ tán xạ Raman được sử dụng để khảo sát cấu trúc mạng tinh thể, mức độ trật tự và phân bố cation trong các vị trí tứ diện và bát diện của ferit spinel. Đối với hệ nano, phương pháp này đặc biệt nhạy với rối loạn cấu trúc, hiệu ứng kích thước và các pha phụ khó phát hiện bằng XRD. Các phép đo được thực hiện trên hệ Horiba XploRA PLUS tại Trường Đại học Sư phạm Đà Nẵng, Đại học Đà Nẵng, với nguồn laser 785 nm nhằm giảm huỳnh quang nền và hạn chế gia nhiệt cục bộ. Phổ tán xạ Raman được ghi trong vùng $70\text{--}900\text{ cm}^{-1}$, cho phép xác định các mode dao động đặc trưng của cấu trúc spinel và đánh giá mức độ trật tự cation và biến dạng mạng.

Kết quả Raman được sử dụng kết hợp với XRD để phân tích sâu cấu trúc vật liệu trong các chương sau.

3.2.4. *Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier*

Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) được sử dụng để xác định liên kết hóa học và nhóm chức trong các hệ MFe_2O_4 , $\text{MFe}_2\text{O}_4\text{-Ag}$ và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TA-Fe}^{3+}$. Trong các hệ ferit, các dải hấp thụ trong vùng $400\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động liên kết kim loại–oxy (M–O) tại các vị trí A và B trong cấu trúc spinel [29,90]. Ở vùng số sóng cao hơn, các dải hấp thụ phản ánh sự hiện diện của các nhóm chức hữu cơ (–OH, –COOH, –C=C...) liên quan đến lớp phủ TA và phức TA-Fe^{3+} . Các phép đo được thực hiện trong khoảng $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ trên các thiết bị Lumex Instruments InfraLUM FT-08 (Canada) tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam và Shimadzu IRSpirit (Nhật Bản) tại Trường Đại học Văn Lang.

Kết quả FTIR cho phép làm rõ cấu trúc hóa học, sự hình thành lớp phủ và tương tác bề mặt trong các hệ vật liệu tổ hợp.

3.2.5. *Hiển vi điện tử quét, hiển vi điện tử truyền qua và phân tích thành phần nguyên tố bằng phổ tán sắc năng lượng*

Để khảo sát hình thái, kích thước hạt, cấu trúc tinh thể và thành phần hóa học của vật liệu nano, các kỹ thuật SEM, TEM và EDX được sử dụng.

a. Hiển vi điện tử quét (SEM): được sử dụng để quan sát hình thái bề mặt và trạng thái tập hợp của hạt ở thang micromet, từ đó đánh giá độ đồng đều, mức độ kết tụ và ảnh hưởng của điều kiện chế tạo. Ảnh SEM thu nhận từ tín hiệu điện tử thứ cấp và điện tử tán xạ ngược cho phép phản ánh đặc trưng hình thái và tương phản thành phần.

b. Phân tích EDX: Phổ tán sắc năng lượng (EDX) tích hợp với SEM cho phép xác định định tính và bán định lượng thành phần nguyên tố thông qua các tia X đặc trưng. Phương pháp này được sử dụng để kiểm chứng tỷ lệ nguyên tố, độ tinh khiết pha và sự phân bố thành phần trong các hệ $\text{MFe}_2\text{O}_4\text{-Ag}$ và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TA-Fe}^{3+}$.

Các phép đo SEM–EDX được thực hiện trên kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường Hitachi S-4800 tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam và Trường Đại học Sư phạm Đà Nẵng.

c. Hiển vi điện tử truyền qua (TEM): TEM cho phép quan sát trực tiếp kích thước, hình dạng và cấu trúc bên trong hạt nano với độ phân giải cao. Ngoài ảnh sáng trường, kỹ thuật SAED được sử dụng để xác định cấu trúc tinh thể và định hướng tinh thể của vật liệu. TEM cũng được dùng để xây dựng phân bố kích thước hạt, phục vụ so sánh với kích thước tinh thể từ XRD. Ảnh TEM được chụp tại Vellore Institute of Technology (Ấn Độ).

d. Hiển vi điện tử truyền qua độ phân giải cao (HRTEM): cho phép quan sát trực tiếp vân mạng tinh thể (*lattice fringes*), từ đó xác định khoảng cách mặt phẳng (*d-spacing*), kiểm chứng pha spinel và khảo sát khuyết tật cấu trúc. Kỹ thuật này đặc biệt hữu ích trong việc phân tích cấu trúc lõi–vỏ và giao diện trong các hệ $\text{MFe}_2\text{O}_4\text{-Ag}$ và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TA-Fe}^{3+}$, cũng như đánh giá mức độ rối loạn bề mặt ảnh hưởng đến tính chất từ và cơ chế sinh nhiệt.

3.2.6. *Phổ hấp thụ tử ngoại – khả kiến – cận hồng ngoại*

Phổ hấp thụ tử ngoại – khả kiến – cận hồng ngoại (UV–Vis–NIR) được sử dụng để khảo sát các chuyển dời điện tử và xác định các tham số quang học như năng lượng vùng cấm và năng lượng Urbach.

Các phép đo được thực hiện trong dải 200–900 nm bằng các thiết bị UV-1900 (Shimadzu, Nhật Bản) tại Trường Đại học Văn Lang và JASCO V-770 tại Trường Đại học Sư phạm Hà Nội. Tùy trạng thái mẫu, phép đo được thực hiện ở chế độ hấp thụ hoặc phản xạ khuếch tán (DRS), sau đó chuyển đổi qua hàm Kubelka–Munk.

Năng lượng vùng cấm được xác định từ đồ thị Tauc, trong khi đuôi hấp thụ Urbach cung cấp thông tin về mức độ rối loạn cấu trúc. Đối với các hệ tổ hợp MFe_2O_4 -Ag và $\text{Fe}_3\text{O}_4@TA\text{-Fe}^{3+}$, phổ hấp thụ còn cho phép nhận diện dải cộng hưởng plasmon và các tương tác điện tử, đóng vai trò quan trọng trong hiệu ứng quang-nhiệt.

3.2.7. Phổ quang phát quang

Phổ quang phát quang (PL) được sử dụng để khảo sát các quá trình tái hợp electron-lỗ trống và cấu trúc vùng năng lượng của vật liệu. Các phép đo được thực hiện trên hệ Horiba Fluorolog 3 FL3-22 tại Trường Đại học Sư phạm Đà Nẵng, với bước sóng kích thích 310 nm. Phổ PL của ferit phản ánh các quá trình tái hợp điện tử-lỗ trống thông qua các kênh chuyển dời vùng cấm, trạng thái khuyết tật và mức định xứ trong vùng cấm. Các dải phát xạ năng lượng cao thường liên quan đến chuyển dời gần vùng cấm hoặc chuyển dời điện tích $\text{O}(2p) \rightarrow \text{Fe}(3d)$, trong khi các dải năng lượng thấp gắn với các khuyết tật như vacancy oxy hoặc sai hỏng mạng. Ngoài ra, các chuyển dời nội ion ($d-d$) của ion kim loại chuyển tiếp cũng có thể đóng góp với cường độ yếu. Đối với vật liệu nano, hiệu ứng bề mặt làm tăng các kênh tái hợp phi phát xạ, khiến phổ PL phụ thuộc mạnh vào kích thước hạt và trạng thái bề mặt.

Kết hợp với phổ UV-Vis-NIR, phổ PL cho phép xây dựng bức tranh toàn diện về cấu trúc vùng năng lượng và cơ chế chuyển dời điện tử, làm cơ sở cho phân tích hiệu ứng chuyển đổi năng lượng trong các chương sau. Để khảo sát toàn diện các đặc trưng hình thái, kích thước hạt, cấu trúc tinh thể và thành phần hóa học của các hệ vật liệu nano, các kỹ thuật hiển vi điện tử hiện đại kết hợp với phân tích phổ tán sắc năng lượng đã được sử dụng.

3.2.8. Các phép đo từ

Các tính chất từ của vật liệu được khảo sát thông qua các đường cong từ hóa đẳng nhiệt $M(H)$ và từ độ phụ thuộc nhiệt độ trong từ trường thấp ở hai chế độ đo làm lạnh mẫu trong từ trường $M_{FC}(T)$ và không có từ trường $M_{ZFC}(T)$ bằng kỹ thuật từ kế mẫu rung (VSM).

Nguyên lý của VSM dựa trên hiện tượng cảm ứng điện từ: khi mẫu có từ độ dao động trong từ trường ngoài, sự biến thiên từ thông tạo ra tín hiệu cảm ứng tỉ lệ với mômen từ của mẫu, cho phép xác định chính xác từ độ.

Các phép đo được thực hiện trên hệ Quantum Design VersaLab (VL173) tại Phòng Vật lý Vật liệu Từ và Siêu dẫn, Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Thiết bị có độ nhạy mô-men từ tới 10^{-6} emu, làm việc trong dải nhiệt độ 50–400 K (có thể mở rộng đến 800 K với VSM Oven) và từ trường ngoài đến ± 3 T. Từ các đường cong $M(H)$, các tham số đặc trưng như từ độ bão hòa (M_s), lực kháng từ (H_c) và từ dư (M_r) được xác định. Đây là các đại lượng phản ánh

bản chất tương tác từ, bao gồm tương tác trao đổi và tương tác lưỡng cực trong hệ hạt nano.

Đối với các hệ nano ferit, phép đo VSM cho phép đánh giá ảnh hưởng của kích thước hạt, phân bố cation và phương pháp chế tạo đến tính chất từ, đồng thời cung cấp cơ sở dữ liệu quan trọng để phân tích cơ chế sinh nhiệt từ trong các chương tiếp theo.

3.2.9. Phổ tán xạ ánh sáng động

Phân bố kích thước hạt và thế zeta của các hệ phân tán được xác định bằng phương pháp tán xạ ánh sáng động (DLS) trên thiết bị Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Vương quốc Anh) tại Viện Khoa học Vật liệu. Nguyên lý DLS dựa trên phân tích dao động cường độ ánh sáng tán xạ do chuyển động Brown của hạt, từ đó xác định hệ số khuếch tán và suy ra kích thước thủy động thông qua phương trình Stokes–Einstein [162]. Kích thước này phản ánh kích thước hiệu dụng trong môi trường dung dịch, thường lớn hơn kích thước quan sát bằng TEM do bao gồm lớp solvat hóa và lớp phủ bề mặt.

Thế zeta (ζ) được xác định từ độ linh động điện di, đặc trưng cho tương tác tĩnh điện giữa các hạt và độ ổn định hệ keo. Giá trị $|\zeta|$ càng lớn thì hệ càng ổn định; thông thường, $|\zeta| < 5$ mV (kém ổn định), 10–30 mV (bắt đầu ổn định), 30–40 mV (ổn định trung bình), 40–60 mV (ổn định tốt) và > 60 mV (rất ổn định) [162].

Phép đo DLS đặc biệt hữu ích đối với các hệ $\text{MFe}_2\text{O}_4\text{-Ag}$ và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TA-Fe}^{3+}$ trong việc đánh giá kích thước trong môi trường dung dịch, mức độ kết tụ và hiệu quả ổn định của lớp phủ bề mặt, qua đó hỗ trợ phân tích mối liên hệ giữa trạng thái phân tán và hiệu suất chuyển đổi năng lượng.

3.3. Thí nghiệm sinh nhiệt dưới kích thích từ trường xoay chiều, bức xạ quang và kích thích đồng thời từ–quang

Trong luận án này, các hệ mẫu phân tán $\text{MFe}_2\text{O}_4\text{-Ag}$ và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TA-Fe}^{3+}$ được khảo sát hiệu ứng sinh nhiệt dưới ba chế độ kích thích: từ trường xoay chiều, bức xạ quang và kích thích đồng thời từ–quang.

Hệ thí nghiệm gồm máy phát từ trường xoay chiều (UHF-20A, JinKeZhi), laser diode 808 nm (LSR808NL-2W-FC, 0–2 W/cm²) và cảm biến nhiệt PT100. Riêng hệ $\text{MFe}_2\text{O}_4\text{-Ag}$ sử dụng thêm laser 532 nm (Verdi G SLM; 0,3 W/cm²) để khảo sát hiệu ứng plasmon. Các thí nghiệm được thực hiện tại Trung tâm Vật liệu nano tiên tiến, Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Mẫu được phân tán trong nước khử ion ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TA-Fe}^{3+}$) hoặc n-hexane ($\text{MFe}_2\text{O}_4\text{-Ag}$), với thể tích 0,3 mL trong ống Eppendorf và được cách nhiệt trong quá trình đo. Dưới từ trường xoay chiều, nhiệt sinh ra do các cơ chế tổn hao từ (Néel, Brown, trễ từ), trong khi dưới kích thích quang, nhiệt được tạo ra chủ yếu thông qua

các quá trình phi phát xạ, đặc biệt được tăng cường trong hệ plasmonic. Khi kích thích đồng thời, hiệu ứng sinh nhiệt được gia tăng do đóng góp tổng hợp của các cơ chế này.

Sự biến thiên nhiệt độ $T(t)$ được ghi nhận đến trạng thái bão hòa để xác định tốc độ gia nhiệt và tính toán SAR. Các phép đo chu kỳ bật/tắt laser được sử dụng để đánh giá độ ổn định và hiệu suất chuyển đổi quang–nhiệt. Công suất kích thích được thay đổi nhằm khảo sát ảnh hưởng của mật độ năng lượng đến hiệu ứng sinh nhiệt.

Như vậy, hệ thí nghiệm cho phép đánh giá định lượng và so sánh các cơ chế sinh nhiệt trong các hệ nano ferit và vật liệu tổ hợp, làm cơ sở phân tích vai trò của tương tác từ, hiệu ứng plasmon và trạng thái phân tán đối với hiệu suất chuyển đổi năng lượng. Trong luận án này, các hệ mẫu phân tán dạng dung dịch gồm MFe_2O_4 -Ag và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TA-Fe}^{3+}$ được khảo sát hiệu ứng sinh nhiệt dưới ba cơ chế kích thích: từ trường xoay chiều, bức xạ quang và kích thích đồng thời từ–quang.

Kết luận chương 3

Trong chương này, chúng tôi đã trình bày các phương pháp chế tạo và các kỹ thuật thực nghiệm sử dụng trong luận án. Các hệ MFe_2O_4 được tổng hợp bằng đồng kết tủa và phương pháp hỗ trợ vi sóng theo hướng hóa học xanh, trong khi các hệ tổ hợp MFe_2O_4 -Ag và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TA-Fe}^{3+}$ được chế tạo nhằm điều chỉnh đồng thời tính chất từ, quang và khả năng chuyển đổi năng lượng.

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

Các kết quả này tạo nền tảng thực nghiệm cho việc phân tích mối quan hệ cấu trúc – tính chất – hiệu ứng sinh nhiệt, sẽ được trình bày và thảo luận trong các chương tiếp theo.

CHƯƠNG 4: CẤU TRÚC, TÍNH CHẤT QUANG VÀ TÍNH CHẤT TỪ CỦA NANO FERIT SPINEL MFe_2O_4 ($M = Co, Fe, Mn$)

Trong Chương 1, luận án tập trung làm rõ mối liên hệ giữa điều kiện chế tạo, cấu trúc và các tính chất từ, quang của nano ferit MFe_2O_4 ($M = Co, Fe, Mn$), đặc biệt là vai trò của sự phân bố cation giữa hai phân mạng A và B. Kết quả nghiên cứu trước của chúng tôi [163] cho thấy, ngay trong cùng điều kiện tổng hợp, bản chất cation M^{2+} vẫn có thể dẫn đến sự khác biệt đáng kể về kích thước tinh thể, liên quan đến bán kính ion và năng lượng ổn định trường tinh thể.

Trên cơ sở đó, pH và nhiệt độ được lựa chọn là hai tham số chính để điều khiển quá trình tạo mầm và phát triển tinh thể, qua đó điều chỉnh cấu trúc và tính chất vật lý của vật liệu. Chương này vì vậy khảo sát có hệ thống ảnh hưởng của điều kiện chế tạo đến cấu trúc, tính chất từ và quang của nano MFe_2O_4 được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa và đồng kết tủa hỗ trợ vi sóng, làm cơ sở khoa học để lựa chọn vật liệu nền phù hợp cho mục tiêu tăng cường công suất tỏa nhiệt của luận án.

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

Các mẫu trong mục này được chế tạo và trình bày chi tiết trong **Bảng 3.1 (Chương 3)**. Để thuận tiện cho việc phân tích theo mục tiêu nghiên cứu, hai hệ mẫu được ký hiệu như sau:

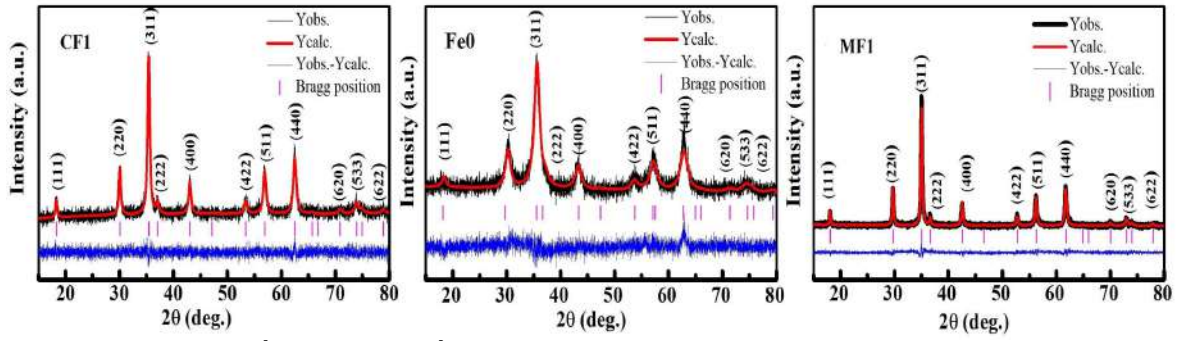
- **Hệ 1:** Các mẫu tổng hợp ở cùng nhiệt độ $70^\circ C$ với pH thay đổi (**CF1, Fe0, MF1**).

- **Hệ 2:** Các mẫu tổng hợp ở cùng pH = 11 nhưng nhiệt độ phản ứng khác nhau (**CF2, MF2**).

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

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 $Fd\bar{3}m$). Không quan sát thấy pha thứ cấp trong giới hạn đo, cho thấy độ tinh khiết pha cao của các mẫu. Giá trị χ^2 trong khoảng 1–2 xác nhận chất lượng tinh chỉnh Rietveld tốt và độ tin cậy của các tham số thu được. Các tham số cấu trúc như hằng số mạng (a_{exp}), thể tích ô cơ sở (V_{cell}) và tham số oxy (u) (**Bảng 4.1**) phản ánh sự phân bố lại của các cation giữa hai phân mạng A và B [164]. Sự sai lệch của u so với giá trị lý tưởng (0,375) cho thấy sự biến dạng cục bộ của các đa diện phối trí do dịch chuyển của anion oxy [165].



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

Bảng 4.1. Phân bố cation và các tham số cấu trúc của các mẫu CF1, Fe0 và MF1 (Hệ 1).

Mẫu	Phân bố cation		a_{exp} (Å)	a_{th} (Å)	V_{cell} (Å ³)	u	$\bar{r}_A$ (Å)	$\bar{r}_B$ (Å)
	Vị trí A	Vị trí B						
CF1	Co _{0,08} ²⁺ Fe _{0,92} ³⁺	Co _{0,92} ²⁺ Fe _{1,08} ³⁺	8,4093	8,4093	594,67	0,3806	0,4972	0,6910
Fe0	Fe ³⁺	Fe ²⁺ Fe ³⁺	8,3628	8,3628	584,86	0,3762	0,4900	0,7125
MF1	Fe ³⁺	Mn ²⁺ Fe ³⁺	8,4981	8,4981	613,71	0,3808	0,4900	0,7375

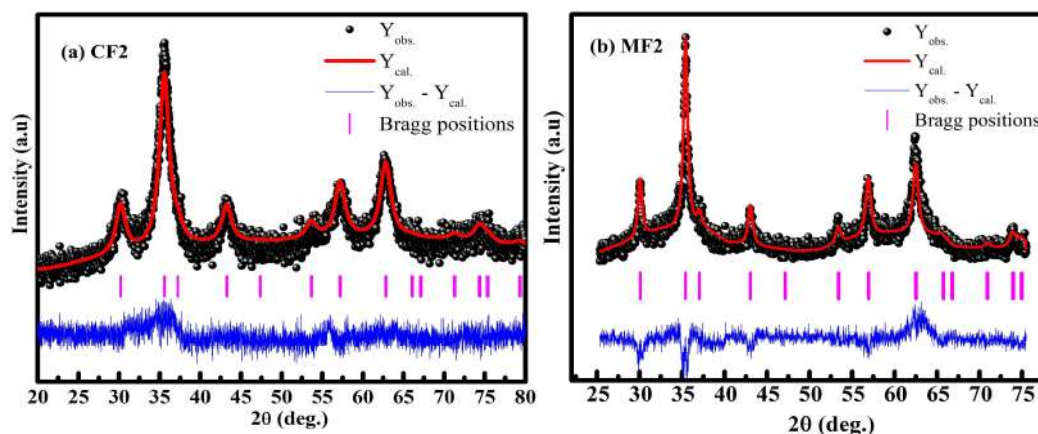
Hằng số mạng lý thuyết (a_{th}), tính từ **biểu thức (1.4)** phù hợp tốt với giá trị thực nghiệm, cho thấy cấu hình cation giả định là hợp lý và ổn định [166]. Đồng thời, bán kính ion trung bình tại các vị trí A và B cho thấy xu hướng giảm của $\bar{r}_A$ và tăng của $\bar{r}_B$ theo thứ tự Co $\rightarrow$ Fe $\rightarrow$ Mn, phản ánh sự thay thế và ưu tiên chiếm chỗ của các cation có bán kính khác nhau trong mạng tinh thể.

Các tham số hình học như khoảng cách nhảy (L_A và L_B), độ dài liên kết cation–anion và các góc liên kết (**Bảng 4.2–4.4**) cung cấp thông tin định lượng về cấu trúc vi mô. Sự thay đổi của các góc θ_1 – θ_5 cho thấy tương tác siêu trao đổi phụ thuộc mạnh vào phân bố cation; cụ thể, mẫu Fe0 thể hiện tương tác B–B mạnh hơn trong khi tương tác A–B có xu hướng suy giảm [167].

Đối với Hệ 2, kết quả tinh chỉnh Rietveld (**Hình 4.2, Bảng 4.5**) cho thấy cả hai mẫu đều kết tinh trong cấu trúc spinel lập phương với độ tinh khiết pha cao. Các hệ số tin cậy thấp ($R_{wp} < 10\%$) và sự phù hợp tốt giữa phổ thực nghiệm và tính toán khẳng định độ tin cậy của mô hình cấu trúc. Giá trị $\chi^2 < 1$ không nhất thiết phản ánh hiện tượng quá khớp (*overfitting*) mà chủ yếu liên quan đến chất lượng dữ liệu cao và sai số thống kê thấp, phù hợp với phân tích của Toby [167]. Do đó, kết quả tinh chỉnh vẫn có ý nghĩa vật lý và độ tin cậy cao.

Mặc dù được tổng hợp ở cùng pH, sự khác biệt về nhiệt độ dẫn đến thay đổi đáng kể trong mức độ kết tinh và kích thước tinh thể. Nhiệt độ cao thúc đẩy quá trình khuếch tán và sắp xếp lại mạng, làm tăng độ kết tinh, trong khi nhiệt độ thấp hạn chế quá trình này, dẫn đến kích thước tinh thể nhỏ hơn và độ rộng đỉnh nhiễu xạ lớn hơn.

Xu hướng này sẽ được làm rõ hơn trong các phân tích tiếp theo về kích thước và hình thái hạt.



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

Bảng 4.2. Khoảng cách nhảy và các thông số độ dài hình học trong cấu trúc của các hạt nano CF1, Fe0, MF1 (Hệ 1).

Mẫu	Khoảng cách nhảy (Å)		Các độ dài liên kết (Å)				
	L_A	L_B	d_{AO}	d_{BO}	d_{AOE}	d_{BOE}	d_{BOEU}
CF1	3,641	2,973	1,902	2,056	3,106	2,840	2,975
Fe0	3,621	2,957	1,828	2,081	2,985	2,928	2,957
MF1	3,680	3,005	1,925	2,076	3,144	2,865	3,006

Bảng 4.3. Khoảng cách giữa các ion của hạt nano CF1, Fe0, MF1 (Hệ 1).

Mẫu	Me-O (Å)				Me-O (Å)				
	p	q	r	s	b	c	d	e	f
CF1	2,0554	1,9019	3,6419	3,6684	2,9731	3,4863	3,6413	5,4620	5,1496
Fe0	2,0807	1,8280	3,5003	3,6270	2,9567	3,4670	3,6212	5,4318	5,1211
MF1	2,0752	1,9253	3,6866	3,7082	3,0045	3,5231	3,6798	5,5197	5,2040

Bảng 4.4. Góc liên kết giữa các ion của các hạt nano CF1, Fe0, MF1 (Hệ 1).

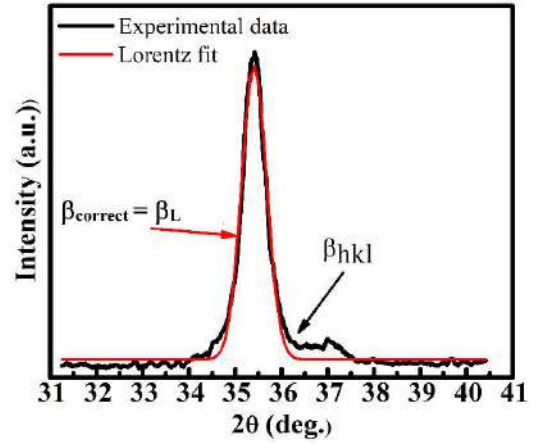
Mẫu	Góc liên kết (tính bằng độ)				
	θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	θ_5
CF1	123,47	145,55	92,65	125,87	74,84
Fe0	124,87	152,52	90,55	125,39	78,82
MF1	123,40	145,23	92,75	125,90	74,65

Bảng 4.5. Phân bố cation, các tham số cấu trúc và hệ số từ tính chỉnh Rietveld cho các mẫu CF2 và MF2 (Hệ 2).

Mẫu	Phân bố ion		a_{exp} (Å)	V_{cell} (Å ³)	R_p (%)	R_{wp} (%)	χ^2
	Vị trí A	Vị trí B					
CF2	Co _{0,473} ²⁺ Fe _{0,527} ³⁺	Co _{0,527} ²⁺ Fe _{1,473} ³⁺	8,3701	586,40	5,09	6,69	0,027
MF2	Mn _{0,619} ²⁺ Fe _{0,381} ³⁺	Mn _{0,381} ²⁺ Fe _{1,619} ³⁺	8,4073	594,24	0,36	0,50	0,053

4.1.1.2. Kích thước tinh thể, ứng suất, hình thái và kích thước hạt

Kích thước tinh thể, vi biến dạng và các tham số đàn hồi của vật liệu nano có thể được suy ra từ sự mở rộng đỉnh nhiễu xạ tia X. Phương pháp Scherrer thường được sử dụng để ước tính kích thước tinh thể từ độ rộng nửa cực đại (FWHM); tuy nhiên, khi kích thước tăng, độ mở rộng đỉnh giảm đáng kể, làm hạn chế khả năng tách biệt đóng góp của kích thước và biến dạng. Do đó, phương pháp này chỉ phù hợp trong một khoảng kích thước nhất định (100–200 nm) và không phản ánh đầy đủ bản chất vi cấu trúc [168].



Hình 4.3. Minh họa cách xác định β_{hk} , $\beta_{correct}$ và β_L từ dữ liệu XRD của ferit.

Để khắc phục hạn chế này, các phương pháp phân tích mở rộng đỉnh nâng cao như Williamson–Hall (W–H), Size–Strain Plot (SSP) và Halder–Wagner (H–W) được áp dụng nhằm tách riêng đóng góp của kích thước tinh thể và vi biến dạng. Trong nghiên cứu này, phương pháp W–H với mô hình biến dạng đồng nhất (UDM) được sử dụng nhằm phân tách hai đóng góp này. Với giả thiết biến dạng đẳng hướng, phù hợp cho hệ tinh thể lập phương như ferit [169], độ mở rộng đỉnh do vi biến dạng được biểu diễn bởi:

$$\beta_{strain} = 4\varepsilon \times \tan\theta \quad (4.1)$$

Độ mở rộng tổng cộng của đỉnh nhiễu xạ bao gồm đóng góp từ kích thước tinh thể, vi biến dạng và thiết bị:

$$\beta_{hk} = \beta_{strain} + \beta_{cryst} + \beta_{inst} \quad (4.2a)$$

Sau khi hiệu chỉnh ảnh hưởng của thiết bị (**Phụ lục 1**), độ mở rộng hiệu dụng được viết:

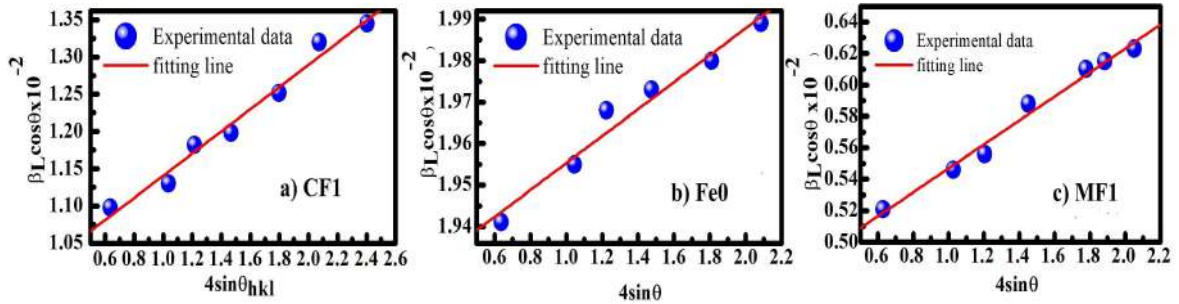
$$\beta_{correct} = \beta_L = (\beta_{hk} - \beta_{inst}) = \beta_{strain} + \beta_{cryst} \quad (4.2b)$$

Các tham số β_{hk} , β_L , β_{strain} , β_{cryst} , β_{inst} lần lượt biểu diễn độ rộng đỉnh quan sát, độ rộng sau hiệu chỉnh Lorentz, đóng góp do vi biến dạng, kích thước tinh

thể và thiết bị. Việc hiệu chỉnh ảnh hưởng của thiết bị là bước quan trọng nhằm bảo đảm độ chính xác của các tham số thu được. Các giá trị β_{hkl} , $\beta_{correct}$ và β_L được xác định như trình bày trong **Hình 4.3**. Từ **công thức (4.1)** kết hợp với công thức Scherrer và phép biến đổi tương ứng, ta có phương trình [163]:

$$\beta_L \cos \theta = \left(\frac{K\lambda}{D} \right) + (4\varepsilon \sin \theta) \quad (4.3)$$

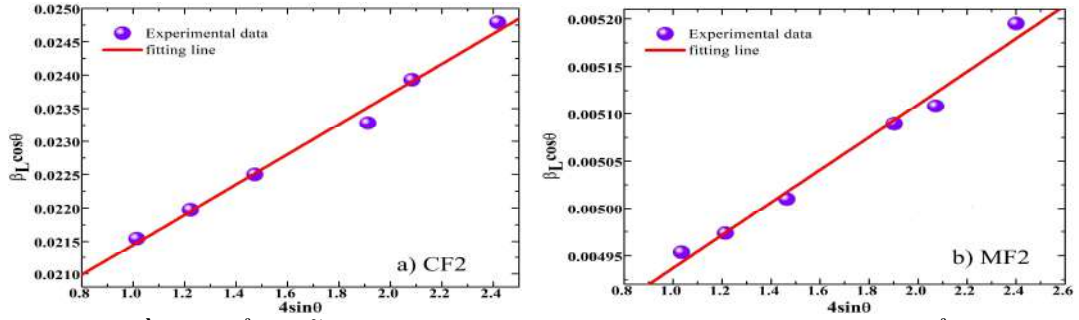
Từ đồ thị tuyến tính giữa $\beta_L \cos \theta$ và $4 \sin \theta$ (**Hình 4.4**), kích thước tinh thể D được xác định từ hệ số chặn, trong khi vi biến dạng ε được suy ra từ hệ số góc.



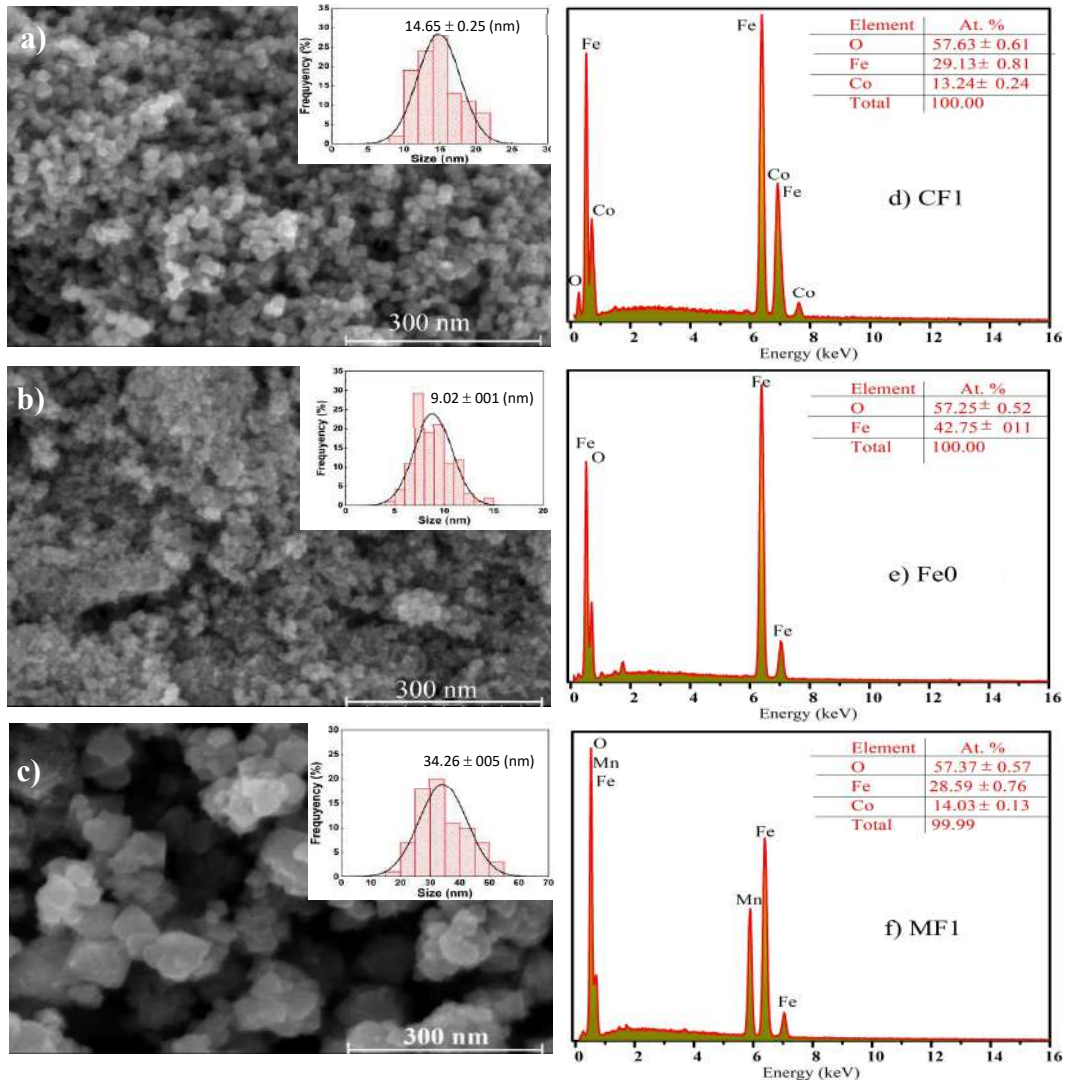
Hình 4.4. Đồ thị biểu diễn mô hình UDM xác định kích thước tinh thể và ứng suất mạng của các mẫu CF1, Fe0 và MF1 (Hệ 1).

Đối với Hệ 1, kích thước tinh thể của các mẫu CF1, Fe0 và MF1 lần lượt là 14,00; 7,21 và 29,47 nm, với ứng suất tương ứng $1,48 \times 10^{-3}$; $0,33 \times 10^{-3}$ và $0,76 \times 10^{-3}$. Sự khác biệt này phản ánh vai trò của pH trong việc điều khiển cân bằng giữa tạo mầm và phát triển tinh thể. Ở pH cao, độ quá bão hòa tăng nhanh, thúc đẩy quá trình tạo mầm mạnh, làm tăng mật độ mầm và hạn chế tăng trưởng, do đó kích thước tinh thể nhỏ hơn. Ngược lại, ở pH thấp hơn, quá trình tạo mầm bị kìm hãm, tạo điều kiện cho các tinh thể phát triển lớn hơn. Tuy nhiên, ảnh hưởng của pH không độc lập mà phụ thuộc vào bản chất cation M^{2+} thông qua độ tan hydroxide (theo thứ tự giảm dần $Mn^{2+} > Fe^{2+} > Co^{2+} > Fe^{3+}$) và CFSE. Ion Mn^{2+} có CFSE ≈ 0 nên không được ổn định hóa bởi trường tinh thể trong cấu trúc spinel, do đó kém thuận lợi về mặt nhiệt động trong quá trình hình thành mầm. Đồng thời, $Mn(OH)_2$ có độ tan tương đối cao ở pH thấp, làm giảm mức độ quá bão hòa và hạn chế quá trình tạo mầm. Hệ quả là mật độ mầm thấp, trong khi quá trình tăng trưởng tinh thể vẫn chiếm ưu thế, dẫn đến kích thước hạt lớn hơn. Ngược lại, Co^{2+} (CFSE > 0) có mức ổn định trường tinh thể cao hơn, làm tăng tính ổn định của mầm và thúc đẩy quá trình tạo mầm đồng đều hơn, do đó kích thước hạt nằm trong vùng trung gian và ít nhạy hơn với biến thiên pH. Với Fe_3O_4 , pH đóng vai trò quan trọng trong việc điều khiển cân bằng Fe^{2+}/Fe^{3+} và hạn chế quá trình oxy hóa bề mặt, từ đó ảnh hưởng trực tiếp đến động học tạo mầm. Khi pH tăng, nồng độ OH^- lớn làm tăng mức độ quá bão hòa, dẫn đến mật độ mầm cao; đồng thời lực đẩy tĩnh điện giữa các hạt tăng lên, hạn chế kết tụ và phát triển thứ cấp, do đó thu được kích thước tinh thể nhỏ nhất.

Đối với Hệ 2, kích thước tinh thể của CF2 và MF2 lần lượt là 7,23 nm và 29,10 nm, với ứng suất tương ứng $2,27 \times 10^{-3}$ và $0,17 \times 10^{-3}$ (Hình 4.5), phù hợp với các báo cáo trước [170,171]. Sự khác biệt này phản ánh vai trò của nhiệt độ trong việc điều khiển động học khuếch tán và tái kết tinh: nhiệt độ thấp dẫn đến cấu trúc “đóng băng” với biến dạng cao, trong khi nhiệt độ cao thúc đẩy tái sắp xếp mạng và tăng trưởng tinh thể.



Hình 4.5. Đồ thị biểu diễn mô hình UDM xác định kích thước tinh thể và ứng suất mạng của các mẫu CF2 và MF2 (Hệ 2).

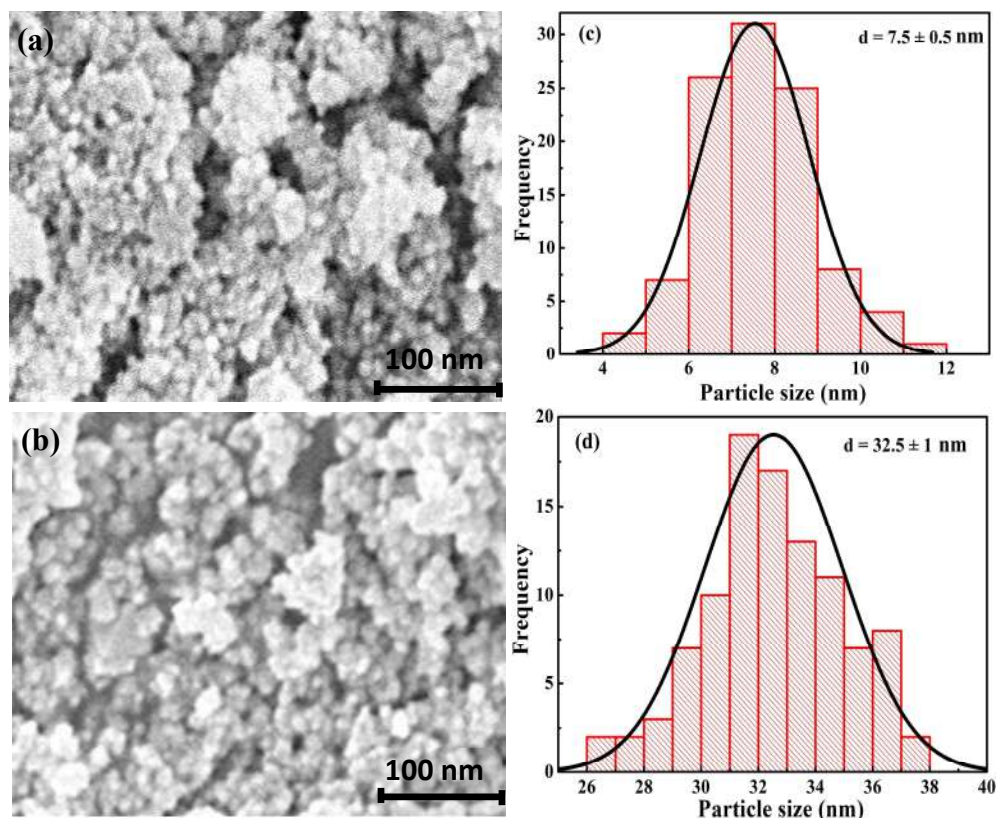


Hình 4.6. Ảnh FESEM và phổ EDX của (a,d) CF1, (b,e) Fe0 và (c,f) MF1. Hình phụ phía trên của (a-c) chỉ phân bố kích thước hạt và hình phụ phía trên của (d-f) trình bày thành phần % các nguyên tố của các mẫu hệ 1.

Ảnh FESEM của hai hệ được trình bày trong **Hình 4.6 và 4.7** cho thấy các hạt có hình dạng gần cầu và có xu hướng kết tụ do tương tác từ và lực Van der Waals. **Bảng 4.6** tổng kết kích thước và ứng suất mạng tinh thể của các mẫu trong hai hệ. Kích thước hạt thu được phù hợp với kích thước tinh thể từ XRD, cho thấy các hạt có thể bao gồm một hoặc vài miền tinh thể (*crystallites*). Kết quả EDX xác nhận thành phần nguyên tố gần với tỷ lệ lý thuyết, chứng tỏ độ tinh khiết hóa học cao.

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	14,0	1,48	14,7
	Fe0	9,2	0,33	9,0
	MF1	29,5	0,76	34,3
Hệ 2	CF2	7,2	2,27	7,5
	MF2	29,1	0,17	32,5



Hình 4.7. Ảnh FESEM và phân bố kích thước hạt của (a,c) CF2 và (b,d) MF2 (Hệ 2).

Như vậy từ mô hình UDM, các tham số kích thước và vi biến dạng được xác định với độ tin cậy cao hơn so với phương pháp Scherrer đơn thuần. Sự điều khiển đồng thời pH và nhiệt độ cho phép chi phối hiệu quả cân bằng tạo mầm–tăng trưởng, đồng thời chịu ảnh hưởng bản chất điện tử của cation. Chi tiết các tính toán và so

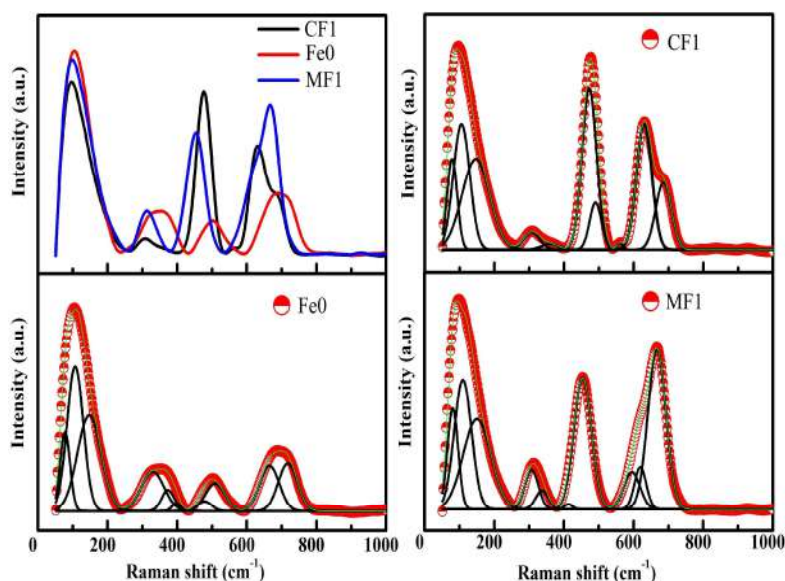
sánh này được trình bày trong **Phụ lục 2**. Tuy nhiên, do XRD chỉ phản ánh cấu trúc trung bình, các biến đổi cục bộ và phân bố cation vẫn cần được khảo sát bằng các kỹ thuật quang phổ như tán xạ Raman.

4.1.1.3. Phổ tán xạ Raman của các mẫu CF1, Fe0 và MF1

Dựa trên kết quả kích thước tinh thể (**Bảng 4.6**), các mẫu MnFe_2O_4 trong hai hệ có kích thước tương đối tương đồng, trong khi các mẫu CoFe_2O_4 thể hiện sự khác biệt rõ rệt. Tuy nhiên, tất cả các mẫu đều nằm trong giới hạn kích thước đơn đô-men [41,44,172]. Trên cơ sở đó, phổ tán xạ Raman được sử dụng nhằm làm rõ cấu trúc địa phương và sự phân bố cation trong mạng spinel.

Việc lựa chọn các mẫu CF1, Fe0 và MF1 nhằm bảo đảm độ kết tinh đủ cao để giảm thiểu ảnh hưởng của hiệu ứng kích thước. Đối với các tinh thể rất nhỏ (~ 7 nm), hiệu ứng giam giữ phonon dẫn đến mở rộng và bất đối xứng đỉnh, đồng thời làm suy giảm các mode yếu do mật độ khuyết tật bề mặt lớn [173-174]. Vì vậy, việc sử dụng các mẫu có kích thước trung gian cho phép phân tích đáng tin cậy hơn các đặc trưng dao động liên quan đến cấu trúc.

Hình 4.8 trình bày phổ tán xạ Raman của các mẫu tại nhiệt độ phòng, với vị trí các đỉnh được tổng hợp trong **Bảng 4.7a-b**. Các đỉnh đặc trưng quan sát được phản ánh trực tiếp các dao động của các đơn vị phối trí trong mạng ferit spinel, đặc biệt nhạy với môi trường liên kết cation-oxy. Trong đó, mode ở vùng số sóng cao (A_{1g}) liên quan chặt chẽ đến dao động



Hình 4.8. Phổ tán xạ Raman đo ở bước sóng 785 nm và kết quả phân tích đỉnh phổ theo hàm Gauss của các mẫu CF1, Fe0 và MF1 (Hệ 1).

kéo dẫn đối xứng của liên kết M–O tại vị trí tứ diện, do đó thường được sử dụng như một chỉ thị nhạy cho sự thay đổi độ dài liên kết và bản chất cation [172].

Một đặc điểm nổi bật của phổ tán xạ Raman là sự bất đối xứng và hiện tượng tách đỉnh, cho thấy cấu trúc spinel không hoàn toàn lý tưởng mà mang tính nghịch đảo hoặc hỗn hợp [175-176]. Hiện tượng này bắt nguồn từ sự phân bố không đồng nhất của các cation giữa hai phân mạng A và B, dẫn đến sự tồn tại của nhiều môi trường liên kết cục bộ khác nhau. Do đó, mỗi mode dao động có thể tách thành nhiều

thành phần tương ứng với các cấu hình cation khác nhau. Bên cạnh đó, sự dịch chuyển đỉnh về phía số sóng thấp và sự mở rộng đỉnh được quan sát đồng thời ở tất cả các mẫu. Xu hướng này phù hợp với kết quả phân tích vi biến dạng từ phương pháp W-H (**Mục 4.1.2.2**), cho thấy sự tồn tại của biến dạng mạng và khuyết tật cục bộ. Vi biến dạng làm thay đổi độ dài và độ cứng của liên kết M–O, dẫn đến giảm tần số dao động phonon. Đồng thời, hiệu ứng giam giữ phonon trong các tinh thể kích thước nano tiếp tục làm suy giảm tính tuần hoàn dài hạn của mạng, góp phần vào sự mở rộng và bất đối xứng của các đỉnh Raman [**173,177**].

Bảng 4.7a. Các mode Raman $T_{2g}(1)$ - $T_{2g}(2)$ của các mẫu CF1, Fe0 và MF1 (Hệ 1).

Mẫu	$T_{2g}(1)$ (cm^{-1})	$T_{2g}(1)$ (cm^{-1})	E_g (cm^{-1})	E_g (cm^{-1})	$T_{2g}(2)$ (cm^{-1})	$T_{2g}(2)$ (cm^{-1})
CF1	78,49	105,51	146,89	307,24	360,10	472,37
Fe0	77,92	106,90	147,48	329,72	373,56	397,73
MF1	80,86	109,78	150,31	307,14	337,33	413,11

Bảng 4.7b. Các mode Raman $T_{2g}(3)$ - A_{1g} của các mẫu CF1, Fe0 và MF1 (Hệ 1).

Mẫu	$T_{2g}(3)$ (cm^{-1})	$T_{2g}(3)$ (cm^{-1})	A_{1g} (cm^{-1})	A_{1g} (cm^{-1})
CF1	490,37	560,81	630,03	685,45
Fe0	478,60	509,08	665,32	717,67
MF1	453,70	595,30	619,36	666,88

Như vậy, phổ tán xạ Raman không chỉ xác nhận cấu trúc spinel của các mẫu mà còn cung cấp bằng chứng trực tiếp về sự phân bố cation không đồng nhất và mức độ biến dạng mạng ở thang vi mô. Những đặc trưng này đóng vai trò quan trọng trong việc chi phối các tính chất từ và quang của vật liệu, sẽ được thảo luận trong các phần tiếp theo.

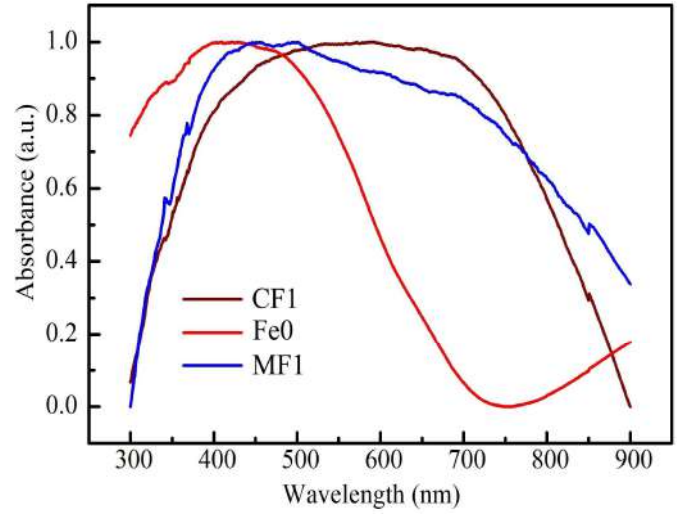
4.1.2. Ảnh hưởng của pH và nhiệt độ phản ứng đến tính chất quang của nano ferit $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($M = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$)

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

Phổ hấp thụ UV–Vis–NIR là công cụ hiệu quả để khảo sát cấu trúc điện tử và các chuyển dời giữa các trạng thái liên quan đến cation tại các vị trí A và B trong ferit spinel. **Hình 4.9** trình bày phổ hấp thụ của các mẫu CF1, Fe0 và MF1 trong vùng 300–900 nm, cho thấy sự khác biệt rõ rệt về đặc trưng hấp thụ, phản ánh biến đổi trong cấu trúc vùng năng lượng. Cụ thể, mẫu Fe0 xuất hiện đỉnh hấp thụ rõ tại ~390 nm [**22**], trong khi MF1 dịch chuyển về ~410 nm; đối với CF1, phổ hấp thụ mở rộng hơn, cho thấy sự phân bố trạng thái năng lượng rộng trong vùng cấm [**79,178**]. Sự

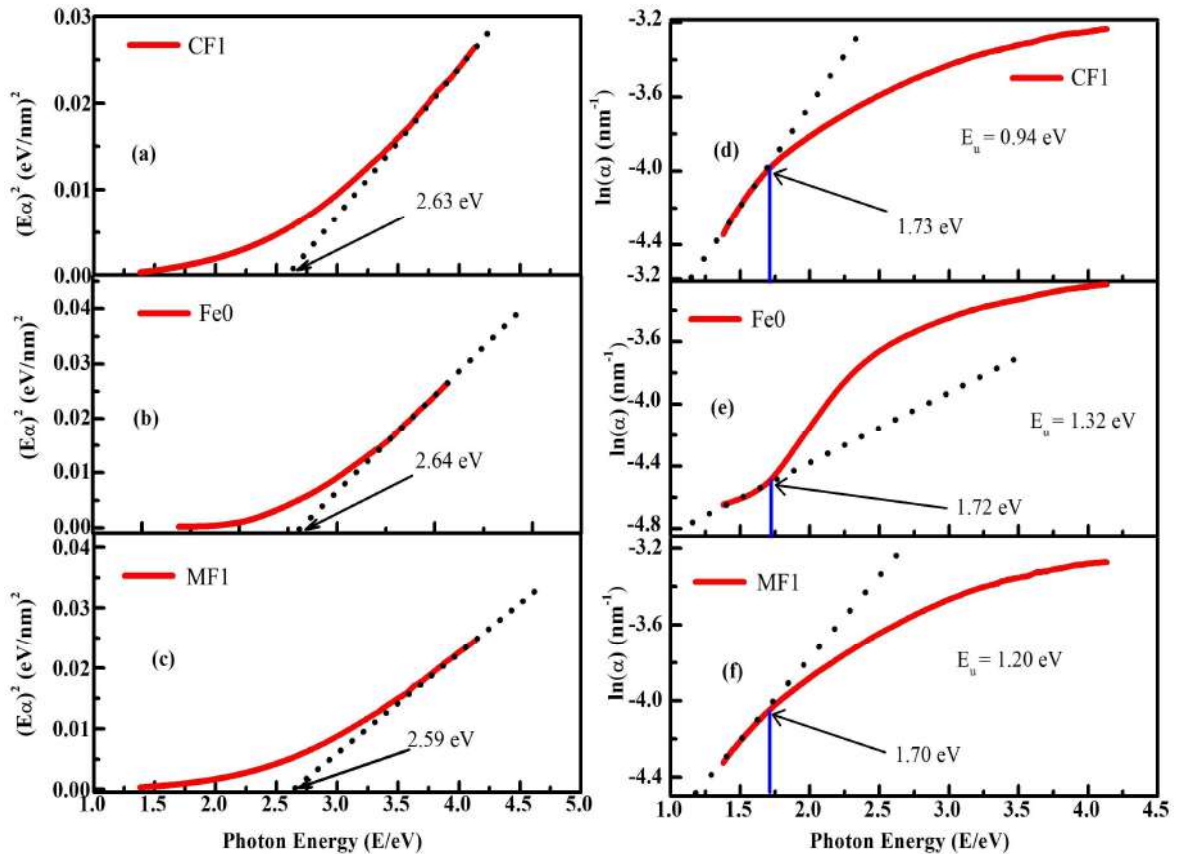
khác biệt này liên quan trực tiếp đến độ rộng vùng cấm và mức độ rối loạn cấu trúc.

Từ đồ thị Tauc (**Hình 4.10**) cho chuyển dời vùng cấm thẳng (**công thức 1.29 và 1.32**), năng lượng vùng cấm quang học (E_g) được xác định lần lượt là 2,63; 2,64 và 2,59 eV cho CF1, Fe0 và MF1. Xu hướng biến đổi của E_g là kết quả tổng hòa từ cả hiệu ứng cấu trúc tinh thể và bản chất hóa học của các hệ ferit. Một mặt, sự gia tăng kích thước tinh thể góp phần làm giảm nhẹ E_g , phù hợp với sự suy giảm



Hình 4.9. Phổ hấp thụ UV–VIS–NIR của các mẫu CF1, Fe0 và MF1 (Hệ 1).

hiệu ứng giam giữ lượng tử. Mặt khác, sự thay đổi bản chất cation kim loại (Co^{2+} ,



Hình 4.10. (a-c) Đồ thị của $(\alpha h\nu)^2$ theo $(h\nu)$, trong đó đường màu đỏ biểu thị các giá trị thực nghiệm, đường màu đen đứt đoạn là đường khớp với phần tuyến tính của dữ liệu để xác định độ rộng vùng cấm, và (d-f) đường màu đỏ biểu thị đường cong hấp thụ thực nghiệm, và đường màu đen đứt đoạn là đường khớp với phần tuyến tính của đường cong để xác định năng lượng Urbach của các mẫu CF1, Fe0 và MF1 (Hệ 1).

Fe^{2+} , Mn^{2+}) cùng sự tái phân bố của chúng giữa các vị trí tứ diện và bát diện làm thay đổi mức độ xen phủ orbital $\text{M}(3d)\text{-O}(2p)$ và năng lượng tách trường tinh thể, qua đó đóng vai trò quyết định trong việc điều chỉnh cấu trúc dải năng lượng của vật liệu.

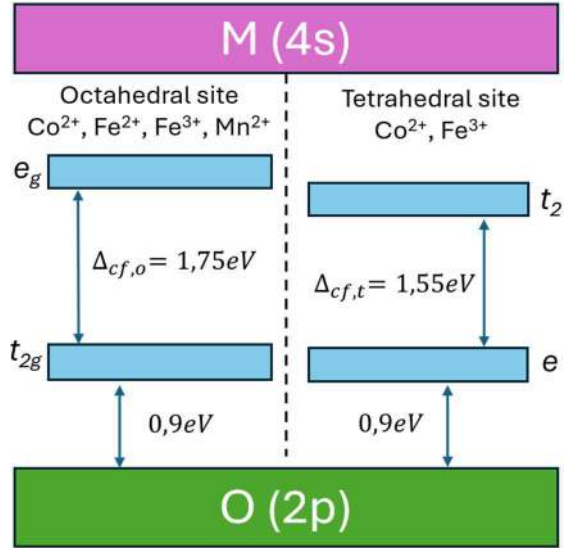
Năng lượng Urbach (E_u), xác định từ vùng mép hấp thụ, có giá trị 0,94; 1,32 và 1,20 eV tương ứng với CF1, Fe0 và MF1. Giá trị E_u lớn hơn của Fe0 cho thấy mức độ rối loạn cấu trúc và mật độ trạng thái cục bộ cao hơn, phù hợp với kích thước tinh thể nhỏ và đã xác định từ phân tích XRD. Điều này khẳng định mối liên hệ chặt chẽ giữa kích thước bé và sự hình thành các trạng thái cục bộ cao hơn dưới năng lượng vùng cấm.

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 $\text{O}(2p)$ và các trạng thái e_g tại vị trí bát diện, trong khi các đặc trưng hấp thụ ở năng lượng thấp hơn ($\sim 1,7\text{--}1,8$ eV) có thể liên quan đến tách trường tinh thể.

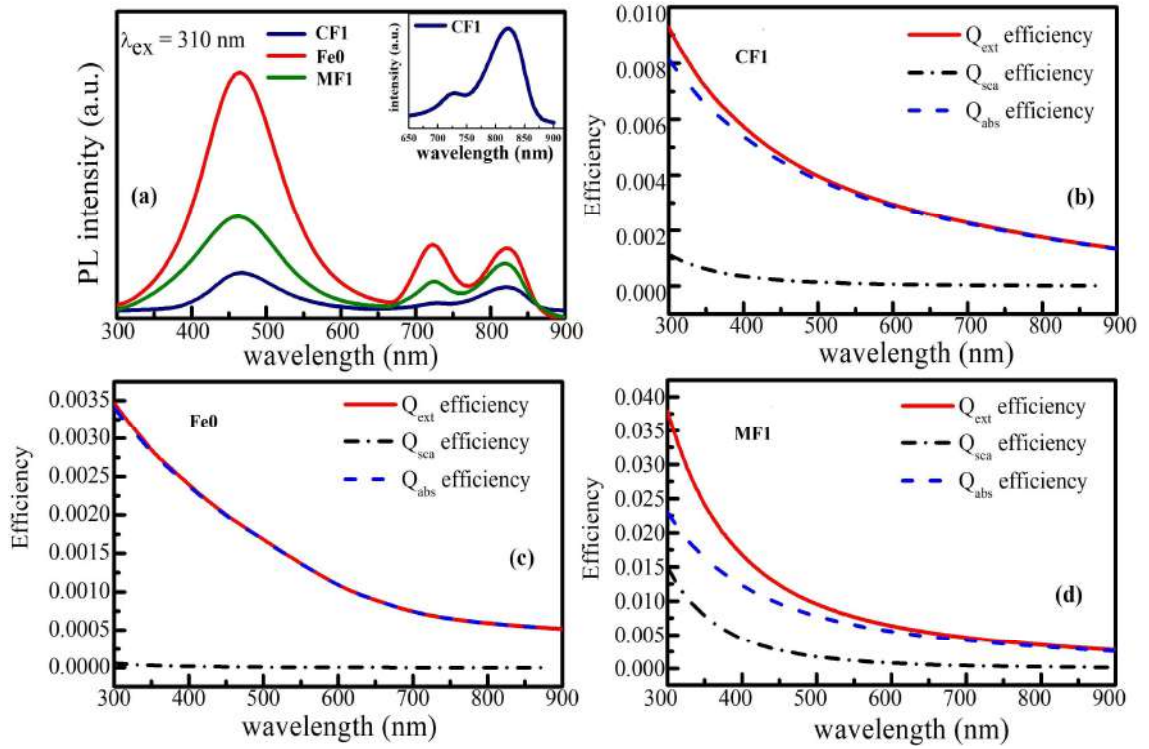
Phổ PL (**Hình 4.12a**) cho thấy ba đỉnh phát xạ tại ~ 469 , ~ 728 và ~ 823 nm, tương ứng với các cơ chế tái hợp khác nhau: chuyển dời giữa các mức e_g và $\text{O}(2p)$, chuyển dời trong trường tinh thể bát diện và các trạng thái bẫy liên quan đến khuyết tật. Sự đồng thời của các đỉnh này cho thấy quá trình tái hợp điện tử–lỗ trống chịu chi phối bởi cả cấu trúc tinh thể và các trạng thái cục bộ.

Khả năng chuyển đổi quang–nhiệt của vật liệu được đánh giá thông qua các hệ số hấp thụ, tán xạ và dập tắt theo lý thuyết Mie (**công thức 2.17**). Sử dụng code “Mie-Plot” viết bởi Philip Laven [179], giá trị bằng số của Q_{ext} , Q_{sca} , và Q_{abs} được tính và chỉ ra trong **Hình 4.12 (b-d)**.

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 dự trữ năng lượng quang cao tạo tiền đề cho hiệu suất chuyển đổi quang–nhiệt tốt hơn. Ngược lại, các mẫu CF1 và MF1 có đóng góp tán xạ lớn hơn, làm giảm hiệu quả hấp thụ. Xu hướng này phù hợp với lý thuyết Mie, trong đó các hạt nhỏ ưu tiên hấp thụ trong khi các hạt lớn làm tăng tán xạ.



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

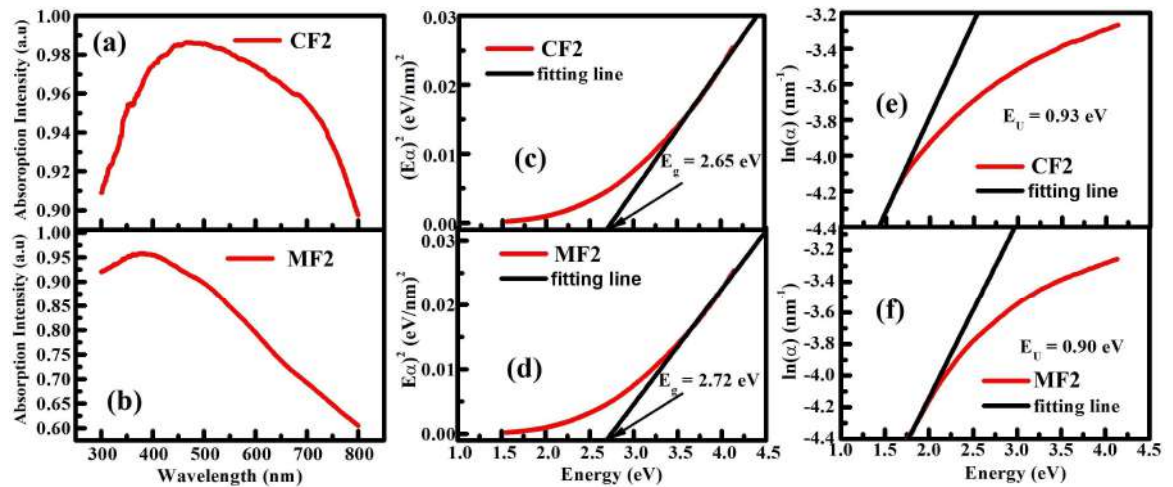


Hình 4.12. (a) Phổ PL và (b-d) hệ số Mie của các mẫu CF1, Fe0 và MF1 (Hệ 1).

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

Phổ hấp thụ UV–Vis–NIR của các mẫu CF2 và MF2 (**Hình 4.13a–b**) cho thấy dải hấp thụ mạnh trong vùng tử ngoại và kéo dài vào vùng khả kiến, mặc dù không xuất hiện các đỉnh hấp thụ rõ ràng. Mẫu CF2 thể hiện cường độ hấp thụ lớn hơn trong vùng nhìn thấy, cho thấy khả năng tương tác quang tốt hơn so với MF2.

Từ đồ thị Tauc (**Hình 4.13c–d**), giá trị vùng cấm E_g được xác định là 2,65 eV (CF2) và 2,72 eV (MF2). Mặc dù các giá trị này tương ứng với cạnh hấp thụ trong



Hình 4.13. (a-b) Phổ hấp thụ UV–Vis–NIR, (c-d) đồ thị của $(\alpha h\nu)^2$ theo $(h\nu)$, (d-f) đồ thị của $\ln(\alpha)$ theo $(h\nu)$ để xác định độ rộng vùng cấm và năng lượng Urbach của các mẫu CF2 và MF2 (Hệ 2).

vùng khả kiến, phổ thực nghiệm cho thấy sự hấp thụ kéo dài đến các bước sóng lớn hơn, phản ánh sự đóng góp của các trạng thái dưới vùng cấm.

Năng lượng Urbach (**Hình 4.13e–f**) có giá trị 0,93 eV (CF2) và 0,90 eV (MF2), tương đương với Hệ 1, cho thấy mức độ rối loạn cấu trúc ở mức trung bình. Xu hướng này phù hợp với kết quả XRD, trong đó các mẫu có kích thước nhỏ hơn và vi biến dạng lớn hơn thường đi kèm với sự gia tăng mật độ trạng thái cục bộ. Điều này khẳng định vai trò của vi biến dạng và khuyết tật trong việc hình thành đuôi Urbach và điều chỉnh tính chất điện tử.

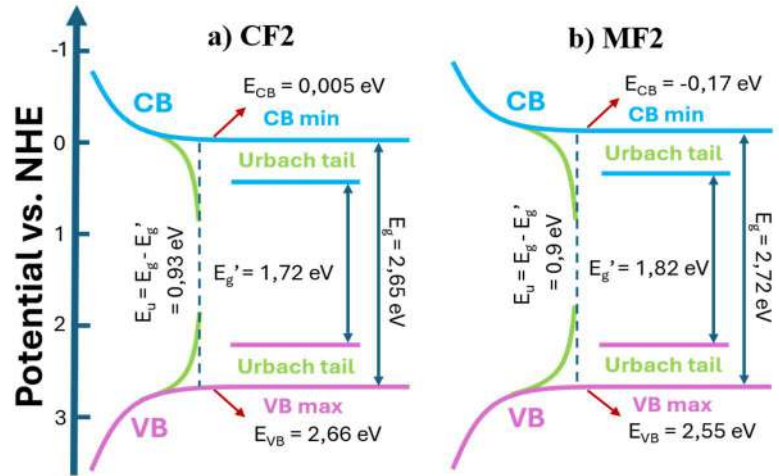
Mặc dù E_g nằm trong khoảng 2,6–2,7 eV, khả năng hấp thụ ánh sáng nhìn thấy của các mẫu vẫn đáng kể nhờ sự tồn tại của các trạng thái dưới vùng cấm. Do đó, hiệu quả quang xúc tác không chỉ phụ thuộc vào E_g mà còn chịu chi phối bởi mật độ trạng thái cục bộ và động học tái hợp điện tích.

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 mức năng lượng mới trong hệ quy chiếu Điện cực Hydro Chuẩn (NHE):

$$E_{CB} = \chi - E^C - 0,5E_g, \quad (4.4a)$$

$$E_{VB} = E_{CB} + E_g, \quad (4.4b)$$

Trong đó $E^C = 4,5 \text{ eV}$ là năng lượng tự do của electron theo NHE và χ là độ âm điện tuyệt đối của hợp chất. Khả năng oxy hóa tạo gốc $\bullet\text{OH}$ từ các ion OH^- được quyết định chủ yếu bởi vị trí vùng hóa trị (E_{VB}) dương hơn đáng kể của cặp $\bullet\text{OH}/\text{OH}^-$ ($\sim +1,99 \text{ eV}$), do đó về mặt nhiệt



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

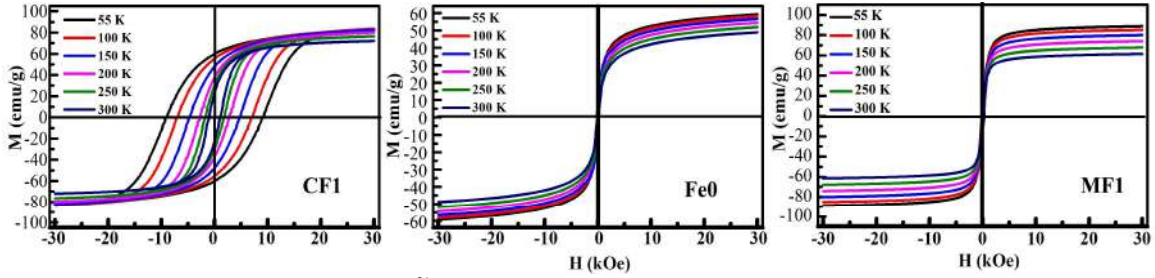
động học thuận lợi cho quá trình hình thành $\bullet\text{OH}$. Đối với CF2, $E_{CB} \approx 0,005 \text{ eV}$ không đủ âm để khử $\bullet\text{O}_2$ thành O^{2-} nhưng vẫn có thể tham gia các quá trình chuyển electron đến các chất nhận phù hợp. Trong khi đó, $E_{CB} \approx -0,17 \text{ eV}$ của MF2 có vị trí âm hơn mức $\bullet\text{H}^+/\text{H}_2$ (0 V theo thang NHE), thuận lợi về mặt nhiệt động học cho các quá trình khử proton. Sơ đồ năng lượng theo thang NHE (**Hình 4.14**) cho thấy sự khác biệt về vị trí các mức năng lượng giữa CF2 và MF2, cùng với các trạng thái dưới vùng cấm, có thể ảnh hưởng đáng kể đến quá trình hấp thụ ánh sáng và chuyển điện tích trong

vật liệu.

Như vậy, tính chất quang học của các nano ferit không chỉ phụ thuộc vào độ rộng vùng cấm mà còn chịu chi phối mạnh bởi vi biến dạng mạng và mức độ rối loạn cấu trúc, từ đó quyết định mật độ trạng thái cục bộ và hiệu quả của các quá trình chuyển đổi năng lượng.

4.1.3. Ảnh hưởng của pH và nhiệt độ phản ứng đến tính chất từ của nano ferit $MnFe_2O_4$ ($M = Co, Fe, Mn$)

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 4.15 trình bày các đường cong từ trễ ($M-H$) trong khoảng $-3 \text{ T} \leq H \leq 3 \text{ T}$, đo tại các nhiệt độ từ 55 đến 300 K cho các mẫu CF1, Fe0 và MF1. Các thông số đặc trưng (M_s , M_r , H_c), từ trường tương tác (H_{ex}), hằng số dị hướng hiệu dụng (K_{eff}) và tỷ số độ vuông ($R_{sq} = M_r/M_s$) được trích xuất và tổng hợp trong **Bảng 4.8**.

Tại 55 K, mẫu CF1 có $M_s = 83,58 \text{ emu/g}$ ($3,51 \mu\text{B/F.U.}$), cao hơn giá trị dự kiến đối với spinel nghịch đảo ($\sim 3,0 \mu\text{B/F.U.}$) và vật liệu khối cùng thành phần [180]. Sự gia tăng này có thể liên quan đến sự thay đổi mức độ nghịch đảo cation, làm biến đổi phân bố Co^{2+}/Fe^{3+} giữa các vị trí A và B, qua đó ảnh hưởng đến mômen từ tổng [40]. Tương tự, MF1 đạt $M_s = 88,87 \text{ emu/g}$ ($3,67 \mu\text{B/F.U.}$), phản ánh đóng góp lớn của Mn^{2+} ($5 \mu\text{B}$) và sự phân bố cation không hoàn toàn ngẫu nhiên [181]

Ngược lại, Fe0 có $M_s = 59,22 \text{ emu/g}$ tại 55 K, thấp hơn đáng kể so với giá trị của vật liệu khối ($\sim 90 \text{ emu/g}$) [182]. Sự suy giảm này có thể liên quan đến các hiệu ứng kích thước và bề mặt, bao gồm spin canting, lớp spin chết và khả năng oxy hóa một phần khả năng oxy hóa một phần sang pha $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, đồng thời phù hợp với sự biến đổi độ dài và góc liên kết được phân tích ở Mục 4.1.1, trong đó sự suy yếu tương tác siêu trao đổi, đặc biệt tương tác A–B, có thể góp phần làm giảm M_s [27].

Để đánh giá định lượng mức độ ảnh hưởng của hiệu ứng kích thước, độ dày lớp vỏ từ tính hiệu dụng được ước tính từ phương trình (1.17), sử dụng M_s tại 55 K của các mẫu nano và vật liệu khối cùng thành phần [180–182]. Kết quả cho thấy độ dày lớp vỏ tương ứng của CF1, Fe0 và MF1 lần lượt là 0,22, 0,70 và $\sim 0 \text{ nm}$, tương ứng với mức suy giảm M_s khoảng 9,15%, 38,31% và 0,15%. Như vậy, ảnh hưởng của

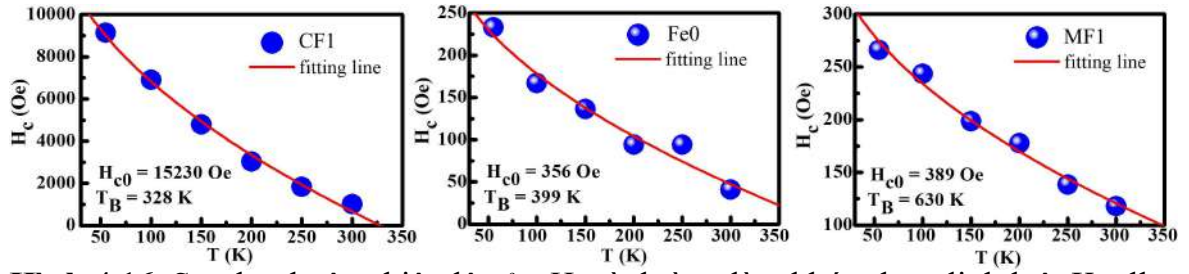
lớp vỏ và hiệu ứng kích thước không biểu hiện ở mức độ tương đương giữa ba hệ, mà nổi bật nhất ở FeO, trong khi tương đối yếu ở CF1 và hầu như không đáng kể ở MF1. Đáng chú ý, FeO có kích thước hạt nhỏ nhất (9,2 nm) và đồng thời có độ dày lớp vỏ lớn nhất, dẫn đến mức suy giảm M_s cao nhất (38,31%). Điều này cho thấy khi kích thước hạt giảm, đóng góp tương đối của vùng bề mặt vào mômen từ tổng trở nên đáng kể hơn. Ngược lại, với CF1 (~14,0 nm), độ dày lớp vỏ chỉ khoảng 0,22 nm và mức suy giảm M_s là 9,15%, trong khi MF1 có kích thước lớn nhất (~29,5 nm), độ dày lớp vỏ (~0 nm) và mức suy giảm chỉ 0,15%, có thể xem là không đáng kể trong phạm vi sai số thực nghiệm. Tuy nhiên, sự khác biệt giữa ba hệ cũng cho thấy mức độ ảnh hưởng của hiệu ứng kích thước không chỉ phụ thuộc vào kích thước hạt mà còn liên quan đến bản chất cation, cấu trúc spin và tương tác từ trong vùng bề mặt. Đặc biệt, FeO là hệ thể hiện rõ nhất sự suy giảm mômen từ do đóng góp của vùng bề mặt, trong khi tính chất từ của MF1 gần với vật liệu khối.

Bảng 4.8. Các tham số từ tính đặc trưng tại các nhiệt độ khác nhau của CF1, FeO và MF1 (Hệ 1).

Mẫu	Nhiệt độ (K)	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)	H_{ex} (Oe)	K_{eff} (erg/cm ³)	R_{sq}	H_{dip} (kOe)	D_m (nm)
CF1	55	83,58	59,74	9129,04	191,52	$6,25 \times 10^6$	0,71	0,29	5,6
	100	83,48	54,59	6902,64	55,86	$4,72 \times 10^6$	0,66	0,38	6,2
	150	82,47	47,13	4782,10	69,70	$3,23 \times 10^6$	0,58	0,55	7,0
	200	80,07	38,09	3024,39	7,98	$1,98 \times 10^6$	0,48	0,87	8,2
	250	76,59	29,02	1843,36	7,98	$1,16 \times 10^6$	0,39	1,43	9,9
	300	72,06	22,26	1015,72	21,32	$5,99 \times 10^5$	0,31	2,60	12,3
FeO	55	59,22	9,24	233,02	-9,00	$1,13 \times 10^5$	0,16	138,47	23,0
	100	58,18	6,88	167,12	11,00	$7,98 \times 10^4$	0,12	193,07	25,8
	150	56,54	5,45	136,50	0,50	$6,34 \times 10^4$	0,10	236,38	27,9
	200	54,39	4,32	94,01	2,00	$4,20 \times 10^4$	0,08	343,22	32,0
	250	51,88	4,36	94,02	3,00	$4,01 \times 10^4$	0,08	343,18	32,5
	300	48,88	0,63	41,32	3,00	$1,65 \times 10^4$	0,01	780,89	43,6
MF1	55	88,87	13,40	266,00	4,00	$1,84 \times 10^5$	0,15	1,67	22,8
	100	85,29	11,80	243,50	3,50	$1,62 \times 10^5$	0,14	1,82	23,7
	150	80,05	9,17	198,50	1,50	$1,24 \times 10^5$	0,11	2,24	26,0
	200	74,10	9,17	177,50	0,50	$1,08 \times 10^5$	0,12	2,37	27,2
	250	67,86	8,73	138,50	2,50	$9,44 \times 10^4$	0,13	2,49	28,4
	300	61,52	7,51	118,00	1,00	$8,06 \times 10^4$	0,12	2,64	30,0

Sự phụ thuộc của H_c theo nhiệt độ được mô tả bởi định luật Kneller (**công thức 1.17**). Các giá trị H_{c0} và T_B (**Hình 4.16**) cho thấy sự phù hợp tốt với mô hình,

phản ánh rằng hệ có thể được mô tả như tập hợp các hạt đơn miền về mặt động học, với quá trình đảo mô-men bị chi phối bởi dị hướng hiệu dụng.



Hình 4.16. Sự phụ thuộc nhiệt độ của H_c và đường làm khớp theo định luật Kneller của các mẫu CF1, Fe0 và MF1 (Hệ 1).

Tuy nhiên, cần lưu ý rằng mô hình Keller không xét đến tương tác giữa các hạt và rối loạn bề mặt. Điều này được thể hiện rõ qua tỉ số độ vuông (R_{sq}). Theo mô hình SW, hệ hạt đơn miền lý tưởng có $R_{sq} = 0,5$ (dị hướng đơn trục) hoặc $\sim 0,83$ đối với dị hướng lập phương [62], trong khi các giá trị thực nghiệm đều thấp hơn đáng kể. Sự sai lệch này phản ánh ảnh hưởng của rối loạn spin bề mặt, lớp spin không trật tự và tương tác lưỡng cực giữa các hạt, làm giảm độ vuông của đường cong từ trễ.

Hằng số dị hướng hiệu dụng K_{eff} , xác định từ quan hệ $K_{eff} = H_c M_s / 0,64$, phù hợp với các báo cáo trước [42,183]. Trong hệ nano, K_{eff} bao gồm đóng góp từ dị hướng tinh thể, dị hướng bề mặt và tương tác giữa các hạt. Để làm rõ vai trò của các yếu tố này, thể tích từ tính V_m được ước tính từ $V_m = 25k_B T_B / K_{eff}$ [63], cho phép suy ra kích thước từ tính D_m .

Kết quả (**Bảng 4.8**) cho thấy D_m của CF1 và MF1 nhỏ hơn kích thước hình học, phản ánh sự tồn tại của lớp spin bề mặt bị rối loạn, trong khi D_m của Fe0 lớn hơn kích thước vật lý, cho thấy ảnh hưởng của hiệu ứng tập thể do tương tác lưỡng cực. Cường độ tương tác này được đặc trưng bởi trường H_{dip} (**công thức 1.18**), phụ thuộc vào mô-men từ hiệu dụng ($\mu = M_s \times V_m$) và khoảng cách liên hạt (d_{ip}).

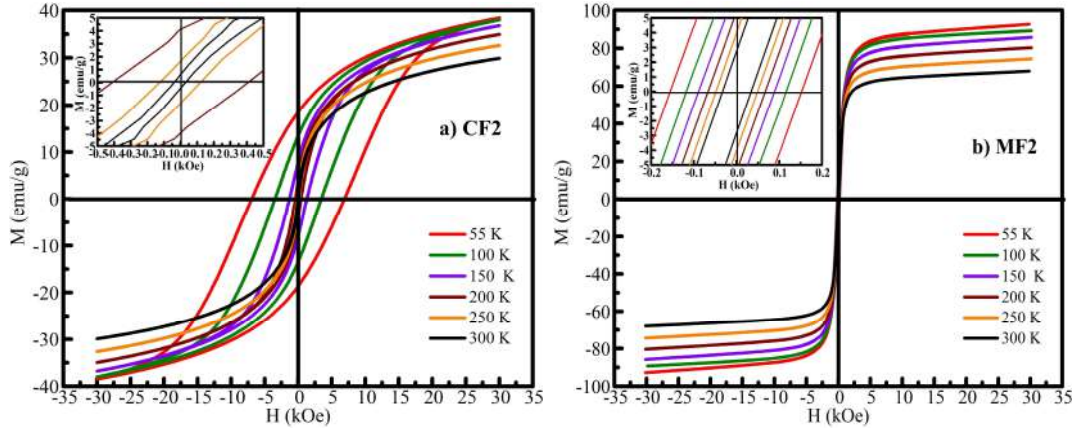
Đáng chú ý, mặc dù Fe0 có M_s thấp nhất, giá trị H_{dip} lại lớn hơn do kích thước từ tính hiệu dụng lớn, dẫn đến mô-men từ hạt tăng. Ngược lại, ở CF1 và MF1, sự tồn tại của spin bề mặt làm giảm V_m và μ , từ đó làm suy yếu tương tác lưỡng cực.

Như vậy, hành vi từ của hệ nano ferit được chi phối bởi sự cạnh tranh giữa dị hướng tinh thể, hiệu ứng bề mặt và tương tác giữa các hạt. Trong đó, sự khác biệt giữa kích thước hình học và kích thước từ tính phản ánh rõ vai trò của spin bề mặt và hiệu ứng tập thể trong việc điều chỉnh các đặc trưng từ của vật liệu.

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

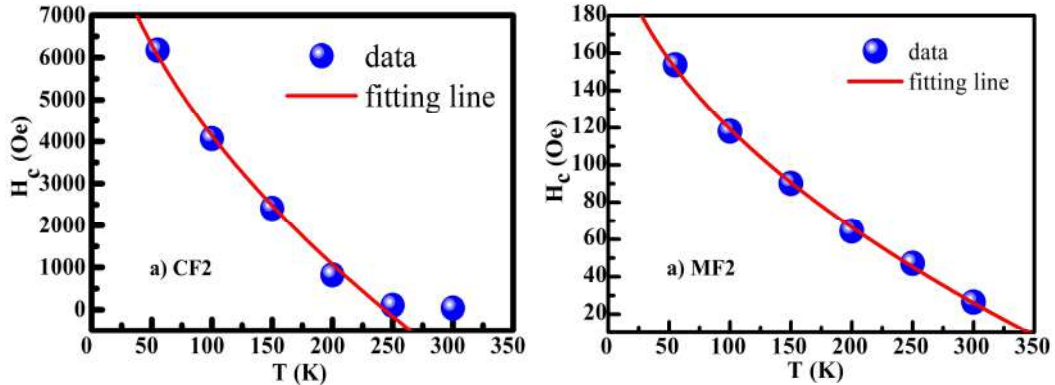
Hình 4.17 trình bày các đường cong từ hóa $M(H)$ của hai mẫu CF2 và MF2 trong khoảng nhiệt độ 55–300 K trong từ trường $-30 \text{ kOe} \leq H \leq 30 \text{ kOe}$. Một đặc điểm nổi bật là MF2 gần đạt trạng thái bão hòa ở từ trường cao, trong khi CF2 vẫn

chưa bão hòa hoàn toàn, phản ánh ảnh hưởng mạnh của rối loạn spin bề mặt trong hệ kích thước nhỏ (~ 7 nm).



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

Các thông số H_c và M_r (**Bảng 4.9**) giảm theo nhiệt độ, cho thấy vai trò của dao động nhiệt trong quá trình đảo chiều từ hóa. Sự phụ thuộc $H_c(T)$ được mô tả tốt bởi định luật Kneller (**công thức 1.17**) trong vùng $T < T_B$, với $T_B \approx 243$ K (CF2) và ≈ 395 K (MF2) (**Hình 4.18**). Đối với CF2, sai lệch ở nhiệt độ cao cho thấy sự đóng góp của tương tác lưỡng cực, làm tăng rào cản năng lượng đảo chiều [149].



Hình 4.18. Sự phụ thuộc nhiệt độ của H_c của các mẫu CF2 và MF2 (Hệ 2).

Đường màu đỏ là đường làm khớp theo định luật Kneller.

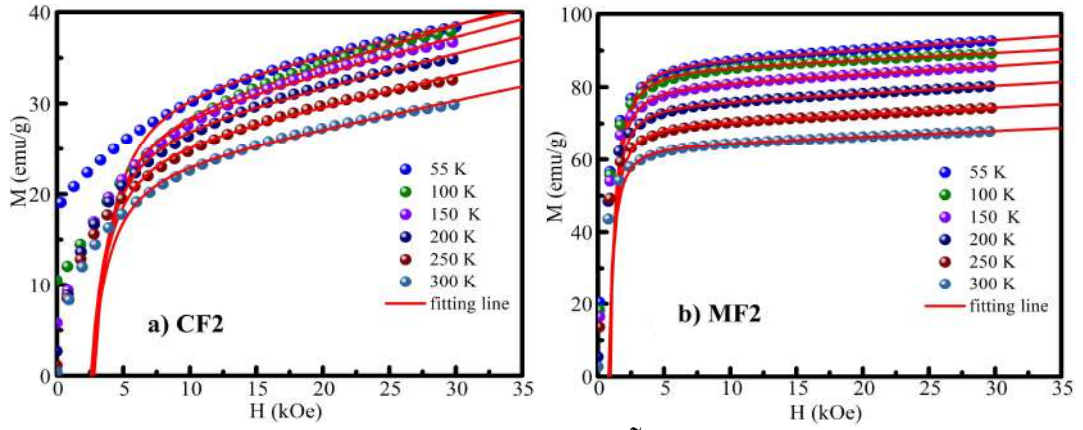
Độ từ hóa bão hòa M_s và hằng số dị hướng từ tinh thể K_1 được xác định thông qua định luật tiếp cận bão hòa (LAS) [149]:

$$M = M_s \left[1 - \frac{a}{H} - \frac{b}{H^2} \right] + \kappa H, \quad (4.6)$$

trong vùng từ trường cao ($H > 4$ kOe), số hạng a/H được bỏ qua. Khi đó, hệ số b liên quan đến dị hướng từ tinh thể thông qua:

$$b = \frac{8}{105} \times \frac{K_1^2}{\mu_0^2 M_s^2} \quad (4.7)$$

Các kết quả khớp (**Hình 4.19, Bảng 4.9**) cho thấy mặc dù K_1 tại 55 K của hai mẫu tương đương ($\sim 10^6$ erg/cm³), hành vi từ lại khác biệt rõ rệt. Cụ thể, CF2 có H_c



Hình 4.19. Các đường làm khớp của các mẫu CF2 và MF2 (Hệ 2) theo LAS.

và M_r lớn hơn đáng kể. Với kích thước ~ 7 nm, các hạt CF2 nằm trong vùng chuyển tiếp giữa trạng thái siêu thuận từ và đơn miền bền của CoFe_2O_4 [44], nơi dị hướng từ tinh thể lớn vẫn đủ để “ghim” các mô-men từ, Do đó, quá trình đảo chiều từ hóa vẫn đòi hỏi năng lượng đáng kể, dẫn đến H_c và M_r tương đối cao. Nói cách khác, CF2 thể hiện hành vi gần đơn miền với dị hướng mạnh, đặc trưng cho vật liệu từ cứng ở kích thước nano. Ngược lại, các hạt MF2 ($\sim 32,5$ nm) nằm trong vùng siêu thuận từ của MnFe_2O_4 (~ 43 nm) [44], nơi dao động nhiệt cho phép các mô-men từ dễ dàng tái định hướng, làm suy giảm mạnh H_c và M_r .

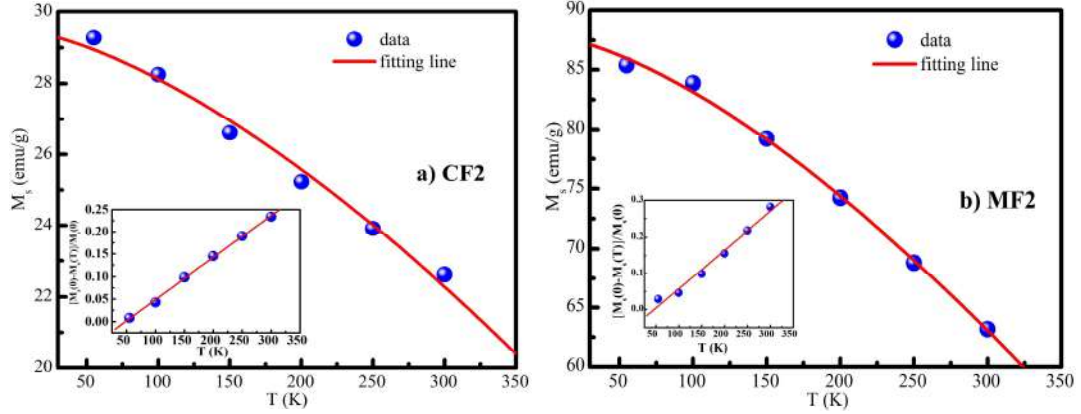
Bảng 4.9. Các tham số từ tính và giá trị b , κ thu được từ quá trình làm khớp theo phương trình $M = M_s \left[1 - \frac{b}{H^2} \right] + \kappa H$ tại các nhiệt độ khác nhau của CF2 và MF2 (Hệ 2).

Mẫu	Nhiệt độ (K)	M_s (emu/g)	$\kappa \times 10^3$ (emu/g Oe ⁻¹)	$b \times 10^6$ (Oe ²)	$K_1 \times 10^6$ (erg/cm ³)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)
CF2	55	29,28	0,35	7,88	1,58	18,42	6177,82
	100	28,25	0,38	7,73	1,51	12,85	4066,61
	150	26,61	0,39	7,39	1,39	8,02	2411,12
	200	25,23	0,39	7,22	1,30	5,05	822,24
	250	23,91	0,37	6,99	1,22	1,69	102,15
	300	22,62	0,31	7,19	1,17	0,62	37,19
MF2	55	85,39	0,25	0,78	1,41	11,79	156,12
	100	83,86	0,19	0,75	1,35	9,82	128,04
	150	79,21	0,22	0,71	1,25	7,06	88,91
	200	74,23	0,21	0,68	1,14	5,57	68,92
	250	68,82	0,19	0,64	1,03	3,98	51,93
	300	63,16	0,16	0,61	0,92	2,73	34,71

Sự khác biệt này bắt nguồn từ cả kích thước và bản chất cation: Co^{2+} tạo dị hướng lớn thông qua tương tác spin-quỹ đạo, trong khi Mn^{2+} ($L \approx 0$) có dị hướng yếu

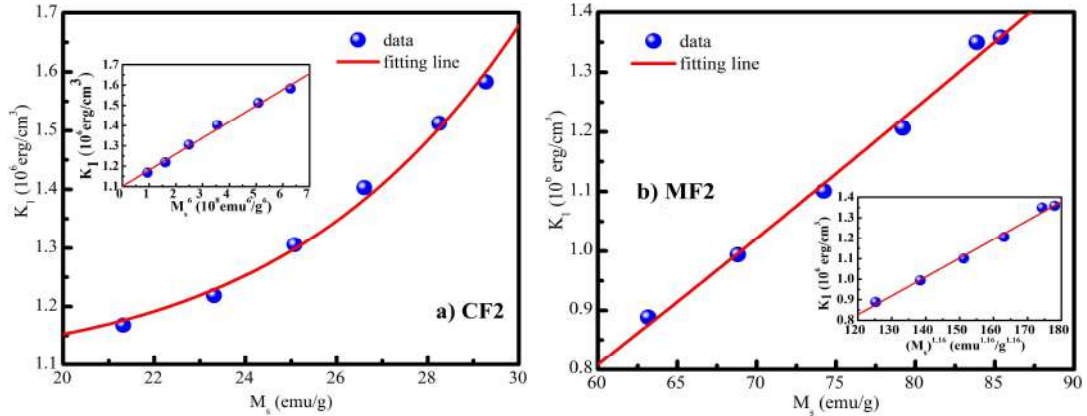
hơn. Đáng chú ý, giá trị K_1 của MF2 cao hơn đáng kể so với vật liệu khối [184], cho thấy sự tăng cường dị hướng hiệu dụng ở thang nano. Hiệu ứng này chủ yếu liên quan đến dị hướng bề mặt, rối loạn cation và tương tác lưỡng cực giữa các hạt, hơn là dị hướng tinh thể nội tại.

Độ từ hóa $M_s(T)$ (Hình 4.20) tăng khi nhiệt độ giảm và tuân theo định luật Bloch (biểu thức 1.28) [185].



Hình 4.20. Sự phụ thuộc nhiệt độ của từ độ bão hòa của các mẫu CF2 và MF2 (Hệ 2). Các đường màu đỏ là đường làm khớp của theo hàm Bloch.

Kết quả này xác nhận vai trò của kích thích lượng tử sóng spin (*magnon*) trong hệ nano. Các hằng số Bloch thu được phù hợp với các báo cáo trước [185], đồng thời phản ánh sự suy giảm từ độ nhanh hơn so với vật liệu khối.

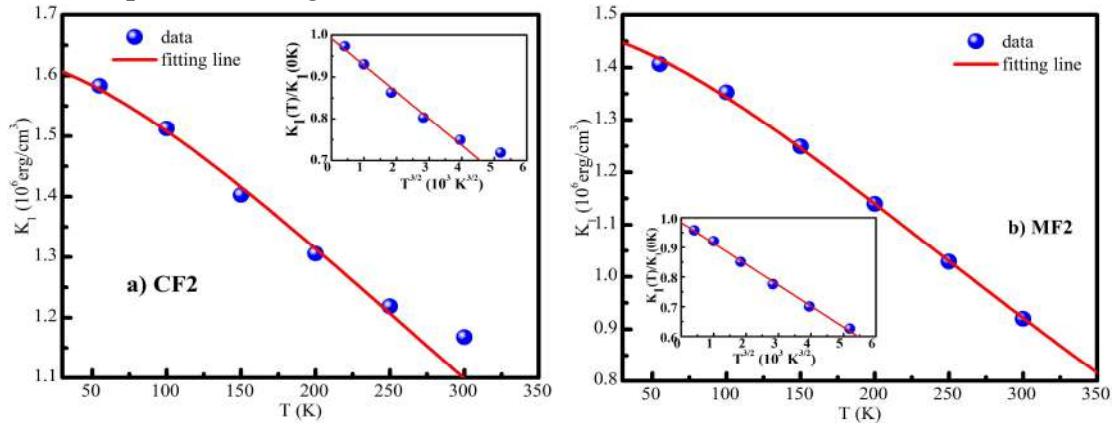


Hình 4.21. Sự phụ thuộc từ độ bão hòa của dị hướng từ bậc một của các mẫu CF2 và MF2 (Hệ 2). Các đường màu đỏ là đường làm khớp theo lý thuyết H. B. Callen và E. Callen.

Mối quan hệ giữa $K_1(T)$ và $M_s(T)$ (Hình 4.21) cho thấy CF2 tuân theo quy luật Callen–Callen (Biểu thức 1.26) với số mũ $q \approx 6$, đặc trưng cho dị hướng lập phương. Ngược lại, MF2 cho giá trị q thấp hơn đáng kể, phản ánh ảnh hưởng chi phối của dị hướng bề mặt và rối loạn cấu trúc, khiến hệ lệch khỏi mô hình dị hướng tinh thể thuần túy.

Sự phụ thuộc nhiệt độ của K_1 (Hình 4.22) không được mô tả bởi biểu thức thực nghiệm Brukhatov–Kirensky (T^2) (Biểu thức 1.27), mà bởi hàm tương tự như

Bloch (**Biểu thức 1.29**). Tuy nhiên với CF2, quan hệ $T^{3/2}$ chỉ phù hợp ở nhiệt độ $T \leq 250$ K, trong khi MF2 duy trì trên toàn dải nhiệt độ, cho thấy sự khác biệt trong cơ chế chi phối dị hướng từ.



Hình 4.22. Sự phụ thuộc nhiệt độ của hằng số dị hướng bậc một của các mẫu CF2 và MF2 (Hệ 2). Các đường màu đỏ là đường làm khớp theo công thức suy ra từ hàm Bloch.

Như vậy, mặc dù CF2 và MF2 có giá trị K_1 tương đương tại nhiệt độ thấp, hành vi từ của chúng được quyết định bởi sự cạnh tranh giữa dị hướng tinh thể, hiệu ứng bề mặt và kích thước hạt. CF2 thể hiện đặc trưng của hệ đơn miền với dị hướng mạnh và tính từ cứng, trong khi MF2 có xu hướng từ mềm hơn do suy giảm dị hướng hiệu dụng và tăng vai trò của dao động nhiệt.

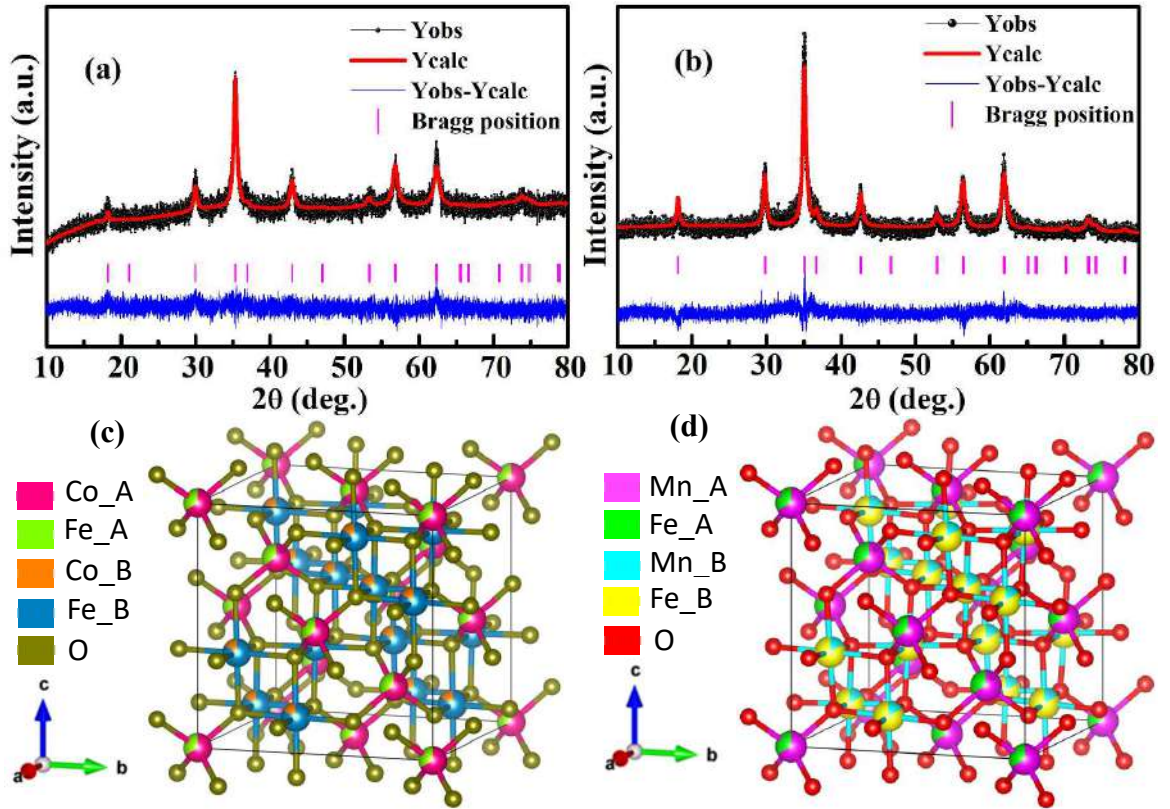
4.2. Cấu trúc tinh thể và tính chất vật lý của nano ferit spinel MFe_2O_4 ($M = Co, Mn$) tổng hợp xanh bằng phương pháp đồng kết tủa có hỗ trợ vi sóng

4.2.1. Cấu trúc, hình thái và kích thước hạt

Hình 4.23(a-b) trình bày giản đồ XRD và kết quả tinh chỉnh Rietveld của các mẫu CF3 và MF3 tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa có hỗ trợ vi sóng. Các đỉnh nhiễu xạ phù hợp tốt với dữ liệu chuẩn COD, xác nhận sự hình thành cấu trúc spinel lập phương đơn pha ($Fd\bar{3}m$). Không phát hiện pha thứ cấp trong giới hạn đo, cho thấy độ tinh khiết pha cao. Kết quả này phù hợp với các nghiên cứu trước, trong đó điều kiện vi sóng ổn định vẫn đảm bảo khả năng tái lập pha spinel [172,175].

Chất lượng tinh chỉnh được đánh giá thông qua χ^2 và R_{wp} , với sự phù hợp tốt giữa phổ thực nghiệm và lý thuyết (**Hình 4.23**). Cần lưu ý rằng giá trị χ^2 thấp không nhất thiết phản ánh hiện tượng quá khớp, mà có thể bắt nguồn từ chất lượng dữ liệu cao và nhiễu thấp. Các tham số mạng (**Bảng 4.10**) phù hợp với các báo cáo trước [82,177,186]. Đáng chú ý, hằng số mạng của MF3 lớn hơn CF3, phản ánh ảnh hưởng của bán kính ion Mn^{2+} lớn hơn so với Co^{2+} [79], dẫn đến sự giãn nở mạng tinh thể.

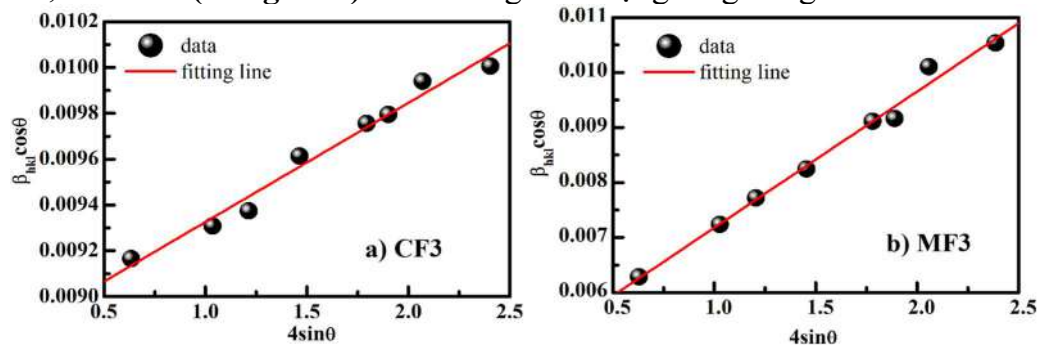
Phân bố cation được xác định từ tinh chỉnh Rietveld với các ràng buộc đối xứng $Fd\bar{3}m$. Kết quả cho thấy cả hai mẫu đều có cấu trúc spinel hỗn hợp cụ thể:



Hình 4.23. Giảm đồ XRD và tinh chỉnh Rietveld cho (a) CF3 và (b) MF3. (c–d) Hình ảnh ba chiều thể hiện cấu trúc tinh thể của CF3 và MF3, được xây dựng bằng cách sử dụng các thông số cấu trúc thu được từ phân tích Rietveld.

$(\text{Co}_{0,658}^{2+}\text{Fe}_{0,342}^{3+})[\text{Co}_{0,342}^{2+}\text{Fe}_{1,658}^{3+}]\text{O}_4$, $(\text{Mn}_{0,670}^{2+}\text{Fe}_{0,330}^{3+})[\text{Mn}_{0,330}^{2+}\text{Fe}_{1,670}^{3+}]\text{O}_4$ 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] và được sử dụng để xây dựng mô hình cấu trúc (**Hình 4.23c–d**).

Kích thước tinh thể và vi biến dạng được xác định bằng phương pháp W-H kết hợp UDM, như trình bày trong **Hình 4.24**. Kết quả cho thấy kích thước tinh thể trung bình khoảng 15,7 nm (CF3) và 29,5 nm (MF3), trong khi vi biến dạng tăng từ $0,52 \times 10^{-3}$ lên $2,48 \times 10^{-3}$ (**Bảng 4.10**). Xu hướng biến dạng tăng cùng kích thước là khác



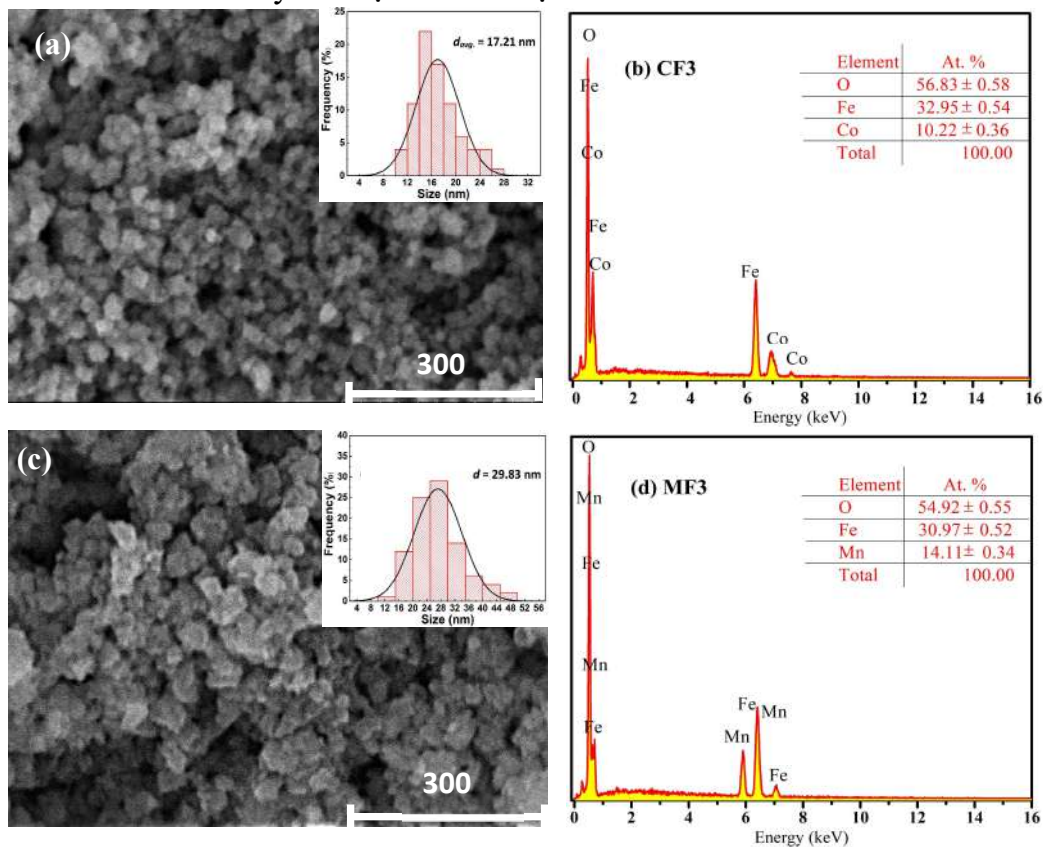
Hình 4.24. Đồ thị biểu diễn $\beta_L \cos \theta$ theo $4\epsilon \sin \theta$ cho (a) CF3 và (b) MF3 (Hệ 3). Đường màu đỏ là đường làm khớp theo **phương trình (4.3)**.

với quy luật thông thường, cho thấy vai trò chi phối của cấu trúc cục bộ. Cụ thể, bán kính ion lớn của Mn^{2+} gây giãn mạng và làm tăng sai lệch liên kết, trong khi rối loạn cation giữa các vị trí A–B góp phần tạo ra biến dạng vi mô không đồng nhất [40,180].

Bảng 4.10. Phân bố cation, các tham số cấu trúc, kích thước và hệ số từ tính chỉnh Rietveld cho các mẫu CF3 và MF3 (Hệ 3).

Mẫu	a_{exp} (Å)	V_{cell} (Å ³)	R_p (%)	R_{wp} (%)	χ^2	D (nm)	ε (10 ⁻³)	d (nm)
CF3	8,4224	597,45	5,94	7,54	0,035	15,7	0,52	17,2
MF3	8,4782	609,41	8,06	10,3	0,029	29,5	2,48	29,8

Ảnh FESEM (**Hình 4.25a,c**) cho thấy các hạt có hình dạng gần cầu với phân bố kích thước tương đối hẹp, mặc dù tồn tại kết tụ do tương tác bề mặt. Kích thước hạt trung bình tăng từ 17,21 nm (CF3) lên 29,83 nm (MF3), phù hợp với kết quả XRD. Sự khác biệt này phản ánh động học tăng trưởng tinh thể trong môi trường vi sóng, nơi gia nhiệt thể tích nhanh và đồng đều thúc đẩy khuếch tán và tái kết tinh. Ion Mn^{2+} với bán kính lớn hơn và liên kết yếu hơn trong mạng spinel thuận lợi cho sự phát triển tinh thể, dẫn đến kích thước hạt lớn hơn. Sự tương hợp giữa kích thước FESEM và XRD cho thấy các hạt có mức độ kết tinh cao.



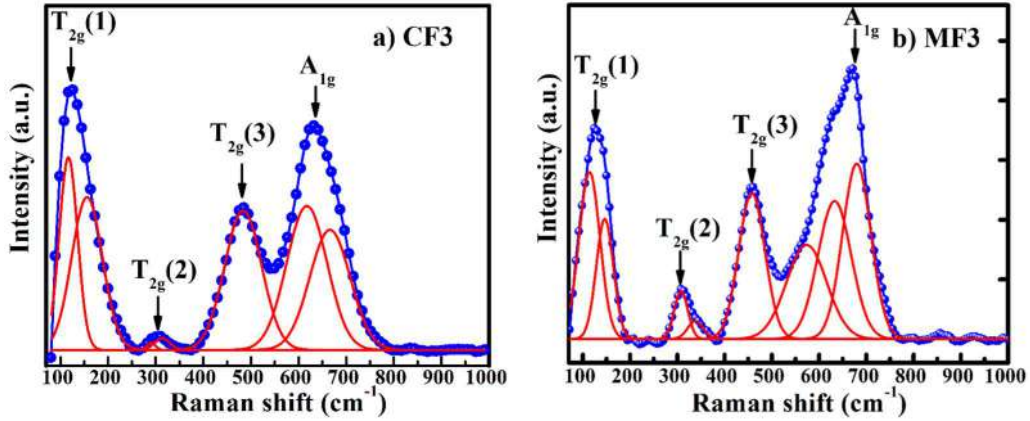
Hình 4.25. Ảnh FESEM và phổ EDX của (a,c) CF3, (b,d) MF3. Hình phụ phía trên của (a) và (c) chỉ phân bố kích thước hạt, hình phụ phía trên của (b) và (d) trình bày thành phần % các nguyên tố của hai mẫu.

Phân tích EDX (**Hình 4.25b,d**) cho thấy tỷ lệ nguyên tử gần với giá trị lý thuyết 3:4, xác nhận sự hình thành ferit đúng tỷ lệ lượng và không phát hiện tạp chất trong giới hạn đo.

4.2.2. Phổ tán xạ Raman

Để làm rõ cấu trúc cục bộ và xác nhận bản chất spinel hỗn hợp, phổ tán xạ Raman của các mẫu CF3 và MF3 được khảo sát trong dải 70–1000 cm^{-1} (**Hình 4.26**). Các mode dao động đặc trưng được gán theo các tài liệu tham khảo [77,187].

Mode A_{1g} , liên quan đến dao động kéo giãn đối xứng của liên kết M–O tại vị trí tứ diện, xuất hiện tại $\sim 633 \text{ cm}^{-1}$ (CF3) và $\sim 672 \text{ cm}^{-1}$ (MF3). Các mode T_{2g} được quan sát trong các vùng ~ 480 , ~ 304 và $\sim 125 \text{ cm}^{-1}$ (CF3) và ~ 459 , ~ 308 , $\sim 125 \text{ cm}^{-1}$ (MF3), tương ứng với các dao động uốn và dao động bất đối xứng của mạng tinh thể. Mode E_g không được quan sát rõ, có thể do sự mở rộng và chồng lấp phổ trong hệ nano.



Hình 4.26. Phổ tán xạ Raman của (a) CF3 và (b) MF3 (Hệ 3).

Các dải Raman đều có dạng bất đối xứng và mở rộng đáng kể, cho thấy sự tồn tại của nhiều môi trường dao động cục bộ. Kết quả tách đỉnh (**Bảng 4.11**) cho thấy sự xuất hiện của các cấu trúc dạng đôi, phản ánh sự phân bố cation không đồng nhất giữa các vị trí A và B, đặc trưng của cấu trúc spinel đảo ngược một phần, tương tự như các mẫu trong **Mục 4.1**.

Bảng 4.11. Các mode Raman của CF3 và MF3 (Hệ 3).

Mẫu	$T_{2g}(1)$ (cm^{-1})	$T_{2g}(1)$ (cm^{-1})	$T_{2g}(2)$ (cm^{-1})	$T_{2g}(2)$ (cm^{-1})	$T_{2g}(3)$ (cm^{-1})	$T_{2g}(3)$ (cm^{-1})	A_{1g} (cm^{-1})	A_{1g} (cm^{-1})
CF3	117,25	155,33	287,98	310,09	482,62	-	617,33	667,54
MF3	114,01	149,54	309,68	336,33	458,86	570,84	634,90	681,14

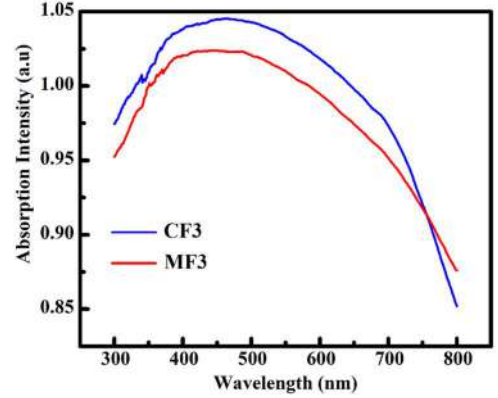
So với các mẫu tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa thông thường, các mode Raman trong hệ có hỗ trợ vi sóng có xu hướng dịch về số sóng thấp và mở rộng mạnh hơn. Hiện tượng này được quy cho sự gia tăng rối loạn cation và vi biến dạng mạng do gia nhiệt nhanh, kết hợp với hiệu ứng giam giữ phonon trong tinh thể nano [173,177]. Những yếu tố này làm suy giảm hằng số lực liên kết M–O, dẫn đến giảm

tần số dao động.

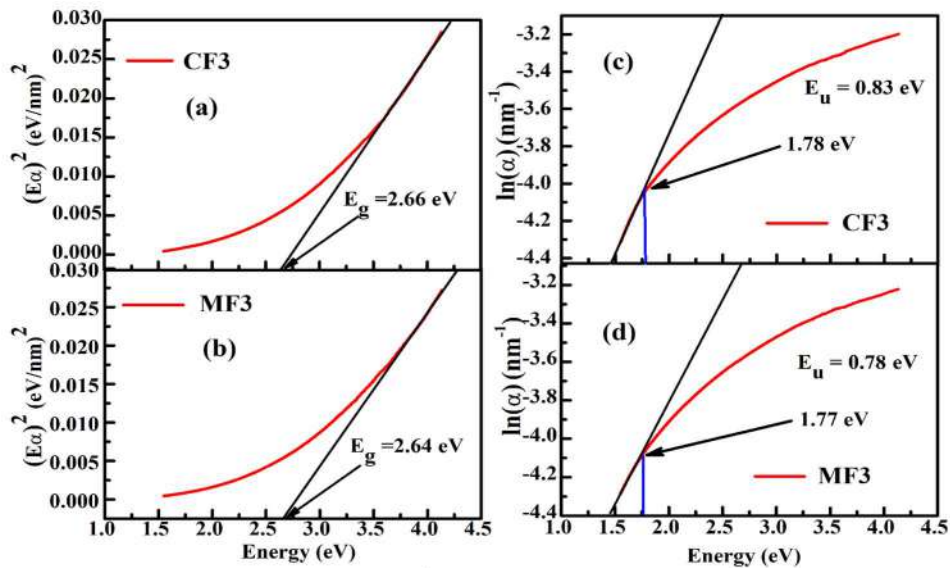
Như vậy, sự bất đối xứng và phân tách của các mode Raman phản ánh trực tiếp mức độ rối loạn cấu trúc và sự không đồng nhất trong môi trường phối trí, khẳng định vai trò của Raman như một đầu dò nhạy đối với phân bố cation và biến dạng cục bộ trong nano ferit.

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

Hình 4.27 trình bày phổ hấp thụ UV–Vis–NIR của các hạt nano CF3 và MF3 trong vùng 300–800 nm. Cả hai mẫu đều thể hiện dải hấp thụ rộng (350–600 nm) và đuôi hấp thụ kéo dài về phía bước sóng lớn, phản ánh sự tồn tại của các chuyển dời gián tiếp và các trạng thái cục bộ trong vùng cấm, tương tự hệ mẫu ở **Mục 4.1**. Từ đồ thị Tauc (**Hình 4.28a-b**), năng lượng vùng cấm quang học thu được là 2,66 eV (CF3) và 2,64 eV (MF3), gần tương đương với các mẫu tổng hợp truyền thống, cho thấy phương pháp vi sóng không làm thay đổi đáng kể bản chất vùng cấm của hệ spinel. Năng lượng Urbach (**Hình 4.28c-d**) lần lượt là 0,83 eV và 0,78 eV, cho thấy mức độ rối loạn quang học của MnFe₂O₄ thấp hơn. Tuy nhiên, sự không tương quan hoàn toàn với biến dạng mạng từ Williamson–Hall (tăng từ $0,52 \times 10^{-3}$ lên $2,48 \times 10^{-3}$) cho thấy E_u chủ yếu phản ánh các trạng thái cục bộ (khuyết tật, rối loạn cation) hơn là biến dạng trung bình của mạng tinh thể [53,184,188].

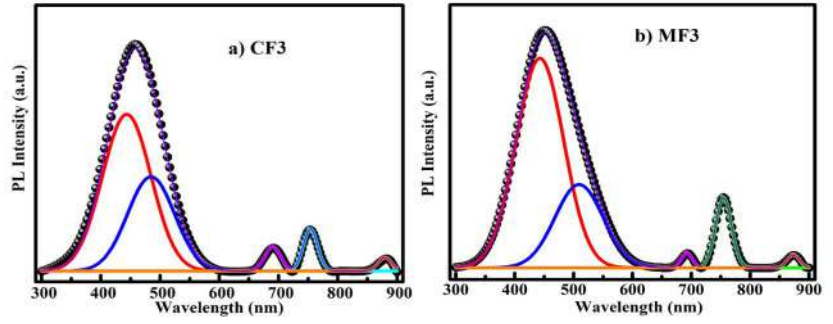


Hình 4.27. Phổ hấp thụ UV–Vis–NIR của CF3 và MF3 (Hệ 3).



Hình 4.28. (a-b) Sự phụ thuộc $(\alpha h\nu)^2$ theo năng lượng photon ($h\nu$) của CF3 và MF3 (Hệ 3). Đường màu đen là đường làm khớp theo lý thuyết Tauc. (c-d) Sự phụ thuộc $\ln(\alpha)$ theo ($h\nu$) để xác định năng lượng Urbach.

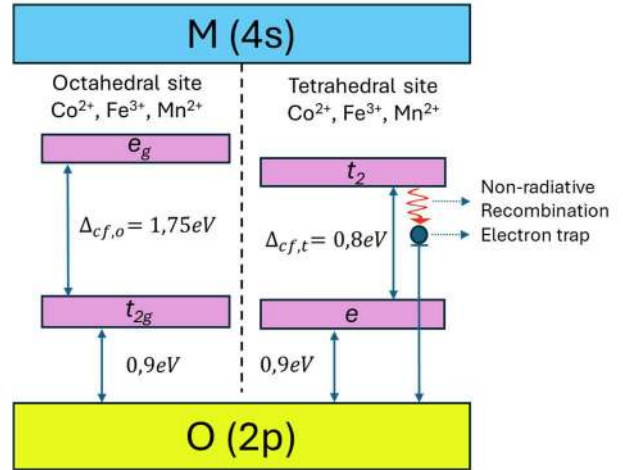
Phổ PL (**Hình 4.29**) xuất hiện các dải phát xạ tại ~ 458 nm, 692–758 nm và 871–882 nm. Dải xanh (~ 458 nm) liên quan đến chuyển dời gần biên hoặc qua trạng thái bẫy nông, trong khi các



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

dải đỏ và cận hồng ngoại có thể liên quan đến tái kết hợp qua các mức khuyết tật sâu. Điều này cho thấy cơ chế tái hợp điện tử–lỗ trống chịu chi phối mạnh bởi trạng thái khuyết tật.

Từ các kết quả UV–Vis–NIR, Urbach và PL, giản đồ các mức năng lượng bán thực nghiệm (**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.

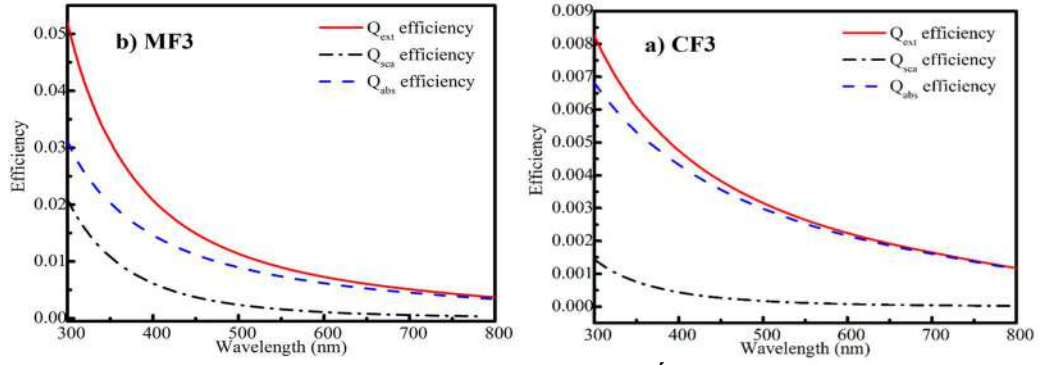


Hình 4.30. Giản đồ các mức năng lượng bán thực nghiệm của CF3 và MF3 (Hệ 3) được xây dựng từ phổ hấp thụ UV–Vis–NIR và PL.

Khả năng chuyển đổi quang–nhiệt được đánh giá thông qua lý thuyết Mie với các đại lượng hiệu suất hấp thụ (Q_{abs}), hiệu suất tán xạ (Q_{sca}) và hiệu suất tắt dần (Q_{ext}) được sử dụng để mô tả các quá trình tương tác ánh sáng–vật chất. Trong đó, (Q_{ext}) phản ánh tổng suy giảm của chùm sáng tới do cả hai cơ chế hấp thụ và tán xạ. Các đại lượng này được xác định theo các **phương trình (2.17)** và code “Mie-Plot” [179].

Kết quả tính toán (**Hình 4.31**) cho thấy mẫu CF3 có Q_{abs}/Q_{ext} cao hơn rõ rệt, đặc biệt ở vùng bước sóng dài, chứng tỏ cơ chế hấp thụ chiếm ưu thế. Ngược lại, MF3 có đóng góp tán xạ lớn hơn, làm giảm hiệu suất chuyển đổi quang–nhiệt.

Sự khác biệt này phù hợp với kích thước hạt và kết quả UV–Vis–NIR, trong đó các hạt nhỏ hơn (CF3) ưu tiên hấp thụ, còn các hạt lớn hơn (MF3) làm tăng tán xạ theo lý thuyết Mie.

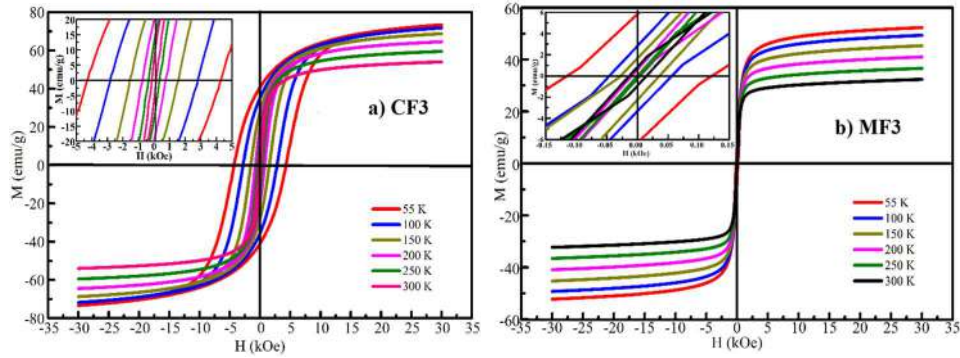


Hình 4.31. Sự phụ thuộc bước sóng của các hệ số Mie (Q_{ext} , Q_{abs} và Q_{sca}) cho CF3 và MF3 (Hệ 3).

Nhìn chung, sự kết hợp giữa hấp thụ, Urbach và PL cho thấy tính chất quang học của hệ nano ferit chịu chi phối bởi trạng thái khuyết tật và kích thước hạt, trong khi phân tích Mie làm rõ vai trò của các cơ chế hấp thụ–tán xạ trong chuyển đổi năng lượng. Kết quả này cũng phù hợp với phân tích cấu trúc ở **Mục 4.2.1**.

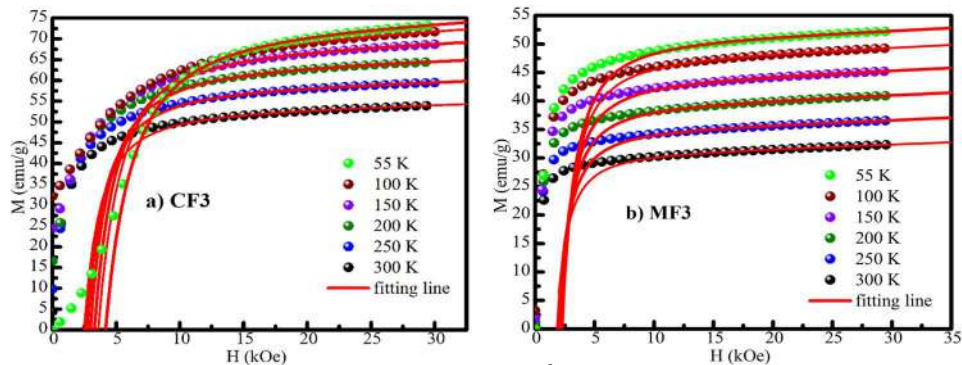
4.2.4. Các đặc trưng từ tính và mô hình siêu thuận từ tương tác

4.2.4.1. Các đặc trưng từ tính



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.

Hình 4.32 trình bày các đường cong từ trễ $M(H)$ của các hạt nano CF3 và MF3 ở các nhiệt độ khác nhau. Các giá trị M_r và H_c được trích xuất và liệt kê trong **Bảng 4.12**. M_s và K_1 được xác định từ phân tích LAS theo các **phương trình (4.5) và (4.6)**, với kết quả được trình bày trong **Hình 4.33** và **Bảng 4.12**.



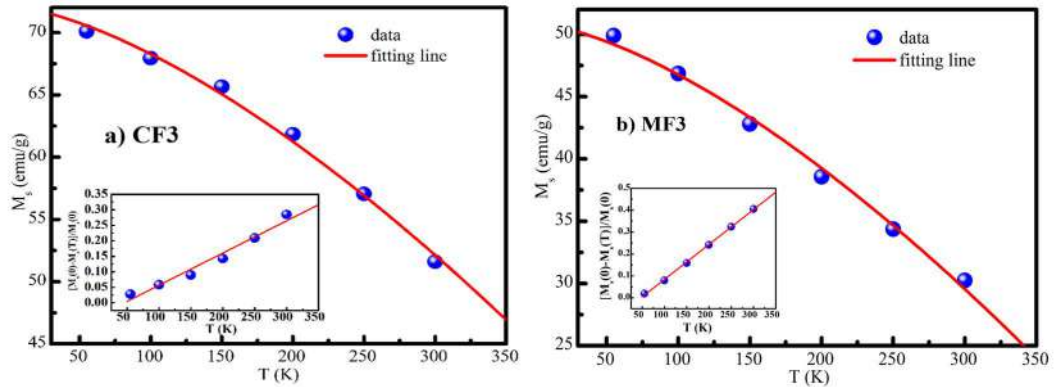
Hình 4.33. Các đường làm khớp từ hóa đẳng nhiệt của (a) CF3 và (b) MF3 (Hệ 3) theo LAS.

Bảng 4.12. Các giá trị đặc trưng từ tính được suy ra từ LAS ở các nhiệt độ khác nhau của CF3 và MF3 (Hệ 3).

Mẫu	Nhiệt độ (K)	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)	R_{sq}	$b \times 10^6$ (Oe ²)	$K_1 \times 10^6$ (erg/cm ³)
CF3	55	70,10	40,32	4333,43	0,58	17,42	5,53
	100	67,96	35,15	2809,84	0,52	12,92	4,62
	150	65,67	28,12	1972,03	0,43	10,79	4,08
	200	61,85	20,01	996,65	0,32	8,80	3,47
	250	57,05	12,5	522,20	0,22	7,27	2,91
	300	51,60	7,24	146,01	0,14	6,14	2,42
MF3	55	49,90	5,87	126,65	0,12	5,00	2,03
	100	46,86	2,73	51,95	0,06	4,79	1,87
	150	42,81	1,64	28,33	0,04	4,29	1,62
	200	38,57	0,636	11,84	0,02	3,92	1,39
	250	34,36	0,24	5,12	0,01	3,52	1,17
	300	30,25	0,85	15,10	0,03	3,18	0,98

Mặc dù cả hai mẫu đều có cấu trúc spinel hỗn hợp với mức độ nghịch đảo tương đương (**Bảng 4.12**), các tính chất từ lại khác biệt rõ rệt. Cụ thể, CF3 luôn có M_s cao hơn MF3, cho thấy mô-men từ tổng không chỉ phụ thuộc vào mô-men riêng của ion mà còn vào hiệu quả tương tác siêu trao đổi A–B. Trong CF3, sự hiện diện của Co^{2+} tại vị trí bát diện tăng cường tương tác A–B thông qua lai hóa orbital mạnh hơn, trong khi ở MF3, hiệu ứng lệch spin và rối loạn bề mặt làm suy giảm M_s [33].

Sự khác biệt rõ hơn thể hiện ở K_1 , với giá trị của CF3 luôn lớn hơn đáng kể so với MF3 (**Bảng 4.12**). Điều này phản ánh vai trò của tương tác spin–quỹ đạo mạnh của Co^{2+} , trong khi Mn^{2+} ($3d^5$) có mô-men quỹ đạo gần như bị triệt tiêu [184].



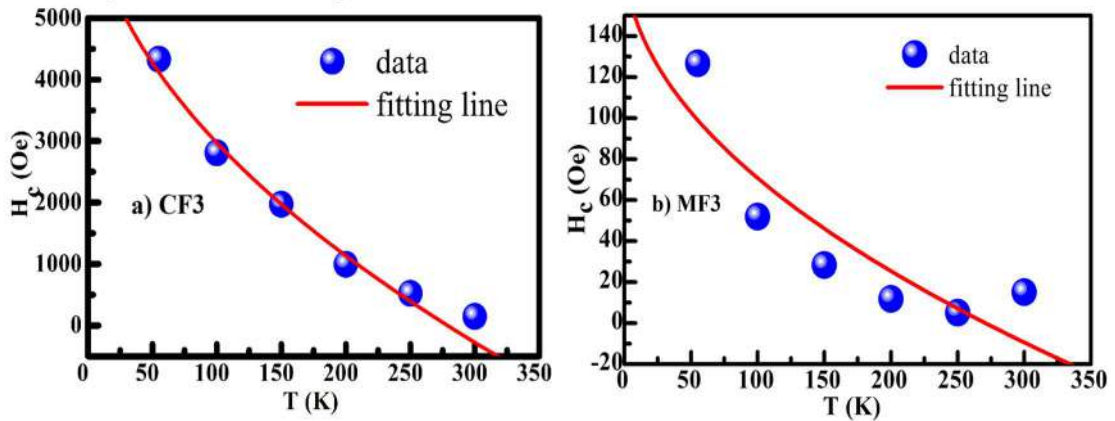
Hình 4.34. Từ độ bão hòa phụ thuộc nhiệt độ của các mẫu (a) CF3 và (b) MF3 (Hệ 3). Các đường màu đỏ thể hiện đường làm khớp theo hàm Bloch.

Sự phụ thuộc nhiệt độ của M_s (**Hình 4.34**) tuân theo định luật Bloch (**Biểu thức 1.28**), với các hằng số Bloch $A \approx 5,34 \times 10^{-5} K^{-3/2}$ (CF3) và $8,07 \times 10^{-5} K^{-3/2}$

(MF3) phù hợp với các ferit nano đã báo cáo [185]. Các giá trị $M_s(0)$ thấp hơn lý thuyết có thể được giải thích bởi mô hình Yafet–Kittel ba phân mạng và rối loạn spin bề mặt [33].

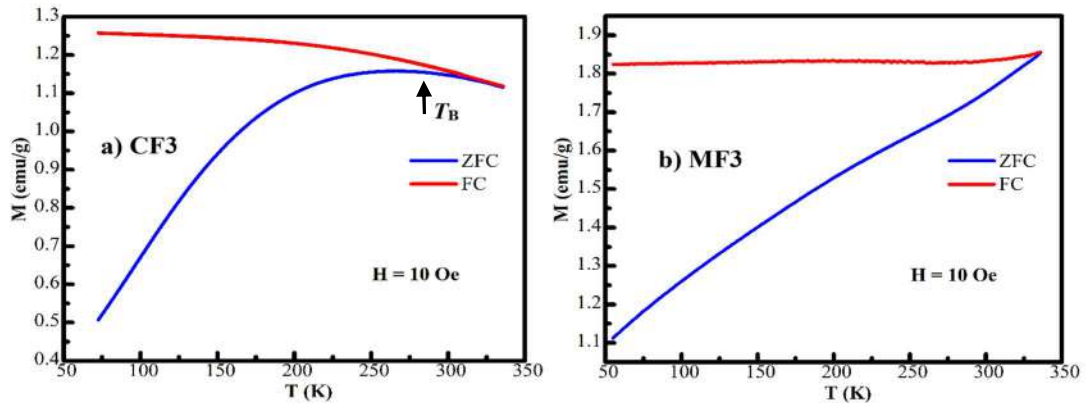
Tỷ số độ vuông $R_{sq} = M_r/M_s$ (Bảng 4.12) phản ánh mức độ tương tác và dị hướng. Đối với CF3, $R_{sq} \approx 0,6$ tại 55 K và giảm xuống $\sim 0,14$ tại 300 K, cho thấy vai trò của dị hướng từ tinh thể mạnh ở nhiệt độ thấp. Ngược lại, MF3 có $R_{sq} < 0,1$ trên toàn dải nhiệt độ, phản ánh sự chi phối của tương tác lưỡng cực và rối loạn spin bề mặt, khiến mô hình SW không còn phù hợp [62].

Hành vi $H_c(T)$ của CF3 (Hình 4.35) phù hợp với định luật Kneller [200], với các tham số $H_c(0) = 7542$ Oe và $T_B = 276$ K cho thấy đặc trưng của hệ đơn miền với tương tác yếu. Trong khi đó, MF3 lệch khỏi mô hình này, cho thấy vai trò đáng kể của tương tác liên hạt và phân bố kích thước.



Hình 4.35. Lực kháng từ phụ thuộc nhiệt độ và đường làm khớp theo định luật Kneller cho (a) CF3 và (b) MF3 (Hệ 3).

Các phép đo ZFC/FC (Hình 4.36) cho thấy CF3 có đỉnh ZFC rõ tại $T_B \approx 276$ K, đặc trưng của trạng thái siêu thuận từ hoặc SSG. Ngược lại, MF3 biểu hiện sự phân nhánh kéo dài giữa ZFC và FC, gợi ý trạng thái tương tác lưỡng cực mạnh giữa các hạt nano [53].



Hình 4.36. Từ độ phụ thuộc nhiệt độ của 2 mẫu (a) CF3 và (b) MF3 (Hệ 3) đo tại 10 Oe trong dải nhiệt độ 55–350 K ở các chế độ làm lạnh ZFC và FC.

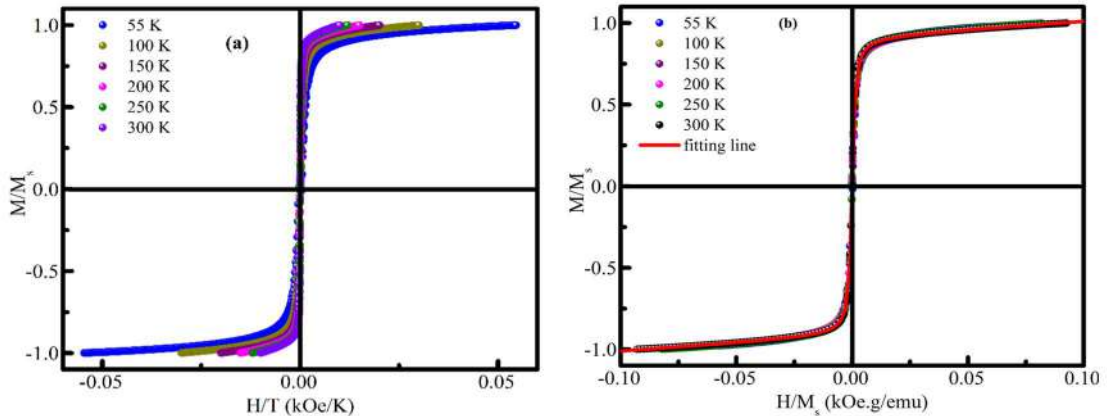
Nhìn chung, mặc dù có cấu trúc tương tự, hành vi từ của hai hệ được quyết định bởi sự cạnh tranh giữa dị hướng từ tinh thể, hiệu ứng bề mặt và tương tác lưỡng cực, dẫn đến trạng thái gần đơn miền đối với CF3 và trạng thái tương tác tập thể đối với MF3.

4.2.4.2. Siêu thuận từ tương tác trong mẫu MF3

Trong hệ siêu thuận từ lý tưởng gồm các hạt đơn miền, không tương tác, các đường cong từ hóa chuẩn hóa M/M_s theo H/T tại các nhiệt độ khác nhau sẽ chồng khít và tuân theo hàm Langevin cổ điển.

Tuy nhiên, như thể hiện trong **Hình 4.37(a)**, các đường cong của mẫu MF3 không chồng khít mà phân tán rõ rệt, cho thấy sự tồn tại của tương tác từ giữa các hạt, phù hợp với các kết quả về H_c thấp, R_{sq} nhỏ và hành vi giống trạng thái thủy tinh spin đã trình bày trước đó.

Khi chuẩn hóa lại dữ liệu theo dạng M/M_s theo H/M_s (**Biểu thức 1.25**), các đường cong tại các nhiệt độ khác nhau hội tụ về một đường duy nhất (**Hình 4.37b**), cho thấy hệ tuân theo hàm Langevin hiệu chỉnh. Điều này chứng tỏ đáp ứng từ của hệ được chi phối bởi thang năng lượng hiệu dụng $k_B(T + T^*)$, trong đó T^* , phản ánh tương tác lưỡng cực giữa các hạt.



Hình 4.37. Đường cong chuẩn hóa (M/M_s) đo tại 6 nhiệt độ khác nhau của MF3 biểu diễn theo (a) H/T và (b) H/M_s . Đường màu đỏ là đường làm khớp theo mô hình siêu thuận từ tương tác.

Từ phép làm khớp, giá trị $T^* \approx 120\text{K}$, tương ứng với năng lượng tương tác $\varepsilon_D = k_B T^* \approx 1,034 \times 10^{-2} \text{ eV}$, nằm trong cùng bậc độ lớn điển hình của các hệ ferit nano có tương tác trung bình [52]. Điều này cho thấy các hạt MF3 trong nghiên cứu này không hoàn toàn độc lập mà có sự ghép cặp từ yếu đến trung bình thông qua trường lưỡng cực. Tương tác này làm suy giảm khả năng định hướng độc lập của mômen từ, dẫn đến giảm mạnh M_r và H_c , đồng thời thúc đẩy trạng thái định hướng tập thể. Kết quả là hệ biểu hiện hành vi siêu thuận từ tương tác, thay vì siêu thuận từ lý tưởng, phù hợp với đặc trưng ZFC/FC đã quan sát.

Kết luận chương 4

Chương này đã làm rõ mối liên 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 ($M = Co, Fe, Mn$), qua đó cung cấp cơ sở vật lý cho việc lựa chọn vật liệu nền và phát triển các hệ vật liệu tổ hợp ở chương tiếp theo.

Đối với phương pháp đồng kết tủa, pH chủ yếu chi phối quá trình tạo mầm, trong khi nhiệt độ ảnh hưởng đến động học phát triển tinh thể. Bản chất cation M^{2+} , thông qua bán kính ion và năng lượng ổn định trường tinh thể, cùng với điều kiện tổng hợp chi phối kích thước tinh thể, vi biến dạng và sự phân bố cation. Phân tích cấu trúc kết hợp tinh chỉnh Rietveld cho phép làm rõ những khác biệt này và thiết lập cơ sở liên hệ giữa cấu trúc với các tính chất vật lý của vật liệu.

Về tính chất từ, sự phụ thuộc của M_s , H_c và K_1 và các tham số từ vào nhiệt độ, kích thước và vi cấu trúc được phân tích trên cơ sở các mô hình Bloch, Kneller và Callen–Callen. Mức độ tương tác lưỡng cực được đánh giá thông qua các đặc trưng siêu thuận từ có tương tác và trường tương tác. Kết quả cho thấy kích thước hạt, cấu trúc bề mặt và bản chất cation cùng chi phối trạng thái từ và khả năng đáp ứng dưới kích thích từ, là những yếu tố quan trọng đối với quá trình chuyển đổi từ–nhiệt.

Về tính chất quang, sự kết hợp giữa Raman, UV–Vis và PL cho phép làm rõ đặc trưng dao động mạng, trạng thái khuyết tật và các kênh chuyển dời điện tử. Các giản đồ mức năng lượng bán thực nghiệm được xây dựng từ dữ liệu thực nghiệm kết hợp với cơ sở lý thuyết và tài liệu tham khảo; đồng thời, các hệ số hấp thụ, tán xạ và tiêu tán được phân tích theo lý thuyết Mie để đánh giá khả năng tương tác quang của vật liệu.

Trên cơ sở tổng hợp các đặc trưng cấu trúc, từ và quang, $CoFe_2O_4$ và Fe_3O_4 được lựa chọn làm hai vật liệu nền cho các chiến lược tổ hợp tiếp theo, trong khi $MnFe_2O_4$ cung cấp hệ đối chứng để làm rõ ảnh hưởng của đặc trưng vật liệu nền. Kết quả Chương 4 vì vậy không chỉ xác lập các đặc trưng của ba hệ nano ferit mà còn tạo cơ sở khoa học trực tiếp cho việc lựa chọn thành phần và thiết kế các hệ MFe_2O_4 –Ag và $Fe_3O_4@TA-Fe^{3+}$, được khảo sát về khả năng chuyển đổi từ–nhiệt và quang–nhiệt trong Chương 5.

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

Trong Chương 4, mối liên hệ giữa cấu trúc, phân bố cation, tính chất từ và tính chất quang của các hệ nano MFe_2O_4 ($M = Co, Fe, Mn$) đã được làm rõ, qua đó cung cấp cơ sở lựa chọn vật liệu nền phù hợp cho mục tiêu tăng cường công suất tỏa nhiệt. Các đặc trưng hấp thụ và tán xạ quang theo lý thuyết Mie, cùng với các tham số từ và tương tác lưỡng cực, cho thấy $CoFe_2O_4$ và Fe_3O_4 là những nền vật liệu có tiềm năng để phát triển các hệ tổ hợp chuyển đổi năng lượng.

Trên cơ sở đó, Chương 5 tập trung thiết kế và đánh giá các hệ vật liệu tổ hợp nano từ-quang nhằm tăng cường công suất tỏa nhiệt, thông qua hai hướng tiếp cận đại diện cho hai bản chất giao diện khác nhau: (i) hệ plasmonic-ferit MFe_2O_4 -Ag, khai thác cộng hưởng plasmon và sự tương tác giữa pha kim loại-ferit; và (ii) hệ phối trí hữu cơ-vô cơ $Fe_3O_4@TA-Fe^{3+}$, khai thác các quá trình chuyển điện tích và hồi phục phi phát xạ tại giao diện. Việc nghiên cứu song song hai hệ cho phép so sánh vai trò của bản chất giao diện đối với các quá trình quang-nhiệt và từ-nhiệt, từ đó xác định các yếu tố chi phối và định hướng chiến lược thiết kế vật liệu có công suất tỏa nhiệt cao hơn cho các ứng dụng y sinh.

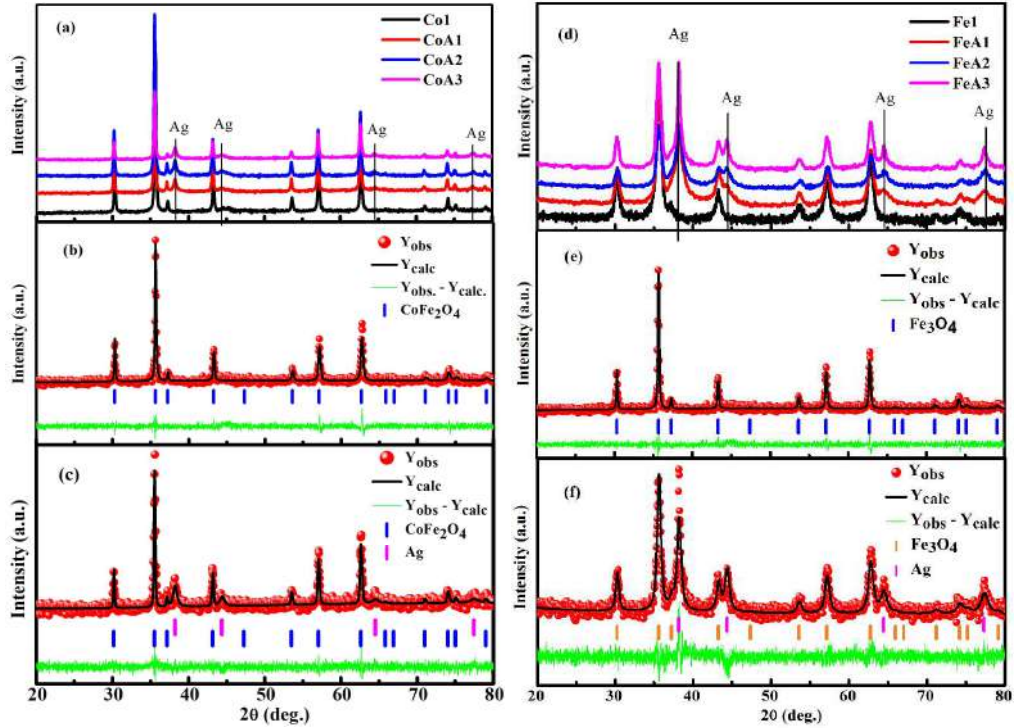
5.1. Hệ nano tổ hợp MFe_2O_4 -Ag ($M = Fe, Co$)

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

Giải 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. Hành vi tách pha này phản ánh sự không tương thích về bán kính ion và năng lượng mạng, dẫn đến cơ chế phát triển Ag bên cạnh ferit, phù hợp với các báo cáo trước [153,189].

Đáng chú ý, cường độ đỉnh Ag trong hệ Fe_3O_4 -Ag cao hơn đáng kể so với $CoFe_2O_4$ -Ag, cho thấy động học tạo mầm và phát triển phụ thuộc mạnh vào bản chất nền. Fe_3O_4 thúc đẩy sự hình thành các miền Ag lớn và kết tinh tốt, trong khi $CoFe_2O_4$ ổn định các hạt nhỏ và phân tán hơn, phản ánh vai trò của trạng thái điện tử bề mặt và hoạt tính oxy hóa-khử [190,191].

Kết quả tinh chỉnh Rietveld với mô hình hai pha cho độ phù hợp tốt (χ^2 nhỏ), xác nhận cấu trúc ferit được bảo toàn (**Bảng 5.1**). Kích thước tinh thể được tính theo phương trình Scherrer cho thấy $CoFe_2O_4$ (~40–45 nm) lớn hơn Fe_3O_4 (~20 nm), phản ánh sự khác biệt trong động học tạo mầm-phát triển: $CoFe_2O_4$ (từ cứng) ưu tiên phát triển tinh thể, trong khi Fe_3O_4 (hóa trị hỗn hợp) ưu tiên tạo mầm nhanh [192].



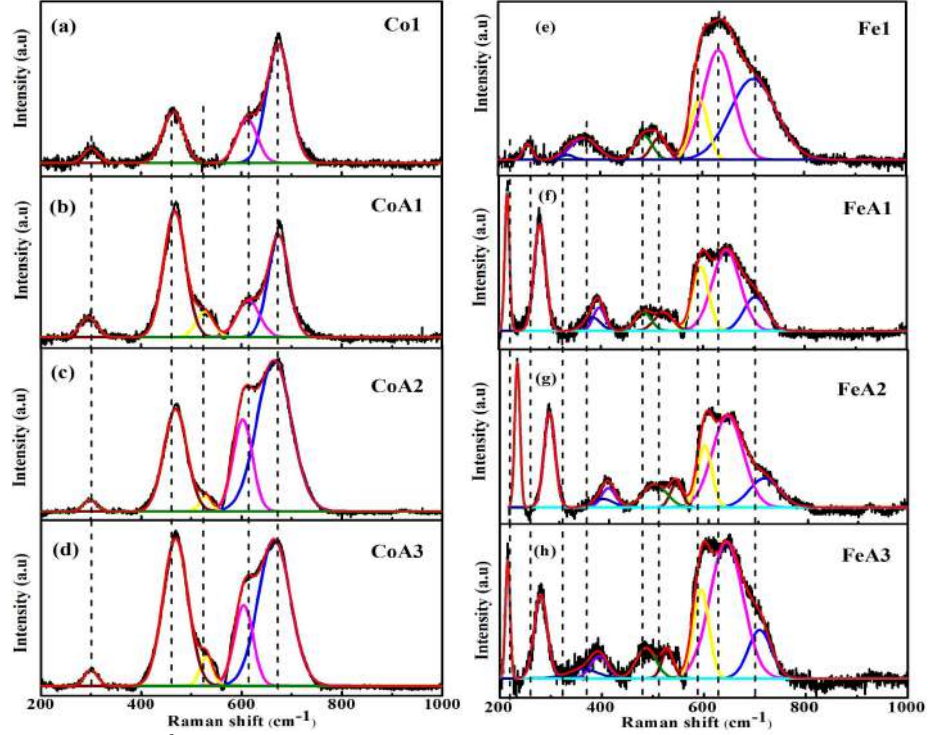
Hình 5.1. (a,d) Giải đồ XRD của các mẫu MFe_2O_4 và MFe_2O_4-Ag ($M = Co, Fe$); (b,e) tinh chỉnh Rietveld của MFe_2O_4 ; (c,f) tinh chỉnh Rietveld của MFe_2O_4-Ag với hàm lượng Ag cao nhất.

Bảng 5.1. Các thông số cấu trúc từ tinh chỉnh Rietveld và kích thước tinh thể ước tính từ XRD của các mẫu MFe_2O_4 và MFe_2O_4-Ag ($M = Co, Fe$). Kích thước tinh thể của pha ferit và Ag được tính theo phương trình Scherrer từ đỉnh nhiễu xạ mạnh nhất của mỗi pha.

Mẫu	a_{exp} (Å)	V (Å ³)	R_p (%)	R_{wp} (%)	χ^2	$D_{MFe_2O_4}$ (nm)	D_{Ag} (nm)
Co1	8,4049	593,75	4,76	6,06	0,023	42,6	-
CoA1	8,3989	592,48	6,56	8,50	0,028	45,7	19,8
CoA2	8,4004	592,79	5,46	6,88	0,023	45,6	19,0
CoA3	8,4004	592,80	7,44	9,48	0,024	44,9	18,4
Fe1	8,4030	593,35	4,63	5,87	0,022	13,0	-
FeA1	8,3602	584,32	7,35	9,27	0,023	12,9	7,1
FeA2	8,3935	591,34	8,61	10,90	0,021	12,7	9,5
FeA3	8,3871	589,99	7,96	10,12	0,024	13,4	18,1

Xu hướng này tiếp tục chi phối sự hình thành Ag: trong $CoFe_2O_4-Ag$, kích thước Ag gần như không đổi (~ 19 nm), trong khi Fe_3O_4-Ag cho thấy sự phát triển mạnh ($\sim 7 \rightarrow 18$ nm). Điều này chỉ ra rằng tính chất từ cứng/từ mềm của ferit đóng vai trò chủ động trong việc điều khiển sự hình thành pha plasmonic, thay vì chỉ là nền thụ động.

Hình 5.2 trình bày phổ tán xạ Raman của các hệ $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Ag}$ và $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ để làm rõ sự khác biệt về tương tác vùng tiếp giáp. Mặc dù cùng chứa pha Ag có khả năng gây tăng cường plasmon, hai hệ thể hiện đáp ứng Raman khác biệt rõ rệt, phản ánh sự khác nhau về cấu trúc mạng và đặc tính điện tử.



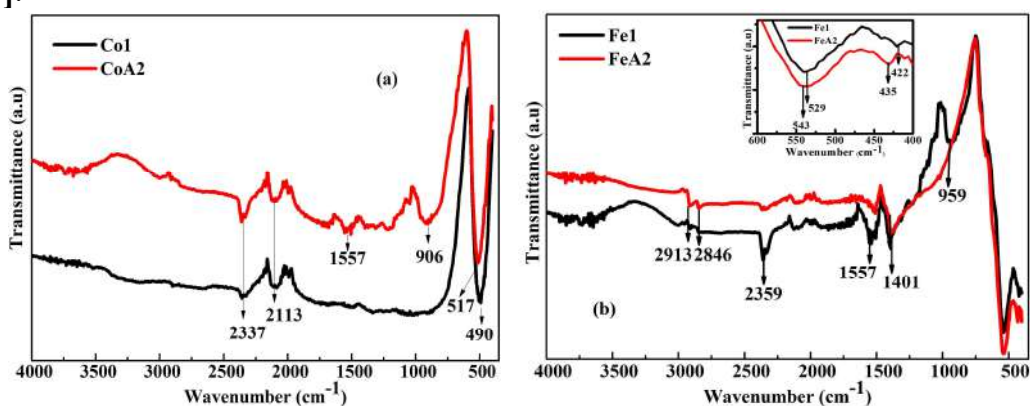
Hình 5.2. Phổ tán xạ Raman của (a–d) $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Ag}$ và (e–h) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$.

Đối với hệ $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Ag}$, phổ tán xạ Raman chủ yếu gồm các mode đặc trưng của spinel đảo, với các mode A_{1g} tại $\sim 672 \text{ cm}^{-1}$, 2 mode T_{2g} tại $\sim 611, \sim 467 \text{ cm}^{-1}$ và mode E_g tại $\sim 299 \text{ cm}^{-1}$ [193]. Khi đưa Ag vào, cường độ các mode tăng rõ rệt nhưng hầu như không có sự dịch chuyển tần số. Điều này phù hợp với kết quả XRD, cho thấy khung tinh thể được bảo toàn, trong khi hiệu ứng plasmon chủ yếu đóng vai trò tăng cường trường điện từ cục bộ mà không làm thay đổi đáng kể động học mạng. Hiện tượng này tương tự các hệ ferit từ cứng, nơi tương tác điện từ với pha kim loại yếu và năng lượng phonon gần như không bị ảnh hưởng [194]. Định yếu bổ sung tại $\sim 525 \text{ cm}^{-1}$ có thể được quy cho phonon được kích hoạt do phá vỡ đối xứng cục bộ tại vùng tiếp giáp.

Ngược lại, hệ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ thể hiện phổ tán xạ Raman phong phú hơn với nhiều mode tại $\sim 704, 632, 594, 513, 490, 371, 336$ và 261 cm^{-1} , phản ánh mức độ rối loạn mạng và tương tác electron–phonon mạnh liên quan đến trạng thái $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ [195]. Khi tăng hàm lượng Ag, các mode đồng thời dịch chuyển về phía số sóng lớn hơn và tăng cường cường độ, kèm theo sự xuất hiện mode mới tại $\sim 219 \text{ cm}^{-1}$. Sự kết hợp giữa dịch chuyển tần số và kích hoạt mode cho thấy sự ghép cặp plasmon–phonon mạnh và chuyển dịch điện tích tại vùng tiếp giáp. Các dịch chuyển xanh tương tự đã

được ghi nhận trong các hệ oxit–kim loại có hoạt tính điện tử cao, nơi sự tái phân bố điện tích làm thay đổi hằng số lực và “cứng hóa” dao động mạng [195,196]. So với các báo cáo này, hệ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ trong nghiên cứu hiện tại thể hiện mức độ biến đổi phổ rõ rệt hơn, cho thấy tương tác vùng tiếp giáp mạnh hơn.

Như vậy, phổ tán xạ Raman cho thấy hai cơ chế chi phối khác nhau: tăng cường trường điện từ cục bộ (*enhanced local electromagnetic field*) trong $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Ag}$ và tương tác plasmon–mạng mạnh trong $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$. Đồng thời, việc không xuất hiện các đỉnh trên 750 cm^{-1} xác nhận không có pha oxit sắt thứ cấp, phù hợp với kết quả XRD [196].



Hình 5.3. Phổ FTIR của hệ $\text{MFe}_2\text{O}_4\text{-Ag}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}$): (a) Co1 và CoA2 (1:1), (b) Fe1 và FeA2, kèm phần phóng đại vùng $400\text{--}600\text{ cm}^{-1}$.

Kết quả FTIR (**Hình 5.3**) củng cố nhận định này. Đối với CoFe_3O_4 , dao động hóa trị kim loại–O tại vị trí bát diện xuất hiện tại $\sim 490\text{ cm}^{-1}$ [29]. Khi tổ hợp với Ag, đỉnh này dịch chuyển lên $\sim 517\text{ cm}^{-1}$, cho thấy sự biến đổi cục bộ của môi trường liên kết. Mức dịch chuyển nhỏ này phù hợp với nhận định từ Raman và XRD rằng biến dạng mạng chủ yếu giới hạn tại vùng tiếp giáp [153]. Các đỉnh tại ~ 2113 và 2337 cm^{-1} xuất hiện ở cả hai mẫu là do hấp phụ CO_2 hoặc các mode tổ hợp và không liên quan trực tiếp đến tương tác ferit–Ag [194,197].

Ngoài ra, trong hệ $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Ag}$ xuất hiện thêm các đỉnh tại ~ 906 và $\sim 1557\text{ cm}^{-1}$, không có trong mẫu ban đầu, nhiều khả năng liên quan đến các cấu tử bề mặt hoặc phối tử hấp phụ. Các đặc trưng này cho thấy sự biến đổi hóa học tại bề mặt do sự hiện diện của Ag, tuy nhiên cần các thí nghiệm đối chứng để xác định chính xác bản chất của chúng.

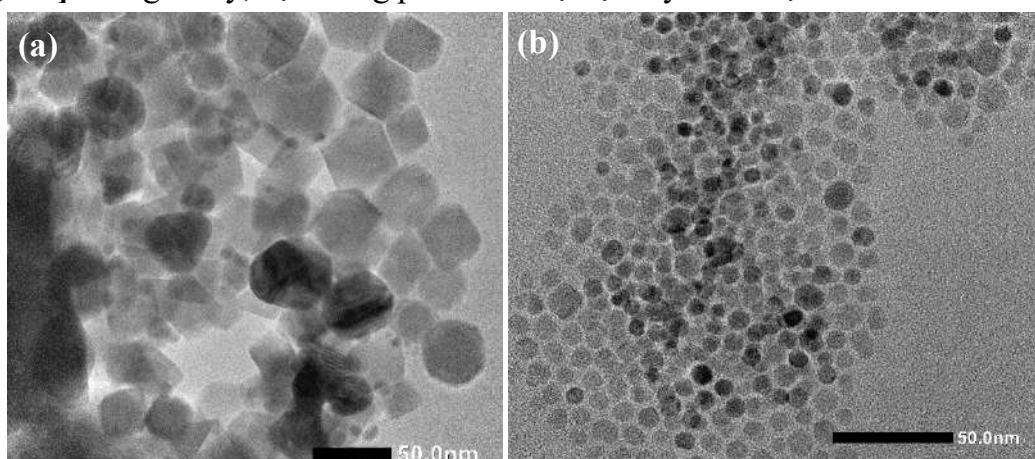
Trong khi đó, Fe_3O_4 ban đầu thể hiện hai đỉnh đặc trưng tại ~ 422 và $\sim 529\text{ cm}^{-1}$ tương ứng với dao động hóa trị của B–O và A–O [29]. Sau khi tổ hợp với Ag, cả hai đỉnh đều dịch chuyển đến vị trí tương ứng ~ 435 và $\sim 543\text{ cm}^{-1}$, phản ánh sự “cứng hóa” (*stiffening hoặc lattice hardening*) đồng thời của cả hai phân mạng cho thấy độ bền liên kết hóa học của các phân mạng nội tại tăng lên dưới tác động của tương tác bề mặt với Ag. Điều này khiến cho các nguyên tử cần một mức năng lượng cao hơn

(số sóng lớn hơn) để thực hiện cùng một dao động hóa trị ban đầu. Hiện tượng dịch xanh (*blueshift*) đồng thời ở cả các đỉnh đặc trưng của các mẫu chỉ ra rằng Ag không chỉ tác động cục bộ lên bề mặt tiếp giáp mà trường ứng suất/điện tích của nó đã xuyên thấm và ảnh hưởng đến cả hai vị trí cấu trúc (A và B) của các hạt nano CoFe_2O_4 và Fe_3O_4 . Kết quả này nhất quán với phổ tán xạ Raman và cho thấy tương tác vùng tiếp giáp mang tính toàn cục hơn so với hệ $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Ag}$. Các dịch chuyển đồng thời ở cả hai vị trí cũng đã được ghi nhận trong các hệ Fe_3O_4 lai có chuyển dịch điện tích mạnh [194]. Đồng thời, sự biến mất của các đỉnh ~ 959 và $\sim 1557\text{ cm}^{-1}$ cùng với sự xuất hiện của các mode C–H (~ 2845 và $\sim 2912\text{ cm}^{-1}$) [197] cho thấy sự tái cấu trúc lớp bề mặt trong quá trình hình thành Ag.

Tổng hợp 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. 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.

Phù hợp với các kết quả trên, các quan sát hiển vi cung cấp bằng chứng trực tiếp về hình thái và phân bố pha trong không gian thực. Ảnh FESEM (**Hình P3.1-Phụ lục 3**) cho thấy các mẫu của hệ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ (Fe1, FeA2) gồm các hạt gần cầu, phản ánh sự phát triển đẳng hướng do độ dị hướng từ tính thể thấp [198]. Ngược lại, hệ $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Ag}$ (Co1, CoA2) thể hiện các hạt đa diện với mặt tinh thể rõ rệt, đặc trưng cho sự phát triển dị hướng liên quan đến tương tác spin–quỹ đạo mạnh của Co^{2+} .

Sự khác biệt hình thái này bắt nguồn từ cơ chế tạo mầm và phát triển tinh thể: CoFe_2O_4 ưu tiên phát triển hạt do rào cản tạo mầm cao, trong khi Fe_3O_4 ưu tiên quá trình tạo mầm nhanh nhờ sự hiện diện của trạng thái hóa trị hỗn hợp $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ [198,199]. Đáng chú ý, đặc trưng phát triển nội tại này vẫn được bảo toàn sau khi đưa



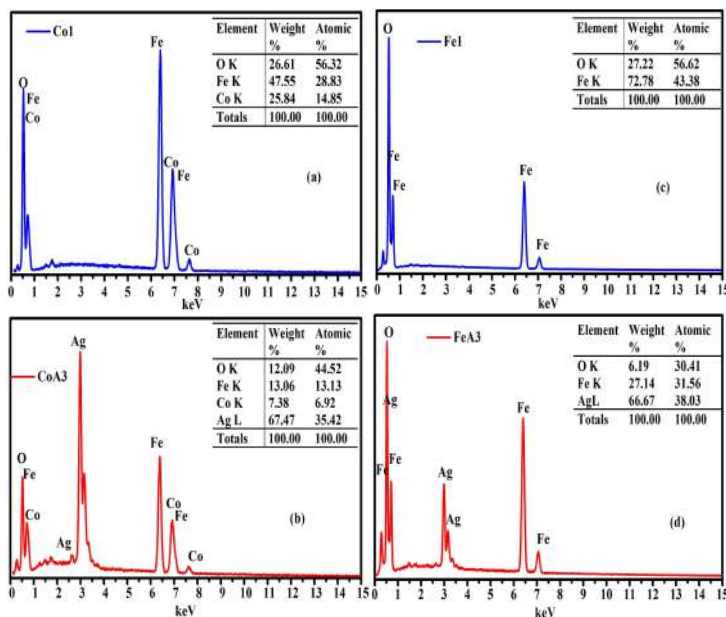
Hình 5.4. Ảnh TEM của (a) $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Ag}$ (CoA2) và (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ (FeA2).

Ag vào, cho thấy pha kim loại không làm thay đổi cơ chế kết tinh của ferit nền mà chủ yếu hình thành thông qua tạo mầm dị thể trên bề mặt.

Kết quả TEM (**Hình 5.4**) củng cố nhận định này: mẫu CoA2 gồm các hạt đa diện có xu hướng kết tụ, trong khi FeA2 gồm các hạt gần cầu phân tán hơn. Sự biến thiên tương phản cục bộ cho thấy sự đồng tồn tại của hai pha ferit và Ag; tuy nhiên, do hạn chế về độ phân giải vân mạng, việc nhận diện pha được xác nhận thêm bởi XRD, Raman và EDX, qua đó khẳng định cấu trúc hai pha thay vì lõi–vỏ.

Phân tích EDX (**Hình 5.5**) với nhiều vùng đo đại diện cho thấy sự hiện diện đồng thời của các nguyên tố đặc trưng. Sai lệch tỷ lệ nguyên tố chủ yếu xuất phát từ tính nhạy bề mặt của EDX, trong đó các vùng giàu Ag có thể làm giảm biểu kiến tín hiệu của ferit [200]. Điều này phản ánh sự làm giàu Ag tại bề mặt, phù hợp với các kết quả cấu trúc và quang phổ đã trình bày.

Các kết quả FESEM, TEM và EDX cho thấy cấu trúc nội tại của ferit được bảo



Hình 5.5. Phổ EDX và thành phần nguyên tố của các mẫu (a) Co1, (b) CoA3, (c) Fe1 và (d) FeA3. Tỷ lệ % khối lượng và % nguyên tử là giá trị trung bình từ ba vùng khác nhau trên mỗi mẫu.

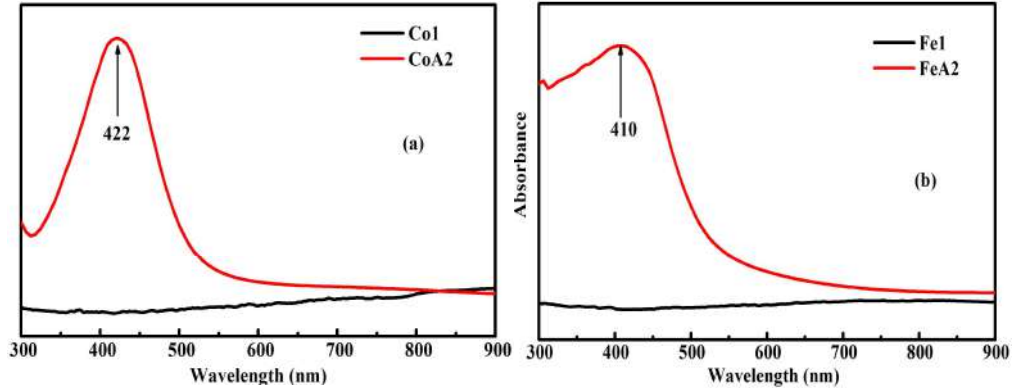
toàn, trong khi Ag phân bố chủ yếu trên bề mặt. Sự phân tách không gian này có ý nghĩa then chốt: lõi ferit chi phối tính chất từ và dị hướng, trong khi Ag đóng vai trò trung tâm plasmon và hình thành vùng tiếp giáp. Nhờ đó, hai cơ chế từ và quang có thể được điều khiển tương đối độc lập, tạo nền tảng 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

Dựa trên cấu trúc hai pha và đặc trưng vùng tiếp giáp đã xác lập ở **Mục 5.1.1**, cùng với kết quả trước đó trên hệ $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-Ag}$ [153], thành phần khối lượng ferit/Ag = 1:1 được lựa chọn do cho hiệu suất SAR tối ưu. Trong phần này, các mẫu đại diện CoA2 và FeA2 được phân tích nhằm làm rõ vai trò của ferit trong việc điều biến đáp ứng plasmon và tính chất từ thông qua tương tác vùng tiếp giáp.

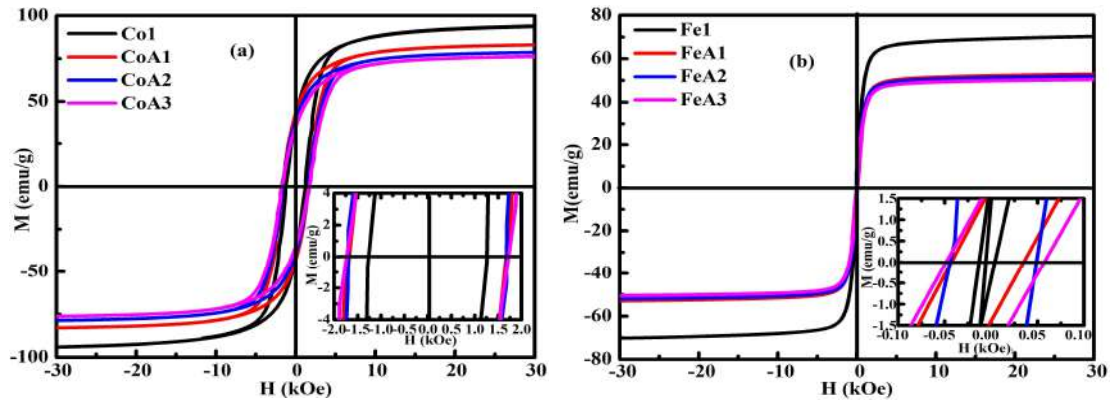
Phổ UV–Vis–NIR (**Hình 5.6**) cho thấy các mẫu ferit ban đầu không xuất hiện dải hấp thụ trong vùng 300–900 nm, trong khi các mẫu tổ hợp thể hiện các đỉnh đặc trưng tại ~422 nm (CoA2) và ~410 nm (FeA2), tương ứng với LSPR của Ag [153].

Sự xuất hiện của các đỉnh này xác nhận Ag tồn tại ở trạng thái kim loại và có hoạt tính plasmon.



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.

Đáng chú ý, sự dịch chuyển vị trí LSPR giữa hai hệ phản ánh vai trò của môi trường điện môi và cấu trúc điện tử tại vùng tiếp giáp. Cụ thể, đỉnh LSPR của $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ dịch nhẹ về phía bước sóng ngắn hơn so với $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Ag}$, cho thấy đáp ứng plasmon chịu ảnh hưởng khác biệt từ ma trận ferit. Xu hướng này phù hợp với các hệ kim loại–oxit, trong đó vị trí cộng hưởng phụ thuộc vào kích thước hạt và chiết suất hiệu dụng của môi trường [201]. Như vậy, plasmon không chỉ là thuộc tính của pha Ag mà còn bị điều khiển bởi môi trường điện tử xung quanh, cung cấp một cơ chế điều biến hấp thụ quang thông qua thiết kế vùng tiếp giáp.



Hình 5.7. Đường cong từ hóa $M(H)$ của các hệ (a) $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Ag}$ và (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ đo ở nhiệt độ phòng. Hình phụ (góc dưới bên phải) phóng đại vùng từ trường thấp, chỉ rõ sự thay đổi lực kháng từ (H_c) khi có Ag.

Đáp ứng từ được khảo sát thông qua các đường cong $M(H)$ tại nhiệt độ phòng (**Hình 5.7**). Hai hệ $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Ag}$ và $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ thể hiện hành vi khác biệt rõ rệt khi có mặt Ag, phản ánh cơ chế tương tác vùng tiếp giáp khác nhau.

Đối với $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Ag}$, mẫu Co1 có $M_s \approx 93,6$ emu/g, tiệm cận giá trị của mẫu khối [180], cho thấy độ kết tinh cao và trật tự feri-từ được bảo toàn. Khi tổ hợp với Ag, M_s giảm ($93,6 \rightarrow 76,2$ emu/g) do pha loãng từ và rối loạn spin bề mặt, trong khi

H_c tăng đáng kể ($1260 \rightarrow 1715$ Oe). Sự gia tăng này cho thấy dị hướng từ hiệu dụng bị chi phối bởi các hiệu ứng vùng tiếp giáp, bao gồm ứng suất và các tâm ghim liên quan đến khuyết tật, cản trở quá trình đảo từ. Cơ chế tăng H_c do ghim này phù hợp với các hệ ferit–kim loại đã báo cáo [202], cho thấy ngay cả pha kim loại phi từ cũng có thể tăng dị hướng khi kết hợp với nền từ cứng.

Ngược lại, hệ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ thể hiện sự giảm M_s ($70,3 \rightarrow 50,4$ emu/g) và chỉ tăng nhẹ H_c ($8,3 \rightarrow 53,6$ Oe). Trong các hệ từ mềm, H_c thường giảm khi có pha kim loại do suy yếu tương tác lưỡng cực; tuy nhiên, trong trường hợp này, các hạt Fe_3O_4 vốn phân tán tốt nên hiệu ứng “ngăn cách từ” không chi phối. Thay vào đó, Ag tạo ra ứng suất và mất trật tự spin bề mặt, làm tăng đóng góp của dị hướng từ–đàn hồi, dẫn đến sự gia tăng nhẹ H_c [203].

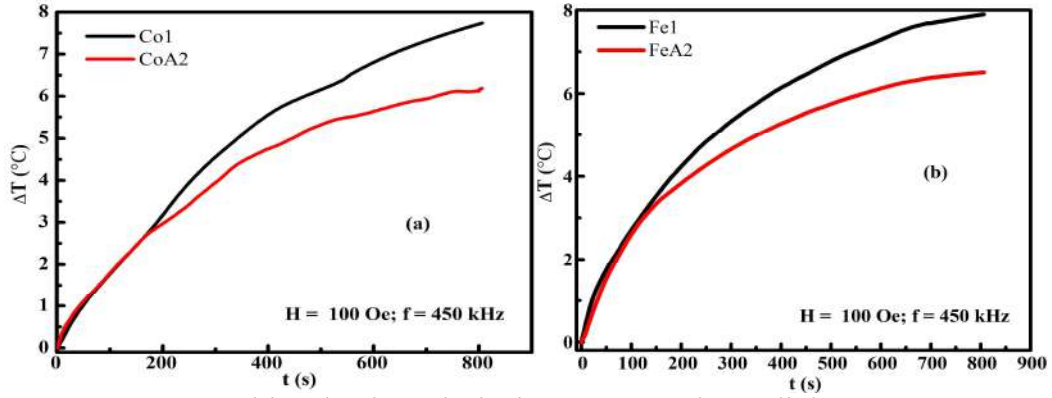
Ngoài ra, sự bất đối xứng nhẹ của vòng trễ ($H_{c-} \neq H_{c+}$) được quan sát trong các mẫu $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$, nhưng chưa đủ bằng chứng để kết luận sự xuất hiện của tương tác hiệu dịch (*exchange bias*). Đặc trưng này có thể xuất phát từ tính không đồng nhất pha từ và sự tồn tại của lớp spin mất trật tự tại vùng tiếp giáp [204].

Như vậy, hai hệ thể hiện hai cơ chế tương tác vùng tiếp giáp khác biệt: trong $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Ag}$, hiệu ứng ghim và dị hướng nội tại chi phối đáp ứng từ; trong khi đó, ở $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$, tương tác vùng tiếp giáp điều chỉnh cân bằng giữa tương tác lưỡng cực và dị hướng từ–đàn hồi. Mặc dù Ag đều làm giảm M_s và tăng H_c ở cả hai hệ, mức độ đáp ứng khác nhau rõ rệt, cho thấy bản chất của nền ferit và đặc trưng giao diện ferit–Ag cùng chi phối sự biến đổi tính chất từ của hệ tổ hợp. Trong điều kiện chưa có các phép đo chuyên sâu để tách riêng từng đóng góp, các xu hướng quan sát được có thể là kết quả tổng hợp của hiệu ứng pha loãng, tương tác liên hạt và đặc trưng giao diện.

Tổng hợp các kết quả quang học và từ tính cho thấy ma trận ferit đóng vai trò chủ động trong việc điều biến cả đáp ứng plasmon và dị hướng từ thông qua tương tác giao diện. Sự khác biệt này là cơ sở trực tiếp dẫn đến các cơ chế chuyển đổi năng lượng khác nhau trong các quá trình quang-nhiệt và từ-nhiệt sẽ được phân tích ở các phần tiếp theo.

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 chuyển đổi từ–nhiệt của các hạt nano từ dưới từ trường xoay chiều được chi phối bởi hai tham số cơ bản: (i) tỷ số giữa biên độ từ trường áp dụng và lực kháng từ (H/H_c) và (ii) động học hồi phục của mô-men từ, đặc trưng bởi tham số $\omega\tau_{\text{eff}}$ (với $\omega = 2\pi f$). Hai đại lượng này tạo thành một khung thống nhất để phân tích hành vi sinh nhiệt của các hệ $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Ag}$ và $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$.



Hình 5.8. Sự tăng nhiệt độ theo thời gian của các dung dịch Co1, CoA2, Fe1 và FeA2 dưới tác dụng của từ trường xoay chiều ($H = 100$ Oe, $f = 450$ kHz).

Xác định $\left(\frac{dT}{dt}\right)_{t \rightarrow 0}$ của các mẫu sử dụng trong luận án dưới tác động của trường kích thích được xác định từ các đường cong gia nhiệt theo mô hình Box–Lucas. Chi tiết so sánh các phương pháp làm khớp khác nhau và lý do lựa chọn mô hình Box–Lucas được trình bày trong **Phụ lục 4**. **Hình 5.8** trình bày các đường cong tăng nhiệt của các mẫu Co1, CoA2, Fe1 và FeA2 dưới từ trường xoay chiều ($H = 100$ Oe, $f = 450$ kHz). Các mẫu trên nền Fe_3O_4 , đặc biệt là FeA2, thể hiện tốc độ gia nhiệt và độ tăng nhiệt cao hơn không đáng kể so với hệ CoFe_2O_4 . Tốc độ gia nhiệt ban đầu được xác định theo mô hình Box–Lucas (**Hình P5.1-Phụ lục 5**), từ đó tính toán giá trị SAR (**Bảng P5.1-Phụ lục 5**), cho thấy sự khác biệt đáng kể về hiệu suất sinh nhiệt giữa hai hệ.

Về cơ chế, năng lượng tiêu tán dưới từ trường xoay chiều tỷ lệ với diện tích vòng từ trễ động, phụ thuộc mạnh vào tỷ số H/H_c . Trong giới hạn $H \ll H_c$, quá trình đảo từ không hoàn toàn, dẫn đến tổn hao năng lượng nhỏ; trong khi $H \geq H_c$, mô-men từ có thể đảo chiều hiệu quả hơn, làm tăng đáng kể công suất sinh nhiệt [103,105,205]. Đồng thời, ở miền tần số cao, hiệu quả sinh nhiệt còn phụ thuộc vào điều kiện động học $\omega\tau_{\text{eff}} \approx 1$, tương ứng với trạng thái tối ưu của hồi phục Néel [103]. Các giá trị τ_N (**Bảng P5.2-Phụ lục 5**), được ước tính từ $K_{\text{eff}} = M_s H_c / 0,64$, cho phép định vị trạng thái động học của từng hệ.

Đối với hệ $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Ag}$, kích thước hạt lớn (~ 40 nm) và dị hướng từ cao dẫn đến rào năng lượng dị hướng lớn ($K_{\text{eff}}V$) và thời gian hồi phục dài. Trong điều kiện khảo sát, hệ đồng thời thỏa mãn $H \ll H_c$ và $\omega\tau_{\text{eff}} \gg 1$, tức là nằm trong miền “đóng băng động học”, nơi mô-men từ không thể đáp ứng theo từ trường xoay chiều. Hệ quả là thành phần cảm từ ngược pha (χ'') suy giảm mạnh, diện tích vòng trễ động nhỏ và hiệu suất sinh nhiệt thấp, phù hợp với giá trị SAR thực nghiệm.

Ngược lại, hệ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ với kích thước nhỏ hơn (~ 13 nm) và dị hướng thấp hơn có thời gian hồi phục Néel ngắn ($\sim 10^{-9}$ s), dẫn đến trạng thái $\omega\tau_{\text{eff}} \ll 1$. Trong

miền này, mô-men từ có thể đáp ứng động theo từ trường, đồng thời điều kiện $H \geq H_c$ cho phép đảo từ hiệu quả. Sự kết hợp giữa động học thuận lợi và điều kiện trường phù hợp dẫn đến diện tích vòng trễ động lớn hơn và do đó giá trị SAR cao hơn rõ rệt [206].

Đối với các hệ phân tán lỏng, hồi phục Brown có thể đóng góp, nhưng trong khoảng kích thước khảo sát, τ_B thường lớn hơn τ_N , cho thấy cơ chế Néel chiếm ưu thế. Ở hệ $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Ag}$, cả hai cơ chế đều bị hạn chế do rào dị hướng cao. Tương tác lưỡng cực giữa các hạt có thể ảnh hưởng đến động học hồi phục, nhưng trong các hệ phân tán ổn định, các tham số nội tại (K_{eff} , kích thước hạt) vẫn đóng vai trò chi phối [200].

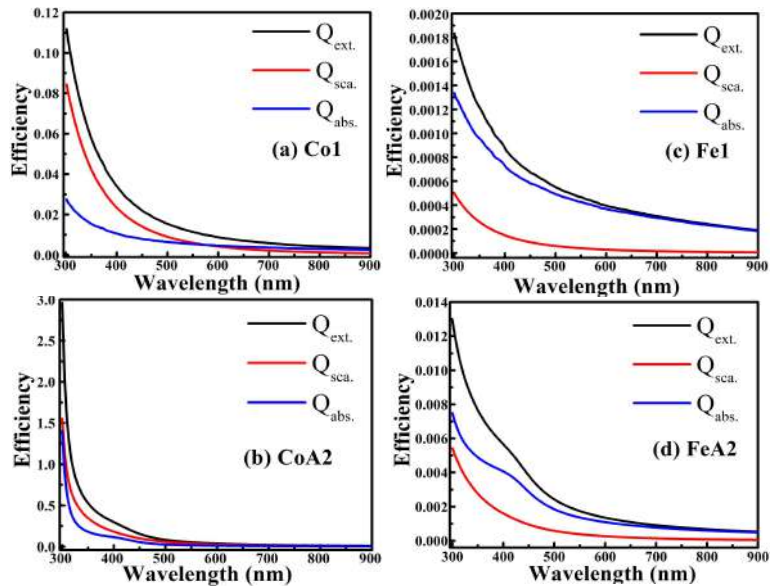
Như vậy hành vi sinh nhiệt của hai hệ có thể được mô tả nhất quán trong không gian tham số $(H/H_c, \omega\tau_{\text{eff}})$: hệ $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Ag}$ nằm trong miền bất lợi ($H \ll H_c, \omega\tau_{\text{eff}} \gg 1$), trong khi hệ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ tiệm cận miền tối ưu hơn ($H \geq H_c, \omega\tau_{\text{eff}} \ll 1$). Kết quả này cho thấy hiệu suất từ-nhiệt không chỉ phụ thuộc vào độ dị hướng từ mà còn vào sự tương thích giữa động học hồi phục và điều kiện kích thích.

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

Hiệu ứng chuyển đổi quang-nhiệt trong các hệ nano kim loại-oxit được chi phối bởi sự tương tác giữa hấp thụ plasmon, kích thước hạt và cấu trúc điện tử của vật liệu nền. Trong phần này, các yếu tố này được phân tích trong một khung thống nhất nhằm làm rõ cơ chế sinh nhiệt quang của các hệ $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Ag}$ và $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$.

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

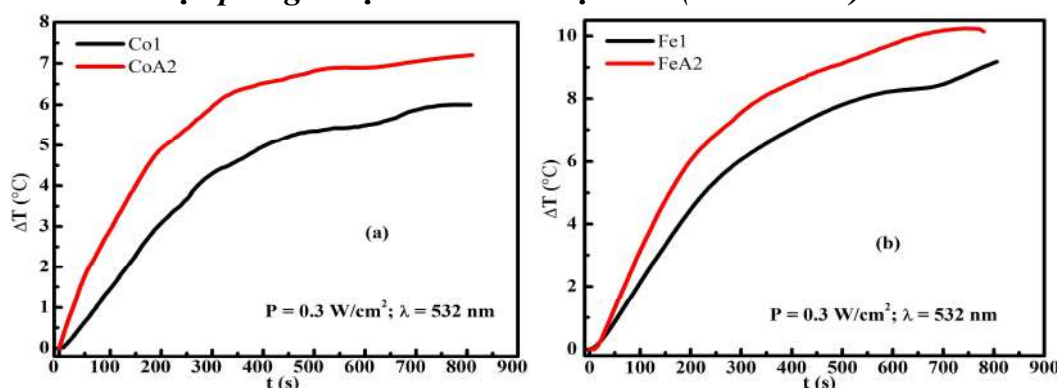
Các hiệu suất quang học (Q_{abs} , Q_{sca} , Q_{ext}) được tính theo lý thuyết Mie từ các phương trình (2.16–2.17) (Hình 5.9) bằng phần mềm Mie-Plot [179], sử dụng kích thước thực nghiệm và hằng số quang học tra cứu. Mặc dù giả thiết hạt cầu chỉ xấp xỉ đối với CoFe_2O_4 , cách tiếp cận này vẫn cho phép làm rõ xu hướng chi phối bởi kích thước.



Hình 5.9. Sự phụ thuộc bước sóng của các hệ số hiệu suất Q_{ext} , Q_{sca} , Q_{abs} theo lý thuyết Mie cho (a) Co1, (b) CoA2, (c) Fe1 và (d) FeA2 trong vùng 300–900 nm.

Đối với các mẫu ferit ban đầu, đáp ứng quang học bị chi phối bởi kích thước: Co1 (~42,6 nm) có đóng góp tán xạ đáng kể, trong khi Fe1 (~13 nm) nằm trong miền Rayleigh với hấp thụ chi phối nhưng hiệu suất tổng nhỏ. Khi đưa Ag vào, hiệu suất tắt dần tăng rõ rệt nhưng theo hai cơ chế khác nhau. Ở CoFe₂O₄-Ag, Q_{ext} tăng mạnh, phản ánh tăng cường plasmon. Ngược lại, ở Fe₃O₄-Ag, các hệ số vẫn thấp do giới hạn kích thước nhỏ, làm suy yếu tương tác ánh sáng–vật chất. Tại 532 nm, tất cả các mẫu đều trong miền hấp thụ chi phối, nhưng mức độ tăng cường plasmon và cân bằng hấp thụ–tán xạ khác nhau rõ rệt, cho thấy hiệu ứng quang-nhiệt không chỉ phụ thuộc vào sự hiện diện của plasmon mà còn bị điều biến mạnh bởi kích thước hạt.

5.1.4.2. Gia nhiệt quang-nhiệt dưới chiếu xạ laser ($\lambda = 532$ nm)



Hình 5.10. Đường cong gia nhiệt của các dung dịch Co1, CoA2, Fe1 và FeA2 (1,0 mg/mL) dưới ánh sáng chiếu xạ có bước sóng 532 nm và mật độ công suất 0,3 W/cm².

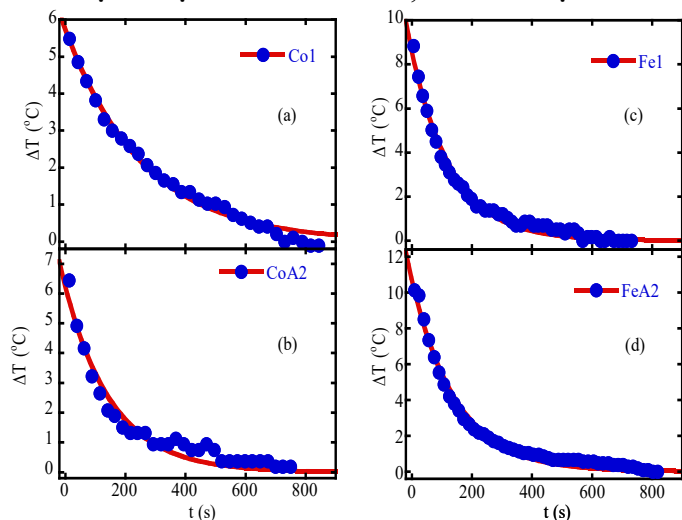
Các đường cong gia nhiệt (**Hình 5.10**) cho thấy tất cả các mẫu đều có khả năng chuyển đổi quang-nhiệt, trong đó hệ Fe₃O₄-Ag cho SAR cao hơn CoFe₂O₄-Ag. Tốc độ gia nhiệt ban đầu của các mẫu được xác định từ **Hình P5.2-Phụ lục 5**.

Trong các mẫu ferit, nhiệt sinh ra chủ yếu từ hấp thụ điện tử nội tại ($d-d$, chuyển điện tích, khuyết tật) và suy giảm phi phát xạ. Khi có Ag, một kênh hấp thụ plasmon bổ sung xuất hiện. Mặc dù kích thích 532 nm lệch cộng hưởng so với đỉnh LSPR (~410–422 nm), hấp thụ vẫn xảy ra qua “đuôi plasmon”, và năng lượng được tiêu tán thông qua tương tác electron-phonon. Đáng chú ý từ **Bảng P5.3-Phụ lục 5** có thể thấy rằng, dù CoFe₂O₄-Ag có Q_{ext} lớn hơn, Fe₃O₄-Ag lại cho SAR cao hơn. Điều này cho thấy hiệu suất quang-nhiệt không chỉ phụ thuộc vào cường độ hấp thụ mà còn vào hiệu quả tiêu tán phi phát xạ. Trong hệ Fe₃O₄-Ag, chuyển dịch điện tích mạnh và độ dẫn điện cao hơn thúc đẩy suy hao phi phát xạ plasmon hiệu quả hơn, phù hợp với các hệ oxit-kim loại đã báo cáo [6, 120, 155, 207, 208].

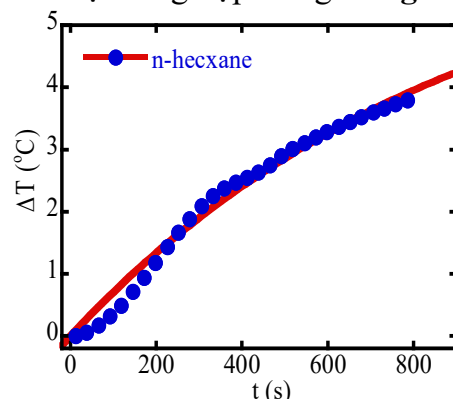
5.1.4.3. Hiệu suất chuyển đổi quang-nhiệt và phân tích các yếu tố phổ học liên quan

Hiệu suất chuyển đổi quang-nhiệt (η) được xác định theo **phương trình (2.23)**, dựa trên các đường cong gia nhiệt - làm nguội (**Hình P5.3-Phụ lục 5**). Hằng số thời

gian giảm nhiệt τ được trích xuất từ quá trình làm nguội theo **phương trình (2.24)** (**Hình 5.11**), trong khi tổn hao nền Q_0 được xác định bằng mô hình Box–Lucas theo **phương trình (2.26)** (**Hình 5.12**). Độ hấp thụ tại 532 nm được suy ra từ phổ UV–Vis theo định luật Beer–Lambert, và toàn bộ các tham số được tổng hợp trong **Bảng 5.2**.



Hình 5.11. Kết quả làm khớp hàm mũ của các đường cong làm nguội để xác định hằng số thời gian giảm nhiệt (τ) của các dung dịch Co1, CoA2, Fe1 và FeA2 ở cùng nồng độ (1,0 mg/mL).



Hình 5.12. Đường cong gia nhiệt của dung môi (*n*-hexan) dưới tác dụng của laser (532 nm; 0,3 W/cm²) và đường làm khớp theo mô hình Box–Lucas để xác định Q_0 .

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 W/cm²).

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

Kết quả cho thấy hệ Fe₃O₄-Ag luôn có hiệu suất η cao hơn hệ CoFe₂O₄-Ag, cả trước và sau khi tổ hợp với Ag. Mặc dù xu hướng này phù hợp với kết quả SAR và phân tích Mie ở các mục trước, tuy nhiên, cần lưu ý rằng hiệu suất quang-nhiệt phụ thuộc mạnh vào bước sóng kích thích. Các báo cáo trước đây [209] cho thấy CoFe₂O₄ có thể đạt η rất cao (~92%) dưới kích thích vùng NIR (~810 nm), nơi hấp thụ điện tử nội tại của ferit được tối ưu hóa. Trong điều kiện đó, mặc dù η cao, độ tăng nhiệt tuyệt đối vẫn nhỏ (~5 K), cho thấy tổng năng lượng hấp thụ còn hạn chế. Do đó để giải thích bản chất sâu hơn, cần xem xét cấu trúc mức năng lượng điện tử và cơ chế hấp thụ đặc trưng của từng hệ dưới điều kiện kích thích cụ thể (532 nm).

Trước hết, cần nhấn mạnh rằng đáp ứng quang của ferit không chỉ phụ thuộc

vào các chuyển dời $d-d$ nội tại mà còn chịu chi phối mạnh bởi môi trường trường tinh thể tại vị trí bát diện, nơi năng lượng tách mức lớn hơn đáng kể so với vị trí tứ diện ($\Delta_{cf,o} \approx 9/4 \Delta_{cf,t}$). Do đó, các đặc trưng hấp thụ quan sát được chủ yếu phản ánh các chuyển dời điện tử tại vị trí bát diện.

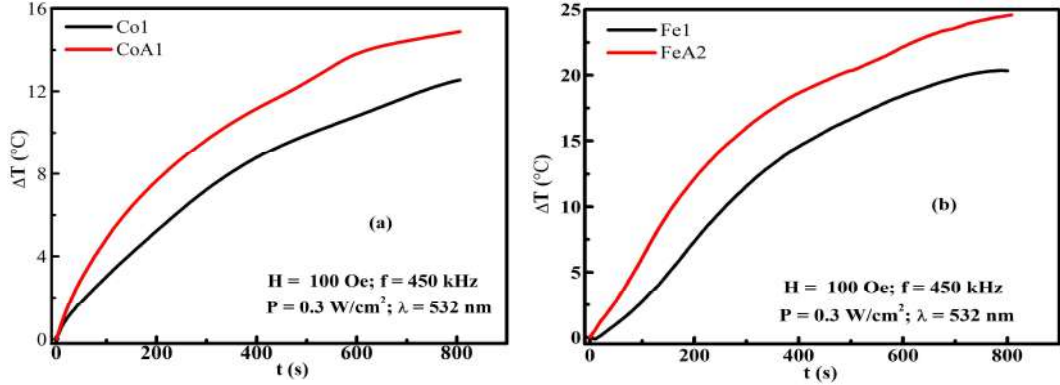
Đối với CoFe_2O_4 ($3d^7$, Co^{2+} trong trường bát diện), theo giản đồ Tanabe–Sugano, trạng thái cơ bản là ${}^4T_{1g}(\text{F})$, với các chuyển dời cho phép spin như ${}^4T_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4T_{1g}(\text{P})$ nằm chủ yếu trong vùng năng lượng cao ($\approx 430\text{--}450\text{ nm}$). Dưới kích thích 532 nm ($\approx 2,33\text{ eV}$), hệ nằm trong trạng thái lệch cộng hưởng (*off-resonance*), làm giảm xác suất hấp thụ photon. Kết quả là mặc dù có cấu trúc tinh thể ổn định và hiệu ứng plasmon (khi có Ag), khả năng hấp thụ nội tại vẫn bị hạn chế. Ngược lại, đối với Fe_3O_4 , mặc dù các chuyển dời $d-d$ từ trạng thái cơ bản ${}^6A_{1g}$ bị cấm spin ($\Delta S \neq 0$), phổ hấp thụ thực nghiệm không bị chi phối bởi các chuyển dời này. Thay vào đó, hai cơ chế hấp thụ chi phối được kích hoạt là (i) Cơ chế nhảy electron $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ từ trao đổi kép tạo ra một dải hấp thụ liên tục trong vùng khả kiến, cho phép hấp thụ hiệu quả tại 532 nm và (ii) Chuyển dời điện tích $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, có cường độ lớn và không bị ràng buộc bởi các quy tắc chọn lọc như chuyển dời $d-d$. Hai cơ chế này tạo ra một nền hấp thụ mạnh và rộng, phù hợp với kết quả Q_{abs} chiếm ưu thế trong phân tích Mie (**Hình 5.9**), đồng thời giải thích giá trị SAR và η cao hơn của hệ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$. Bên cạnh đó, hiệu ứng kích thước nano đóng vai trò quan trọng trong việc điều biến xác suất hấp thụ. Với kích thước nhỏ hơn ($\sim 13\text{ nm}$), Fe_3O_4 có tỷ lệ diện tích bề mặt/thể tích lớn, dẫn đến phá vỡ đối xứng cục bộ tại bề mặt. Điều này làm “nới lỏng” quy tắc chọn lọc Laporte, cho phép các chuyển dời bị cấm trở nên khả dĩ, từ đó tăng cường hấp thụ và quá trình tiêu tán phi phát xạ. Ngược lại, các hạt CoFe_2O_4 lớn hơn ($\sim 43\text{ nm}$) làm hạn chế hiệu ứng này. Các cơ chế chuyển dời điện tử chi tiết được trình bày trong **Phụ lục 6**, bao gồm giản đồ Tanabe–Sugano cho Co^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} và các cơ chế chuyển dời điện tích trong Fe_3O_4 .

Trong hệ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$, độ dẫn điện cao hơn và khả năng chuyển dịch điện tích mạnh tại vùng tiếp giáp thúc đẩy quá trình suy hao plasmon hiệu quả hơn, dẫn đến sự tăng cường η rõ rệt [**153, 189, 210, 211**]. Ngược lại, trong $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Ag}$, mặc dù hiệu ứng plasmon tồn tại, sự đóng góp của tán xạ (do kích thước lớn hơn) và tính cách điện tương đối của nền làm hạn chế quá trình chuyển hóa năng lượng thành nhiệt.

Tổng hợp lại, hiệu suất chuyển đổi quang-nhiệt trong các hệ $\text{MFe}_2\text{O}_4\text{-Ag}$ được chi phối bởi sự tương tác cạnh tranh giữa ba yếu tố chính là (i) hấp thụ plasmon của Ag; (ii) cân bằng hấp thụ – tán xạ phụ thuộc kích thước (theo Mie) và (iii) khả năng tiêu tán năng lượng phi phát xạ của ma trận ferit. Trong đó, hệ $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Ag}$ thể hiện tăng cường plasmon nhưng bị giới hạn bởi tán xạ và hấp thụ lệch cộng hưởng, trong

khi hệ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$, mặc dù có hiệu suất Mie thấp hơn, lại đạt hiệu quả sinh nhiệt cao hơn nhờ cơ chế hấp thụ điện tử và tiêu tán năng lượng hiệu quả. Sự khác biệt cơ chế này, khi kết hợp với hành vi từ-nhiệt đã trình bày trong **mục 5.1.3**, cho thấy hai hệ vật liệu có thể được tối ưu hóa theo các kênh chuyển đổi năng lượng khác nhau, mở ra khả năng thiết kế các hệ lai đa chức năng với hiệu suất điều khiển được.

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



Hình 5.13. Đường cong gia nhiệt của các dung dịch (a) Co1, CoA2 và (b) Fe1, FeA2 dưới chế độ kích thích đồng thời của từ trường và laser.

Hình 5.13 trình bày độ tăng nhiệt độ (ΔT) của các mẫu Co1, CoA2, Fe1 và FeA2 dưới kích thích đồng thời laser (532 nm; 0,3 W/cm ^{2}) và từ trường xoay chiều ($H = 100$ Oe, $f = 450$ kHz). Các giá trị SAR được xác định tương tự như trong **Mục 5.1.3** và **5.1.4**, tổng hợp trong **Hình P5.4** và **Bảng P5.4 (Phụ lục 5)**. So sánh giữa ba chế độ kích thích được thể hiện trong **Hình 5.14**.

Để định lượng mức độ tương tác giữa hai kênh sinh nhiệt, chúng tôi đề xuất hệ số hiệu suất liên hợp η_c được định nghĩa theo biểu thức:

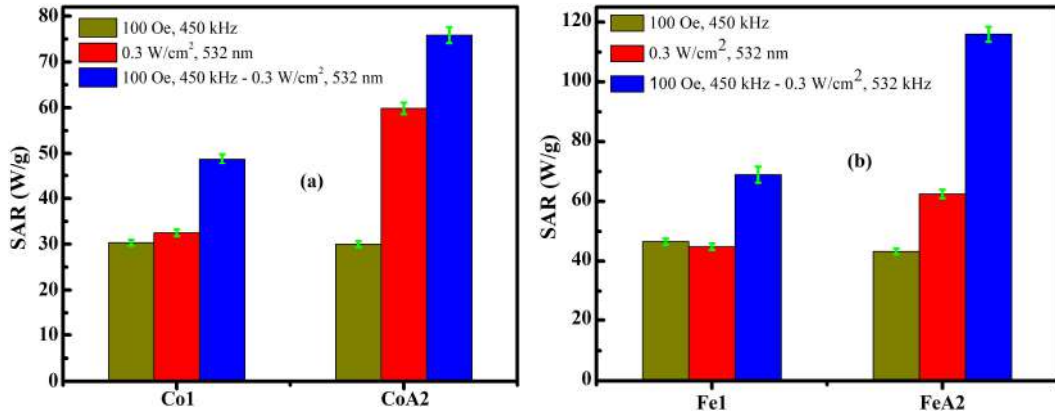
$$\eta_c = \frac{SAR_{com}}{SAR_{mag} + SAR_{pho}} \quad (5.1)$$

trong đó SAR_{com} là giá trị dưới kích thích đồng thời, còn SAR_{mag} và SAR_{pho} lần lượt là đóng góp riêng của quá trình từ-nhiệt và quang-nhiệt. Trong trường hợp hai quá trình này độc lập hoàn toàn và cộng tuyến tính, $\eta_c = 1$. Kết quả cho thấy các mẫu Co1, CoA2 và Fe1 đều có $\eta_c < 1$, biểu hiện hành vi dưới cộng tính, chứng tỏ sự tồn tại tương tác cản trở giữa hai cơ chế sinh nhiệt. Hiệu ứng này một phần liên quan đến tăng tổn hao nhiệt ra môi trường khi nhiệt độ tăng, nhưng cơ chế chi phối nằm ở sự biến đổi động học hồi phục từ theo nhiệt độ.

Cụ thể, theo **biểu thức (2.5)**, khi nhiệt độ tăng, thời gian hồi phục Néel giảm, làm thay đổi tham số động học $\omega\tau_{eff}$. Do công suất tổn hao từ phụ thuộc vào thành phần cảm từ ngược pha ($P \propto \chi'' H^2 f$), nên sự lệch khỏi điều kiện tối ưu $\omega\tau_{eff} \approx 1$ sẽ làm giảm χ'' , kéo theo suy giảm hiệu suất từ-nhiệt [6]. Như vậy, kích thích quang không chỉ bổ sung nhiệt mà còn tái điều chỉnh trạng thái động học của hệ từ. Đối với

các mẫu CoFe_2O_4 , ban đầu đã có $\omega\tau_{\text{eff}} \gg 1$ do dị hướng lớn, sự giảm của τ_N khi tăng nhiệt độ không đủ để đưa hệ về vùng tối ưu, dẫn đến suy giảm tổn hao từ và $\eta_c < 1$. Tương tự, đối với Fe1, mặc dù τ_N nhỏ hơn, sự thay đổi nhiệt độ vẫn làm hệ lệch khỏi trạng thái tối ưu ban đầu. Ngược lại, mẫu FeA2 cho $\eta_c \approx 1$, cho thấy hai cơ chế hoạt động gần như độc lập. Hành vi này có thể được lý giải bởi vị trí động học thuận lợi của hệ: với kích thước nhỏ và dị hướng hiệu dụng trung gian nên khi được gia nhiệt, sự giảm của τ_N đưa hệ tiến gần hơn tới trạng thái tối ưu, duy trì hoặc tăng nhẹ χ'' , nhờ đó tổn hao từ không bị suy giảm [212-213].

Những kết quả này cho thấy hiệu ứng gia nhiệt dưới kích thích kép không đơn thuần là tổng của hai cơ chế riêng rẽ, mà bị chi phối bởi sự điều biến động học của mô-men từ dưới tác động của nhiệt độ. Nói cách khác, tương tác từ-quang trong các hệ này mang bản chất điều biến động học (*dynamical modulation*) thay vì cộng hưởng trực tiếp. Từ đó, có thể rút ra một nguyên lý chế tạo mẫu: hiệu suất tối ưu trong chế độ kích thích kép đạt được khi hệ từ được điều chỉnh sao cho trạng thái ban đầu nằm gần điều kiện $\omega\tau_{\text{eff}} \approx 1$, cho phép gia nhiệt quang đóng vai trò tinh chỉnh động học thay vì làm suy giảm tổn hao từ. Trong bối cảnh này, hệ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ thể hiện cấu hình tối ưu hơn $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Ag}$ nhờ sự cân bằng phù hợp giữa kích thước, dị hướng và khả năng tiêu tán năng lượng.



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.

Ngoài ra, **Hình 5.14** cho thấy khi chịu kích thích đồng thời từ-quang, các mẫu chứa Ag (CoA2 và FeA2) có giá trị SAR cao hơn rõ rệt so với các mẫu tương ứng không chứa Ag (Co1 và Fe1). Kết quả này cho thấy sự hiện diện của Ag góp phần đáng kể vào việc tăng cường công suất tỏa nhiệt của hệ vật liệu dưới kích thích kết hợp, qua đó khẳng định hiệu quả của chiến lược tổ hợp vật liệu và cung cấp cơ sở để lựa chọn hệ vật liệu phù hợp với mục tiêu tăng cường công suất tỏa nhiệt của luận án.

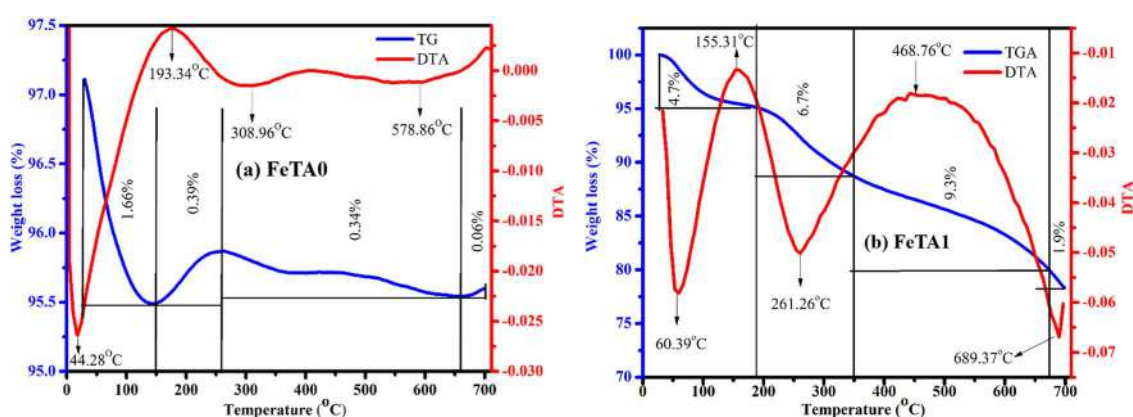
5.2. Hệ nano tổ hợp $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TA-Fe}^{3+}$

Khác với hệ plasmonic ferit-Ag trong **Mục 5.1**, nơi hiệu ứng quang-nhiệt

được tăng cường thông qua cộng hưởng plasmon bề mặt, hệ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TA-Fe}^{3+}$ được phát triển theo một hướng tiếp cận khác dựa trên tương tác phối trí hóa học tại vùng tiếp giáp. Cụ thể, khả năng tạo phức mạnh giữa Fe^{3+} và các nhóm polyphenol của axit tannic (TA) cho phép hình thành một lớp vỏ lai hữu cơ–vô cơ, qua đó điều biến cấu trúc điện tử và các kênh tiêu tán năng lượng.

Cách tiếp cận này mở ra một cơ chế chuyển đổi năng lượng khác biệt, trong đó hiệu ứng quang–nhiệt không còn bị chi phối bởi dao động plasmon tập thể, mà bởi chuyển dịch điện tích, tương tác phối trí và các quá trình hồi phục phi phát xạ tại vùng tiếp giáp hóa học.

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



Hình 5.15. Phân tích nhiệt vi sai và nhiệt trọng lượng của (a) mẫu FeTA0 và (b) mẫu đại diện FeTA1 trong môi trường N_2 .

Để làm rõ quá trình hình thành lớp phủ TA- Fe^{3+} , phân tích nhiệt TGA–DTA được thực hiện trên mẫu FeTA0 (Fe_3O_4) và mẫu đại diện FeTA1.

Đối với Fe_3O_4 (**Hình 5.15a**), vật liệu thể hiện độ ổn định nhiệt cao trong môi trường N_2 (30–700°C), với tổng biến đổi khối lượng < 2%. Giai đoạn 30–150°C tương ứng với sự mất nước hấp phụ (~1,66%), kèm đỉnh thu nhiệt (*endothermic*) tại ~44°C. Ở vùng 150–260°C, tín hiệu tỏa nhiệt (*exothermic*) yếu (~193°C) không kèm biến đổi khối lượng đáng kể, phản ánh quá trình tái sắp xếp mạng spinel và giảm khuyết tật cục bộ. Trên 260°C, chỉ quan sát thấy các biến đổi nhẹ của mạng Fe–O, không xảy ra chuyển pha đáng kể trong điều kiện khảo sát.

Cần lưu ý rằng việc phân biệt Fe_3O_4 và $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ở kích thước nano còn hạn chế khi chỉ dựa trên XRD hoặc Mössbauer [214]. Trong bối cảnh này, TGA–DTA đóng vai trò bổ trợ, cung cấp thông tin về độ ổn định nhiệt và hành vi cấu trúc, dù cần được diễn giải thận trọng.

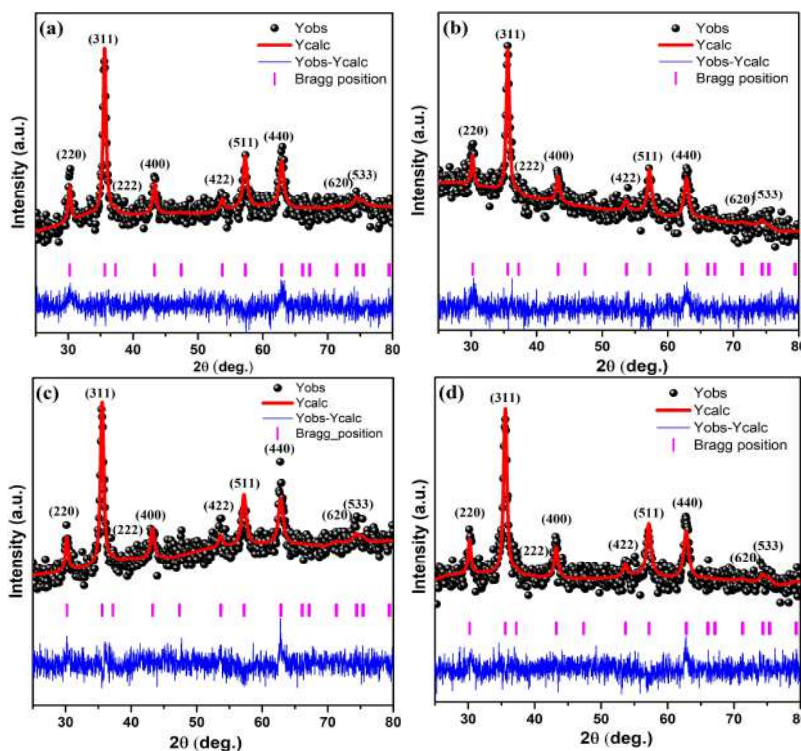
Ngược lại, mẫu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TA-Fe}^{3+}$ (**Hình 5.15b**) thể hiện hành vi nhiệt đa giai đoạn rõ rệt, đặc trưng cho sự hiện diện của lớp phủ phối trí. Giai đoạn 30–170°C ghi nhận mất khối lượng đáng kể (~4,7%), liên quan đến nước hấp phụ và nước liên kết trong các nhóm hydroxyl của TA [215]. Trong khoảng 170–350°C, sự suy giảm khối

lượng (~6,7%) kèm đỉnh thu nhiệt tại ~261°C phân hủy các nhóm polyphenol [216].

Ở vùng 350–670°C, sự giảm khối lượng lớn hơn (~9,3%) cùng tín hiệu tỏa nhiệt rộng (~469°C) phản ánh sự phân hủy các cấu trúc giàu carbon và tái sắp xếp mạng Fe-O. Đáng chú ý, đỉnh thu nhiệt tại ~689°C chỉ xuất hiện trong mẫu FeTA1, nhưng biến mất ở các mẫu có hàm lượng Fe^{3+} cao hơn (FeTA2 và FeTA3), cho thấy cường độ phối trí Fe^{3+} -TA đóng vai trò quyết định đến độ bền nhiệt của lớp phủ. Khi nồng độ Fe^{3+} tăng, mạng phối trí trở nên ổn định hơn, hạn chế sự tồn tại của các cấu tử hữu cơ bền nhiệt ở nhiệt độ cao [214].

So với Fe_3O_4 ban đầu, sự xuất hiện của các giai đoạn phân hủy đặc trưng và tín hiệu nhiệt bổ sung là bằng chứng trực tiếp cho sự hình thành lớp phủ TA-Fe^{3+} . Quan trọng hơn, lớp vỏ này không mang bản chất hấp phụ vật lý, mà là một mạng phối trí lai hữu cơ-vô cơ với cấu trúc phụ thuộc vào nồng độ Fe^{3+} .

Toàn bộ các quá trình phân hủy hữu cơ xảy ra trên 150°C cho thấy điều kiện tổng hợp ở nhiệt độ thấp (<100°C) là phù hợp để bảo toàn cấu trúc phối trí, đồng thời tránh phân hủy các nhóm chức hoạt động. Kết quả này cung cấp cơ sở thực nghiệm quan trọng cho việc kiểm soát cấu trúc vùng tiếp giáp trong quá trình chế tạo.



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

5.2.2. Cấu trúc tinh thể và biến dạng mạng

Giải đồ XRD và kết quả tinh chỉnh Rietveld (**Hình 5.16**) cho thấy tất cả các mẫu đều kết tinh theo cấu trúc spinel lập phương ($Fd\bar{3}m$), với các đỉnh đặc trưng tại (220), (311), (222), (400), (422), (511) và (440), phù hợp với dữ liệu chuẩn COD (9005813). Không quan sát thấy pha phụ, chứng tỏ độ tinh khiết pha cao.

Việc đưa TA và Fe^{3+} không gây dịch chuyển đỉnh hay xuất hiện pha mới, cho thấy khung tinh thể Fe_3O_4 được bảo toàn. Điều này hàm ý lớp TA-Fe^{3+} tồn tại chủ yếu dưới dạng vô định hình hoặc lớp phủ bề mặt, phù hợp với kết quả TGA-DTA.

Các tham số mạng (**Bảng 5.3**) nằm trong khoảng giá trị đã công bố, xác nhận tính ổn định cấu trúc của lõi ferit sau chức năng hóa.

Bảng 5.3. Các thông số cấu trúc từ tinh chỉnh Rietveld và kích thước của hệ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TA-Fe}^{3+}$.

Mẫu	a_{exp} (Å)	a_{th} (Å)	V (Å ³)	χ^2	$\varepsilon \times 10^{-3}$	D (nm)	d (nm)
FeTA0	8,357		583,6	1,13	1,53	14,5	14,2
FeTA1	8,363	8,396	584,9	1,19	1,55	14,3	15,1
FeTA2	8,365		585,3	1,15	1,61	14,4	15,1
FeTA3	8,368		586,0	1,12	1,65	14,6	15,3

Để đánh giá vi cấu trúc, kích thước tinh thể (D) và biến dạng vi mô (ε) được xác định bằng phương pháp Halder–Wagner (H-W) (**Hình 5.17**). Đây là phương pháp có độ nhạy cao đối với các đỉnh nhiễu xạ ở vùng góc thấp và trung bình, đồng thời giảm thiểu ảnh hưởng chồng lấp đỉnh [217]. Phương trình H-W được cho bởi:

$$\left(\frac{\beta_{hkl}^*}{d_{hkl}^*}\right)^2 = \frac{K}{D} \frac{\beta_{hkl}^*}{d_{hkl}^*} + (2\varepsilon)^2 \quad (5.2a)$$

Bằng cách thay thế β_{hkl}^* và d_{hkl}^* lần lượt bằng $\beta_{hkl}^* = \beta_{hkl} \cos \theta / \lambda$ và $d_{hkl}^* = 2 \sin \theta / \lambda$, phương trình trên được viết lại như sau:

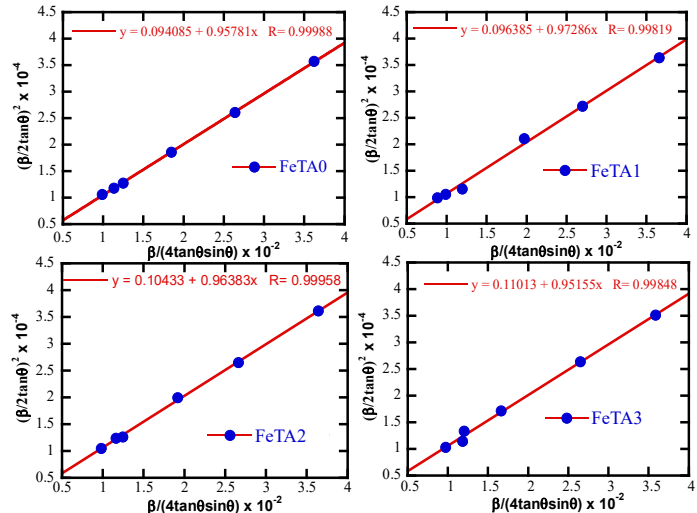
$$\left(\frac{\beta}{2 \tan \theta}\right)^2 = \frac{1}{4} \frac{K \lambda}{D} \frac{\beta}{\tan \theta \sin \theta} + (2\varepsilon)^2 \quad (5.2b)$$

Kết quả cho thấy D gần như không đổi (~14,3-14,6 nm), trong khi ε tăng dần theo hàm lượng TA- Fe^{3+} (từ $1,53 \times 10^{-3}$ lên $1,66 \times 10^{-3}$).

Sự không đổi của D cùng với sự tăng có hệ thống của ε cho thấy lớp phủ không ảnh hưởng đến động học kết tinh mà chủ yếu gây biến dạng cục bộ tại vùng tiếp giáp. Về bản chất, tương tác phối trí Fe^{3+} -polyphenol tạo ra các liên

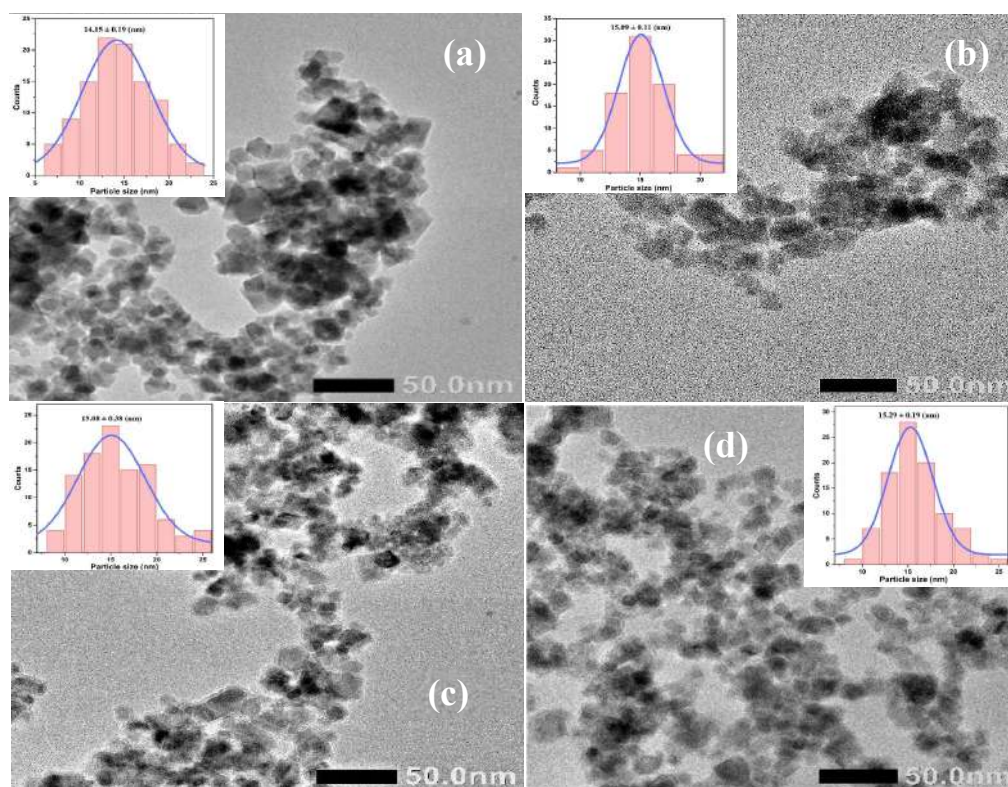
kết Fe-O-C/Fe-O-Fe tại bề mặt, gây ứng suất mạng cục bộ trong lớp gần bề mặt.

Như vậy, kết quả XRD kết hợp phân tích H-W cung cấp bằng chứng nhất quán rằng hệ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TA-Fe}^{3+}$ có cấu trúc lõi-vỏ, trong đó lõi Fe_3O_4 được bảo toàn, còn lớp TA- Fe^{3+} đóng vai trò tạo biến dạng vùng tiếp giáp (*interface induced strain*) mà không làm thay đổi pha tinh thể.



Hình 5.17. Đồ thị Halder-Wagner cho các mẫu của hệ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TA-Fe}^{3+}$.

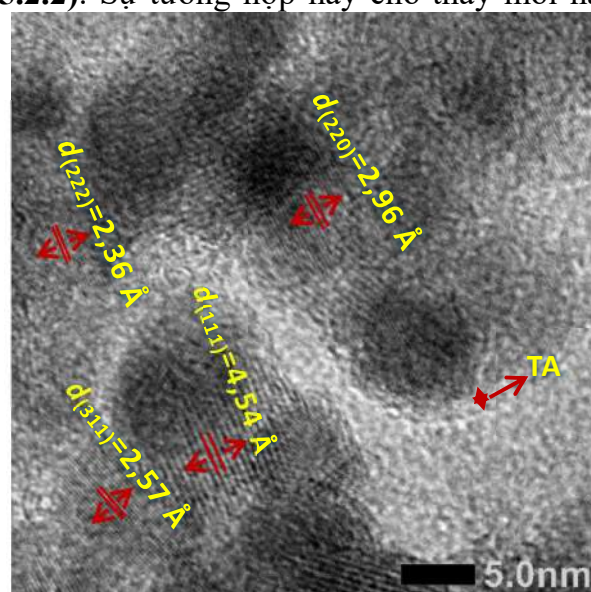
5.2.3. Hình thái và cấu trúc lõi-vỏ



Hình 5.18. Ảnh TEM và phân bố kích thước hạt của các mẫu: (a) FeTA0, (b) FeTA1, (c) FeTA2 và (d) FeTA3.

Hình 5.18 trình bày ảnh TEM của Fe_3O_4 và các mẫu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TA-Fe}^{3+}$. Các hạt có dạng gần cầu đến đa diện nhẹ, với phân bố kích thước hẹp ($\sim 14\text{--}16\text{ nm}$), phù hợp với kích thước tinh thể từ XRD (**Mục 5.2.2**). Sự tương hợp này cho thấy mỗi hạt tương ứng với một miền tinh thể đơn, đồng thời quá trình phủ TA-Fe^{3+} không gây kết tụ hay tăng trưởng thứ cấp đáng kể. Hình thái gần như không thay đổi theo hàm lượng TA-Fe^{3+} , chứng tỏ lớp phủ hình thành chủ yếu qua hấp phụ và phối trí bề mặt, không ảnh hưởng đến động học kết tinh.

Ảnh HR-TEM của mẫu FeTA2 (**Hình 5.19**) cho thấy các vân mạng rõ nét, xác nhận độ kết tinh cao của lõi Fe_3O_4 . Các khoảng cách mặt mạng ($\sim 4,54$; $2,96$; $2,57$; $2,36\text{ Å}$) phù hợp với các mặt (111) , (220) , (311) và (222) của cấu trúc spinel, khẳng định cấu trúc lõi được bảo toàn sau chức năng hóa.



Hình 5.19. Ảnh HR-TEM của mẫu FeTA2.

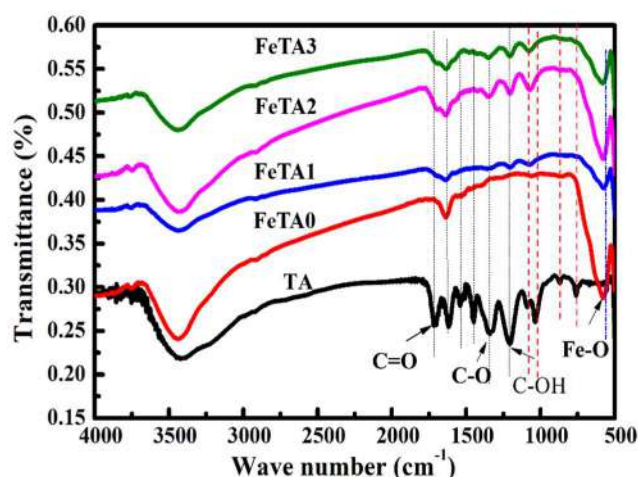
Bao quanh lõi là một lớp vỏ vô định hình có độ tương phản thấp, dày ~1–2 nm, không xuất hiện vân mạng, lớp TA-Fe³⁺ hình thành từ tương tác phối trí. Sự tồn tại của lớp vỏ mỏng nhưng liên tục này cung cấp bằng chứng trực tiếp cho cấu trúc lõi-vỏ của hệ vật liệu.

Về vi cấu trúc, sự chuyển tiếp từ lõi tinh thể sang lớp vỏ vô định hình tạo ra vùng tiếp giáp với biến dạng cục bộ, phù hợp với xu hướng tăng biến dạng mạng từ phân tích H-W (**Mục 5.2.2**). Mặc dù HR-TEM không cho phép phân biệt hoàn toàn Fe₃O₄ và γ -Fe₂O₃, việc kết hợp với XRD và TGA-DTA cho phép xác định pha Fe₃O₄ một cách tin cậy.

Như vậy, TEM và HR-TEM xác nhận hệ Fe₃O₄@TA-Fe³⁺ có cấu trúc lõi-vỏ gồm lõi Fe₃O₄ kết tinh tốt và lớp phủ TA-Fe³⁺ vô định hình. Vùng tiếp giáp hữu cơ-vô cơ này đóng vai trò trung tâm trong việc điều biến cấu trúc điện tử và cơ chế tiêu tán năng lượng, sẽ được làm rõ ở các phần tiếp theo.

5.2.4. Đặc trưng quang phổ và tương tác phối trí Fe³⁺-polyphenol tại vùng tiếp giáp

Phổ FTIR của TA, Fe₃O₄ và các mẫu Fe₃O₄@TA-Fe³⁺ (**Hình 5.20**) cho thấy các đỉnh đặc trưng của TA tại 1699, 1606, 1442, 1308, 1178, 1014 và 754 cm⁻¹, liên quan đến dao động của nhóm este, vòng thơm và liên kết C–O–C [218]. Sau khi phối trí với Fe³⁺, các đỉnh trong vùng 1300–1000 cm⁻¹ suy giảm và dịch chuyển, đặc biệt là đỉnh C=O (~1699 cm⁻¹), cho thấy sự tham gia trực tiếp của các nhóm phenolic/ester vào liên



Hình 5.20. Phổ FTIR của các mẫu Fe₃O₄@TA-Fe³⁺ và TA.

kết với Fe³⁺, đặc trưng cho sự hình thành cầu nối Fe-O-C trong phức polyphenol-kim loại. Đối với Fe₃O₄, đỉnh Fe-O (~600 cm⁻¹) được bảo toàn sau khi phủ, chứng tỏ lõi ferit không bị biến đổi hóa học. Tuy nhiên, sự chồng lấp giữa dao động Fe-O của lõi và lớp phủ gợi ý sự hình thành vùng tiếp giáp có tương tác mạnh.

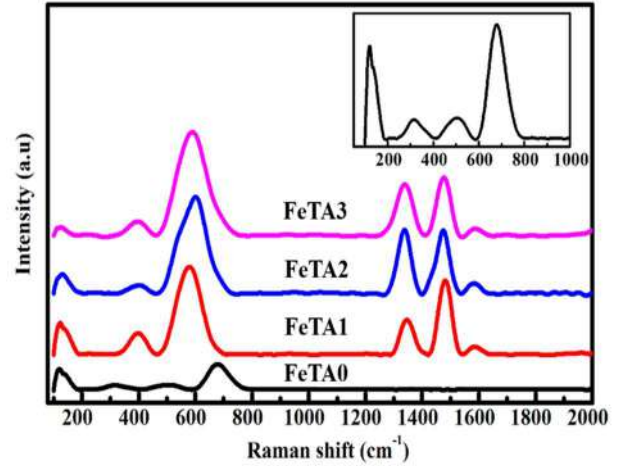
Phổ tán xạ Raman (**Hình 5.21**) cung cấp bằng chứng nhạy hơn về biến đổi cấu trúc. Fe₃O₄ ban đầu thể hiện các mode spinel đặc trưng (~680, 506, 317 và 130 cm⁻¹) mà không có pha phụ [77,187]. Sau khi chức năng hóa, các mode này suy giảm mạnh, đồng thời xuất hiện các mode mới (~393, 579, 1342, 1480 và 1587 cm⁻¹), phù hợp với dao động của phức TA-Fe³⁺ [219], bao gồm sự dịch chuyển của các đỉnh vòng thơm (~1613 → ~1580 cm⁻¹) và các mode Fe-O-phenolate.

Sự suy giảm của các mode trong mẫu Fe_3O_4 không chỉ do hiệu ứng che chắn mà phản ánh sự phá vỡ đối xứng cục bộ và nhiễu loạn mạng tại bề mặt, dẫn đến nhiễu loạn quy tắc chọn lọc và giam giữ phonon. Đặc biệt, đỉnh $\sim 393 \text{ cm}^{-1}$ có thể xem là mode kích hoạt do vùng tiếp giáp, đóng vai trò “vân tay” của tương tác phối trí.

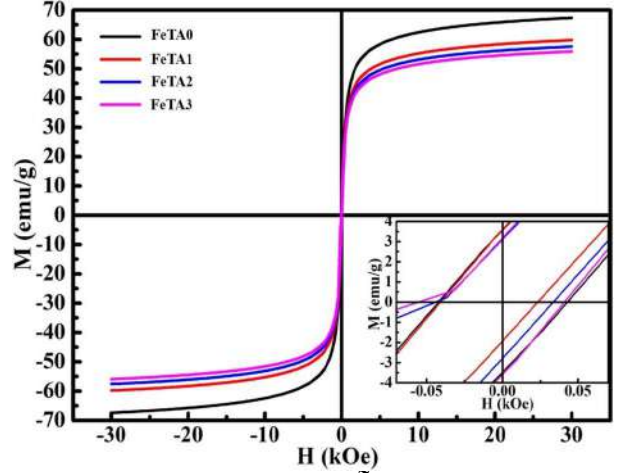
Tổng hợp FTIR và tán xạ Raman cho thấy lớp TA-Fe^{3+} hình thành một mạng phối trí liên kết mạnh với bề mặt ferit, tạo ra vùng tiếp giáp có biến dạng cấu trúc. Kết luận này nhất quán với sự gia tăng biến dạng mạng từ XRD (Mục 5.2.2), qua đó xác lập bản chất lõi-vỏ với tương tác hóa học chi phối tại bề mặt.

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

Các đường cong từ hóa đo ở nhiệt độ phòng ($\pm 30 \text{ kOe}$, Hình 5.22) với các tham số đặc trưng được tổng hợp trong Bảng 5.4. Mẫu FeTA0 có từ độ bão hòa $M_s \approx 67,4 \text{ emu/g}$, phù hợp với các hệ tương tự [220–221], xác nhận độ kết tinh và trật tự fe-ri từ của lõi. Sau khi phủ TA-Fe^{3+} (FeTA2), M_s giảm $\sim 12\%$, phản ánh đồng thời hiệu ứng pha loãng từ của lớp vỏ không từ và sự rối loạn spin bề mặt do tương tác phối trí. Điều này cho thấy lớp phủ không chỉ mang tính hình học mà trực tiếp làm biến đổi cấu trúc spin tại vùng tiếp giáp. Để phân tích chi tiết vòng trễ, các tham số được xác định từ hai nhánh thuận–nghịch. Độ bất đối xứng từ dư được đặc trưng bởi hệ số $A_M = \frac{|M_{R+}| - |M_{R-}|}{(|M_{R+}| + |M_{R-}|)/2} \times 100\%$ [222], trong khi lực kháng từ hiệu dụng và trường tương tác lần lượt được xác định từ $H_{\text{eff}} = \frac{|H_{C+} - H_{C-}|}{2}$, và $H_{\text{ex}} = \frac{H_{C+} + H_{C-}}{2}$. Cách tiếp cận này cho phép tách biệt rõ các đóng góp đối xứng và bất đối xứng, đặc biệt quan trọng đối với các hệ có tương tác bề mặt mạnh.



Hình 5.21. Phổ tán xạ Raman của hệ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TA-Fe}^{3+}$ và Fe_3O_4 (hình phụ).



Hình 5.22. Các vòng trễ từ đo ở nhiệt độ phòng của hệ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TA-Fe}^{3+}$. Hình phụ thể hiện vùng từ trường thấp ($-0,7$ đến $+0,7 \text{ kOe}$) để xác định H_c và M_r .

Kết quả cho thấy hai chế độ từ khác biệt. Các mẫu FeTA0 và FeTA3 có vòng trễ gần đối xứng ($A_M < 2\%$, $H_{ex} \approx 0$), đặc trưng cho trạng thái gần siêu thuận từ. Ngược lại, các mẫu FeTA1 và FeTA2 thể hiện bất đối xứng rõ rệt ($A_M \approx 59\%$ và $10,5\%$) cùng với dịch chuyển vòng trễ về phía âm ($H_{ex} < 0$), cho thấy sự xuất hiện của hiệu ứng tương tác hiệu dịch. Cơ chế này tương tác trao đổi không đối xứng giữa lõi Fe_3O_4 và lớp spin mất trật tự tại bề mặt, hình thành do mạng phối trí TA- Fe^{3+} . Sự tồn tại của lớp spin rối loạn này nhất quán với các bằng chứng từ phổ FTIR, tán xạ Raman và sự gia tăng biến dạng mạng (ϵ) từ XRD, khẳng định rằng vùng tiếp giáp đóng vai trò như một lớp từ hoạt tính. Lực kháng từ hiệu dụng biến thiên không đơn điệu theo hàm lượng TA- Fe^{3+} ($44,0 \rightarrow 32,2 \rightarrow 36,9 \rightarrow 41,1$ Oe), phản ánh sự cạnh tranh giữa dị hướng lõi, dị hướng bề mặt do phối trí và tương tác liên hạt. Điều này cho thấy lớp phủ không đơn thuần làm suy giảm từ tính mà điều chỉnh cân bằng giữa các cơ chế dị hướng, dẫn đến các trạng thái từ phụ thuộc mạnh vào cấu hình giao diện.

Mặc dù tất cả các mẫu đều có $H_{eff} < 50$ Oe và M_r nhỏ (gần ngưỡng siêu thuận từ theo nghĩa động học), sự xuất hiện của tương tác hiệu dịch trong một số mẫu chỉ ra rằng các tương tác vùng tiếp giáp có thể tạo ra các hiệu ứng tập thể vượt ra ngoài mô hình đơn hạt.

Bảng 5.4. Các tham số từ tính của hệ $Fe_3O_4@TA-Fe^{3+}$.

Mẫu	M_s (emu/g)	Lực kháng từ (Oe)				Từ dư (emu/g)				M_r/M_s
		H_{c+}	H_{c-}	H_{eff}	H_{ex}	M_{r+}	M_{r-}	M_r	A_M (%)	
FeTA0	67,4	44,3	43,7	44,0	0,3	3,54	3,50	3,52	1,1	0,05
FeTA1	60,1	23,5	40,9	32,2	-8,6	3,58	1,95	-	58,9	-
FeTA2	57,0	33,7	40,1	36,9	-3,2	3,10	2,79	-	10,5	-
FeTA3	55,1	41,2	41,1	41,1	0,0	3,60	3,62	3,61	0,6	0,07

Lưu ý: Đối với mẫu FeTA0 và FeTA3, các vòng trễ từ gần như đối xứng, do đó tồn tại một giá trị M_r duy nhất, được xác định bằng trung bình của $|M_{r+}|$ và $|M_{r-}|$. Ngược lại, FeTA1 và FeTA2 thể hiện sự bất đối xứng rõ rệt ($A_M \neq 0$) cùng với sự dịch chuyển vòng trễ theo phương ngang ($H_{ex} \neq 0$), cho thấy giá trị của $|M_{r+}|$ và $|M_{r-}|$ không tương đương. Vì vậy, cả hai giá trị này được báo cáo riêng rẽ và không gán một giá trị M_r duy nhất cho các mẫu này.

Tổng hợp lại, lớp TA- Fe^{3+} đóng vai trò như một giao diện từ hoạt tính, trong đó chuỗi cơ chế phối trí hóa học $\rightarrow$ rối loạn spin bề mặt $\rightarrow$ tương tác trao đổi không đối xứng $\rightarrow$ điều biến đáp ứng từ vĩ mô được thiết lập rõ ràng. Kết quả này cung cấp nền tảng để điều khiển tính chất từ thông qua thiết kế hóa học bề mặt ở cấp độ nano.

5.2.6. Tính chất keo và ổn định bề mặt

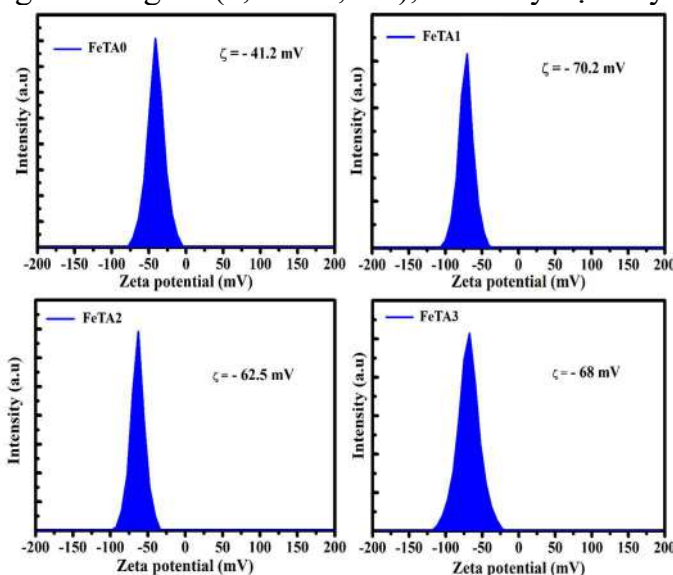
Kết quả tán xạ ánh sáng động (DLS) (**Bảng 5.5**) cho thấy sự khác biệt rõ rệt về trạng thái phân tán giữa các mẫu. Mẫu FeTA0 chưa bọc biểu hiện đường kính thủy động rất lớn ($D_{\text{hyd}} \approx 1219,7$ nm) cùng chỉ số đa phân tán cao ($PI = 1,452$), phản ánh trạng thái kết tụ mạnh trong môi trường nước. Hành vi này xuất phát từ sự chi phối của tương tác lưỡng cực từ và lực hút Van der Waals trong điều kiện không có cơ chế ổn định bề mặt hiệu quả.

Bảng 5.5. Đường kính thủy động (D_{hyd}), chỉ số đa phân tán (PI) và thế zeta (ζ) của hệ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TA-Fe}^{3+}$.

Mẫu	D_{hyd} (nm)	PI	ζ (mV)
FeTA0	1219,7	1,452	-41,2
FeTA1	230,4	0,174	-70,2
FeTA2	266,0	0,009	-62,5
FeTA3	267,8	0,297	-68

Sau khi chức năng hóa bằng lớp phối trí TA-Fe^{3+} , D_{hyd} giảm mạnh xuống khoảng 230–268 nm, đồng thời PI giảm đáng kể (0,009–0,297), cho thấy hệ chuyển sang trạng thái phân tán ổn định hơn với phân bố kích thước hẹp. Sự thay đổi này không chỉ phản ánh việc phá vỡ các cụm kết tụ lớn mà còn cho thấy sự hình thành một lớp giao diện có khả năng kiểm soát tương tác liên hạt một cách hiệu quả.

Thế zeta (ζ) (**Hình 5.23**) cung cấp bằng chứng trực tiếp cho tính ổn định của các chất lỏng từ. Mẫu FeTA0 có $\zeta \approx -41,2$ mV, tương ứng với trạng



Hình 5.23. Giá trị thế zeta của hệ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TA-Fe}^{3+}$ trong nước ở nhiệt độ phòng.

thái ổn định tĩnh điện ở mức trung bình. Sau khi phủ TA-Fe^{3+} , ζ giảm xuống khoảng $-62,5$ đến $-70,2$ mV, phản ánh sự gia tăng mật độ điện tích âm trên bề mặt do sự hiện diện của các nhóm phenolate và carboxylate. Các nhóm chức này tạo ra lớp tích điện mạnh, làm tăng đáng kể lực đẩy tĩnh điện giữa các hạt.

Bên cạnh đó, lớp TA-Fe^{3+} còn đóng vai trò như một lớp chắn không gian mềm (*soft steric barrier*). Cấu trúc polyphenol có kích thước phân tử lớn và khả năng hydrat hóa cao tạo ra một lớp vỏ giàu dung môi, cản trở sự tiếp cận gần giữa các hạt.

Do đó, cơ chế ổn định trong hệ này không thuần túy là tĩnh điện mà mang bản chất ổn định điện–không gian (*electrosteric stabilization*), trong đó hai cơ chế đẩy tĩnh điện và cản trở không gian phối hợp để triệt tiêu xu hướng kết tụ.

Cơ chế này giải thích một cách nhất quán sự giảm mạnh của D_{hyd} và PI, đồng thời cho thấy lớp TA- Fe^{3+} không chỉ là lớp phủ thụ động mà là một giao diện chức năng điều khiển động học keo. So với các hệ ferit không phủ hoặc phủ polymer thông thường, lớp phối trí này cung cấp một giải pháp ổn định hiệu quả mà vẫn duy trì được các đặc trưng từ nội tại và khả năng tương tác bề mặt.

Từ góc độ ứng dụng, sự kết hợp giữa ổn định keo cao, bề mặt giàu nhóm chức và tính chất từ được bảo toàn là đặc biệt quan trọng đối với các hệ phân tán sinh học. Những đặc điểm này tạo điều kiện thuận lợi cho các ứng dụng như tăng thân nhiệt từ, dẫn truyền thuốc hoặc hệ lai đa chức năng, nơi yêu cầu đồng thời tính ổn định, khả năng tương thích và đáp ứng từ–nhiệt hiệu quả.

Như vậy, các kết quả DLS và ζ xác lập rõ ràng vai trò trung tâm của hóa học phối trí tại vùng tiếp giáp trong việc điều khiển tính chất keo, qua đó hoàn thiện bức tranh liên kết giữa cấu trúc giao diện - tương tác liên hạt - và hành vi vĩ mô của hệ nano $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TA-Fe}^{3+}$.

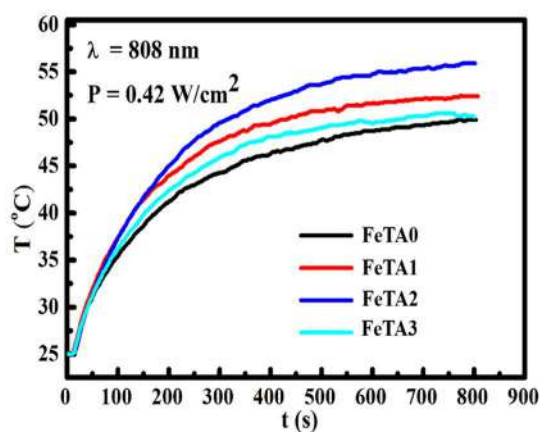
5.2.7. Hiệu ứng gia nhiệt quang–nhiệt và tối ưu hóa SAR

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

Khả năng chuyển đổi năng lượng của hệ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TA-Fe}^{3+}$ dưới tác động của trường kích thích được định lượng thông qua SAR, xác định từ các đường cong gia nhiệt bằng mô hình Box–Lucas. Trong phần này, các đại lượng SAR_{pho} , SAR_{mag} và SAR_{com} lần lượt biểu diễn đóng góp của các cơ chế quang–nhiệt, từ–nhiệt và kích thích kết hợp.

Hình 5.24 trình bày sự biến thiên nhiệt độ của các mẫu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TA-Fe}^{3+}$ dưới chiếu xạ laser (808 nm; 0,42 W/cm²) tại nồng độ 1,0 mg/mL. So với mẫu Fe_3O_4 ban đầu (FeTA0), tất cả các mẫu sau khi phủ TA- Fe^{3+} đều thể hiện khả năng gia nhiệt quang–nhiệt được tăng cường rõ rệt. Nhiệt độ cực đại sau 800s tăng từ 49,9°C (FeTA0) lên 52,4°C (FeTA1) và đạt giá trị cao nhất 55,7°C đối với FeTA2, trước khi giảm xuống 50,7°C ở mẫu FeTA3.

Sự phụ thuộc không đơn điệu của hiệu ứng gia nhiệt theo hàm lượng TA- Fe^{3+}



Hình 5.24. Đường cong gia nhiệt của hệ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TA-Fe}^{3+}$ dưới chiếu xạ laser (0,42 W/cm²; 808 nm).

cho thấy sự cạnh tranh giữa các kênh chuyển đổi năng lượng trong hệ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TA}-\text{Fe}^{3+}$. Ở hàm lượng lớp phủ thấp đến trung bình, LMCT tại phức $\text{TA}-\text{Fe}^{3+}$ được xem là kênh hấp thụ và chuyển đổi quang-nhiệt chủ đạo, bên cạnh các chuyển dời $\pi-\pi^*$ của hệ polyphenol và các trạng thái liên quan đến liên kết $\text{Fe}-\text{O}-\text{C}$. Các trạng thái này mở rộng khả năng hấp thụ trong vùng khả kiến-cận hồng ngoại và thúc đẩy các quá trình suy giảm phi phát xạ, qua đó tăng hiệu quả chuyển hóa năng lượng photon thành nhiệt. Trong khi đó, chuyển dời điện tích giữa $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (IVCT) trong Fe_3O_4 cũng góp phần vào quá trình hấp thụ và chuyển đổi năng lượng, nhưng là đóng góp thứ cấp so với LMCT của lớp phối trí $\text{TA}-\text{Fe}^{3+}$. Do đó, sự hình thành và tối ưu hóa lớp $\text{TA}-\text{Fe}^{3+}$ tại giao diện Fe_3O_4 có vai trò then chốt trong việc tăng cường hiệu ứng quang-nhiệt và SAR của hệ.

Tuy nhiên, khi hàm lượng $\text{TA}-\text{Fe}^{3+}$ tiếp tục tăng, lớp vỏ hữu cơ-phối trí trở nên dày hơn và đóng vai trò như một lớp cản năng lượng (*energy dissipation barrier*). Trong trường hợp này, một phần năng lượng hấp thụ bị tiêu tán trong lớp vỏ thông qua dao động nội phân tử và tương tác nội lớp, làm giảm hiệu quả truyền năng lượng đến lõi ferit và môi trường xung quanh. Đồng thời, sự gia tăng mật độ liên kết phối trí có thể làm tăng các kênh tái phát xạ hoặc suy giảm không hiệu quả, dẫn đến sự suy giảm SAR quan sát được ở mẫu FeTA3.

Một yếu tố quan trọng khác là trạng thái phân tán keo của hệ. Như đã phân tích trong **Mục 5.2.6**, mẫu FeTA2 thể hiện kích thước thủy động nhỏ và phân bố kích thước hẹp nhất, tương ứng với trạng thái phân tán tối ưu. Điều này giúp giảm tán xạ ánh sáng và tăng chiều dài đường đi hiệu dụng của photon trong hệ, từ đó nâng cao xác suất hấp thụ. Ngoài ra, sự phân tán tốt còn đảm bảo truyền nhiệt hiệu quả từ từng hạt ra môi trường, góp phần tăng tốc độ gia nhiệt tổng thể.

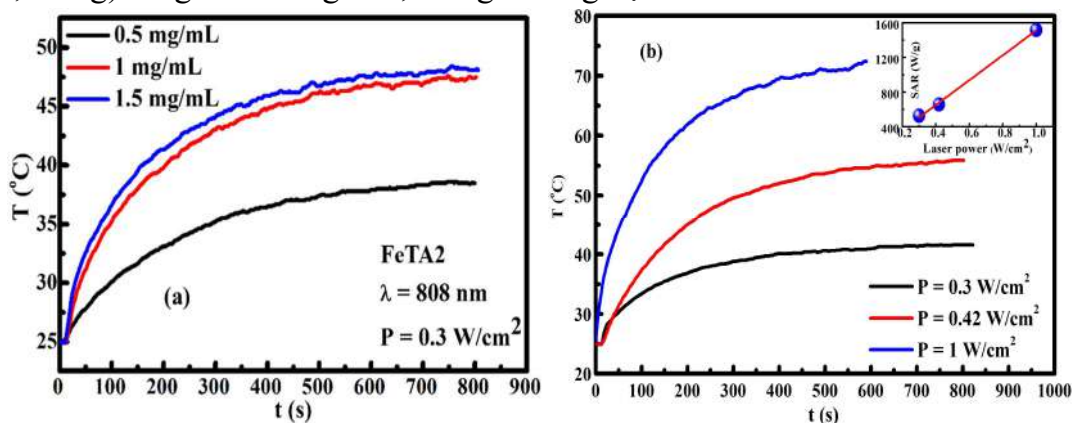
Do đó, hiệu suất quang-nhiệt trong hệ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TA}-\text{Fe}^{3+}$ được quyết định bởi sự tương tác đồng thời giữa (i) cấu trúc điện tử của lớp phối trí, (ii) độ dày và tính chất truyền năng lượng của lớp vỏ và (iii) trạng thái phân tán keo của hệ. Sự tối ưu hóa các yếu tố này dẫn đến sự tồn tại của một cấu hình tối ưu, tương ứng với mẫu FeTA2.

Trên cơ sở đó, FeTA2 được lựa chọn làm mẫu đại diện cho các khảo sát tiếp theo, nhằm phân tích sâu hơn cơ chế chuyển đổi năng lượng và tương tác giữa các kênh kích thích trong hệ nano tổ hợp này.

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

Sự phụ thuộc của hiệu suất quang-nhiệt vào nồng độ và công suất laser được khảo sát với mẫu FeTA2 (**Hình 5.25**). Khi nồng độ tăng từ 0,5 lên 1,5 mg/mL, nhiệt độ cực đại tăng ($38,5 \rightarrow 47,4 \rightarrow 48,1^\circ\text{C}$), nhưng SAR_{pho} đạt cực đại tại 1,0 mg/mL

(526,9 W/g) rồi giảm xuống 415,9 W/g ở nồng độ cao hơn.

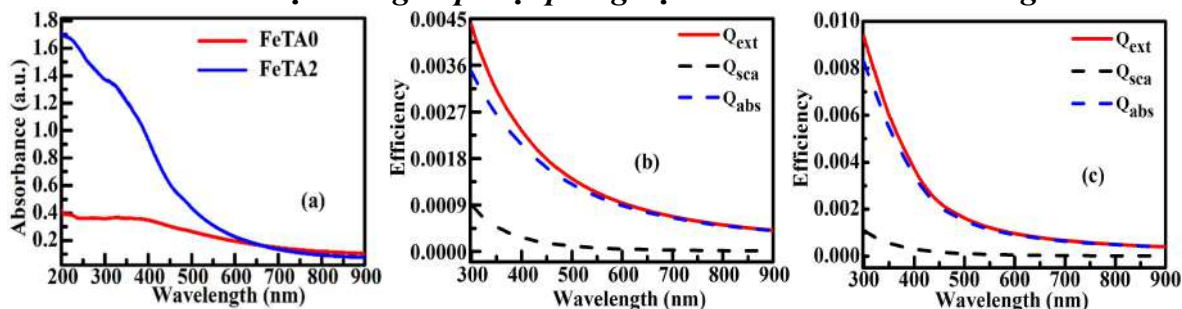


Hình 5.25. Các đường cong gia nhiệt của FeTA2 dưới chiếu xạ laser ($\lambda = 808$ nm): (a) tại các nồng độ 0,5; 1,0; 1,5 mg/mL cùng mật độ công suất 0,3 W/cm²; (b) tại nồng độ cố định 1,0 mg/mL dưới ba mật độ công suất (0,3; 0,42 và 1,0 W/cm²). Hình phụ trong (b) biểu diễn sự phụ thuộc tuyến tính của SAR_{pho} vào công suất laser.

Sự khác biệt giữa ΔT và SAR cho thấy hiệu ứng quang-nhiệt không chỉ phụ thuộc vào lượng vật liệu hấp thụ. Ở nồng độ thấp, tăng số hạt làm tăng xác suất hấp thụ photon. Tuy nhiên, ở nồng độ cao, sự suy giảm cường độ chùm laser theo chiều sâu, tán xạ bội và tương tác liên hạt làm giảm thể tích kích thích hiệu dụng, dẫn đến giảm hiệu suất sinh nhiệt riêng mặc dù tổng nhiệt vẫn tăng.

Khi tăng công suất laser (0,3–1,0 W/cm²), SAR_{pho} tăng tuyến tính (527 $\rightarrow$ 1514 W/g), cho thấy hệ chưa đạt bão hòa hấp thụ và tốc độ sinh nhiệt bị chi phối trực tiếp bởi thông lượng photon tới. Kết quả này cho thấy tối ưu hóa hiệu suất quang-nhiệt đòi hỏi cân bằng giữa hấp thụ và truyền năng lượng trong môi trường keo, thay vì chỉ tăng nồng độ vật liệu.

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

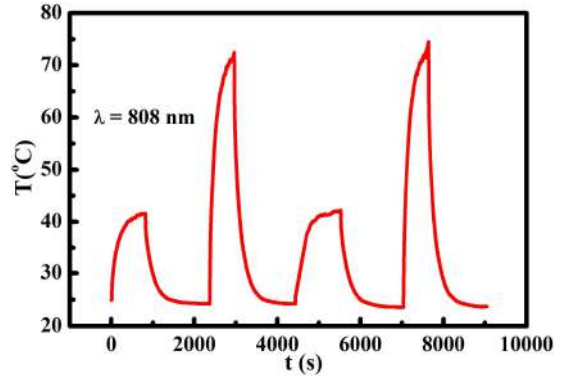


Hình 5.26. Phổ hấp thụ UV–Vis–NIR của (a) FeTA0 và FeTA2 tại nồng độ 0,05 mg/mL, và hiệu suất Mie tính toán theo bước sóng đối với (b) FeTA0 và (c) FeTA2.

Phổ hấp thụ UV-Vis-NIR (**Hình 5.26a**) cho thấy cả FeTA0 và FeTA2 đều có dải hấp thụ quanh ~ 300 nm, đặc trưng của Fe₃O₄ [220], và gần như không thay đổi sau khi bọc TA-Fe³⁺. Điều này cho thấy lớp phủ không làm biến đổi đáng kể cấu trúc điện tử vùng của lõi. Tuy nhiên, phân tích theo lý thuyết Mie (**Hình 5.26b–c**) cho thấy sự khác biệt rõ về cơ chế suy giảm quang học. Ở mẫu Fe₃O₄, tán xạ đóng góp

đáng kể vào hiệu suất tắt dần (Q_{ext}), trong khi ở FeTA2, hấp thụ (Q_{abs}) chiếm ưu thế. Do đó, tỉ số Q_{abs}/Q_{ext} tiến gần 1.

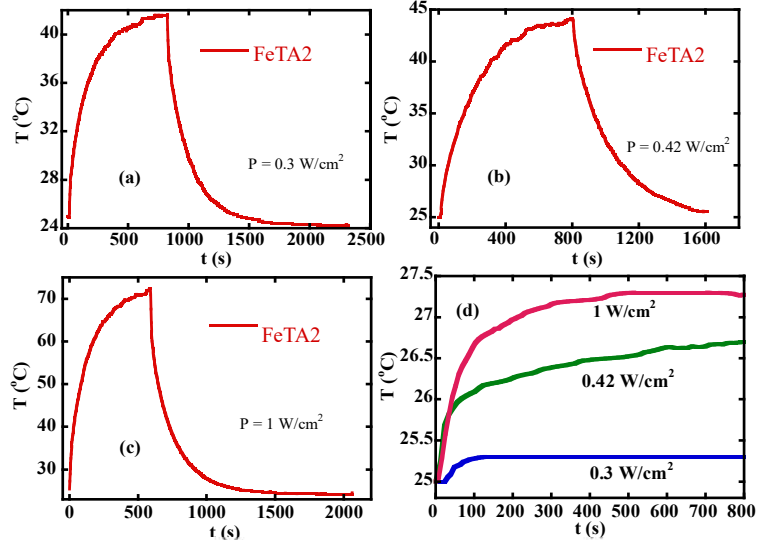
Kết quả này cho thấy sự tăng cường quang–nhiệt không đến từ việc tăng hấp thụ tổng thể mà từ sự chuyển dịch cơ chế suy giảm sang hấp thụ phi phát xạ. Trong hệ TA- Fe^{3+} , các quá trình chuyển dịch điện tích phối tử - kim loại và tổn hao điện môi thúc đẩy chuyển hóa năng lượng photon thành dao động mạng hiệu quả hơn, qua đó nâng cao hiệu suất sinh nhiệt dù phổ hấp thụ gần như không thay đổi.



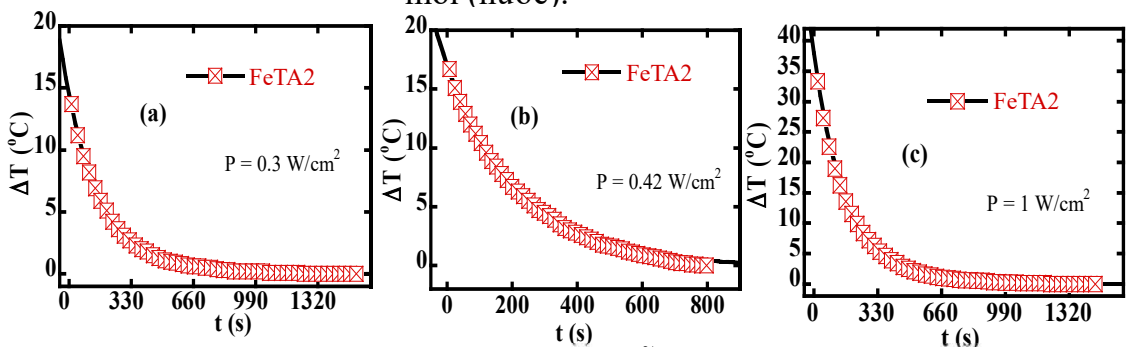
Hình 5.27. Độ ổn định quang nhiệt của các hạt nano FeTA2 được đánh giá thông qua các chu kỳ.

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

Hình 5.27 cho thấy nhiệt độ cực đại ổn định qua nhiều chu kỳ bật/tắt lặp lại của chiếu xạ laser ($\lambda = 808$ nm) trong 9000s với các mức công suất lần lượt là 0,3 và 1,0 W/cm², xác nhận độ bền quang–nhiệt cao của mẫu FeTA2. Hiệu suất chuyển đổi quang–nhiệt (η) được xác định từ các đường cong gia nhiệt–làm nguội (Hình 5.28–5.30) theo phương trình (2.23), trong



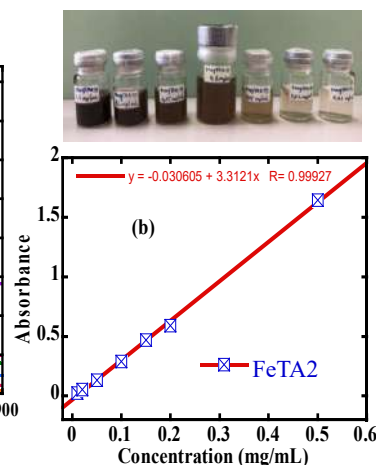
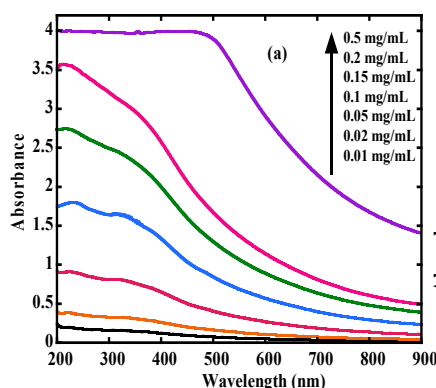
Hình 5.28. Đường cong gia nhiệt–làm nguội của FeTA2: (a–b) tại nồng độ 1,0 mg/mL dưới công suất 0,3 và 1,0 W/cm²; (c) tại nồng độ 0,5 mg/mL dưới công suất 0,42 W/cm²; và (d) mẫu đối chứng dung môi (nước).



Hình 5.29. Các đường cong làm nguội của mẫu FeTA2 và đường làm khớp tại ba mật độ công suất: (a) 0,3 W/cm², (b) 0,42 W/cm² và (c) 1,0 W/cm² để xác định τ .

đó quá trình làm nguội tuân theo hàm mũ cho phép trích xuất hằng số thời gian giảm nhiệt τ (Hình 5.29), trong khi độ hấp thụ tại 808 nm được xác định từ phổ UV–Vis–NIR theo định luật Beer–Lambert

(Hình 5.30).



Hình 5.30. (a) Phổ hấp thụ UV–Vis–NIR của mẫu

Các giá trị η thu FeTA2 với nồng độ khác nhau, cho thấy sự phụ thuộc được trong khoảng 19,7– tuyến tính của A_λ tại 808 nm theo nồng độ (b).

30,6%, với trung bình $\sim 25\%$ (Bảng 5.6). Sự biến thiên này cho thấy η không phải là hằng số nội tại mà phụ thuộc mạnh vào điều kiện thực nghiệm, đặc biệt là độ hấp thụ quang học A_λ . Theo biểu thức $\eta \propto (1 - 10^{-A_\lambda})$, các hệ có hấp thụ cao có thể cho η thấp hơn dù khả năng sinh nhiệt thực tế lớn.

Bảng 5.6. Hiệu suất chuyển đổi quang–nhiệt (η) được tính toán cho mẫu FeTA2 từ các đường cong làm nguội tại các mức công suất 0,3; 0,42 và 1,0 W/cm².

Nồng độ (mg/mL)	τ (s)	Q_0 (mW)	$\Delta T_{\max}$ (°C)	A_λ	I (mW)	η (%)
0,5	213,7	19,6	17,1	1,64*	420	19,7
1,0	190,9	3,6	14,5	3,28*	300	30,6
1,0	166,3	34,0	38,0	3,28*	1000	25,3

*: A_λ được suy ra từ đường làm khớp theo định luật Beer–Lambert (Hình 5.30b).

So với các nghiên cứu khác, giá trị η của hệ Fe₃O₄@TA-Fe³⁺ thấp hơn polymer TA-Fe³⁺ ($\sim 45\%$) nhưng cao hơn các lớp phủ không hoạt tính như PVP ($\sim 18\%$) (Bảng P7.1-Phụ lục 7). Điều này phản ánh sự cân bằng giữa hấp thụ mạnh của lõi Fe₃O₄ kích thước nhỏ và hiệu ứng tăng cường từ lớp phủ TA-Fe³⁺.

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

Các đường cong gia nhiệt được thực hiện dưới từ trường xoay chiều với biên độ $H = 12$ kA/m và tần số $f = 340$ kHz, tương ứng $H \cdot f = 4,08 \times 10^9$ A·m⁻¹·s⁻¹ (Hình 5.31), nằm trong giới hạn an toàn sinh học được chấp nhận cho các ứng dụng y sinh. Dưới điều kiện này, các mẫu Fe₃O₄ thể hiện khả năng sinh nhiệt đáng kể, với giá trị SAR_{mag} tăng từ 125,8 W/g đối với mẫu chưa bọc (FeTA0) lên 154,2 W/g đối với mẫu phủ TA-Fe³⁺ (FeTA2).

Sự gia tăng này cần được phân tích trong khuôn khổ động học hồi phục từ của

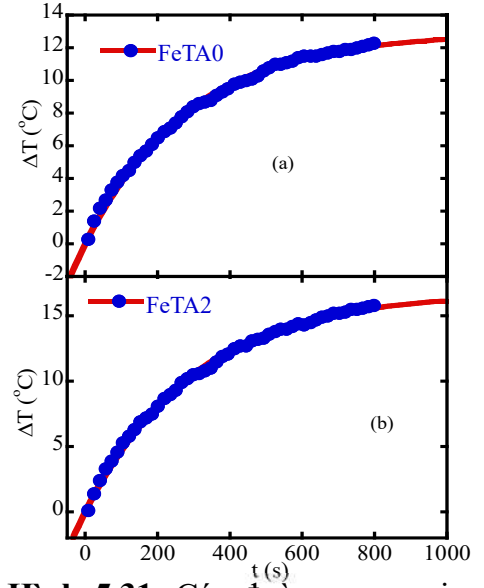
hạt nano. Đối với các hạt Fe_3O_4 kích thước khoảng 14 nm, cơ chế hồi phục Néel chiếm ưu thế so với hồi phục Brown do chuyển động quay của hạt bị hạn chế bởi lớp phủ TA- Fe^{3+} làm tăng bán kính động học và độ nhớt của môi trường phân tán. Với các tham số điển hình ($K \approx 1,1 \times 10^4 \text{ J/m}^3$, $\tau_0 \approx 10^{-9} \text{ s}$), thời gian hồi phục $\tau_N \approx 4 \times 10^{-8} \text{ s}$, nhỏ hơn đáng kể so với chu kỳ từ trường ($\sim 3 \mu\text{s}$), cho thấy hệ hoạt động trong miền $\omega\tau_{\text{eff}} < 1$ nhưng gần vùng tối ưu hơn. Trong điều kiện này, năng lượng từ trường được tiêu tán hiệu quả thông qua thành phần cảm từ ngược pha, vốn phụ thuộc mạnh vào sự phù hợp giữa thời gian hồi phục và tần số kích thích.

Việc phủ lớp TA- Fe^{3+} không chỉ đóng vai trò như một lớp cách ly cơ học, mà còn làm biến đổi đáng kể trạng thái spin tại bề mặt. Các tương tác phối trí giữa Fe^{3+} và nhóm polyphenol tạo ra một lớp spin mất trật tự, dẫn đến tăng cường dị hướng hiệu dụng tại vùng tiếp giáp và mở rộng phổ thời gian hồi phục. Sự phân bố rộng hơn của τ_N cho phép một phần các hạt tiến gần hơn tới điều kiện tối ưu $\omega\tau_{\text{eff}} \approx 1$, từ đó làm tăng thành phần tổn hao từ và nâng cao hiệu suất gia nhiệt.

Ngoài ra, sự hiện diện của lớp phủ còn làm giảm tương tác từ-lưỡng cực trực tiếp giữa các hạt, hạn chế hiện tượng khóa tương tác (*interaction blocking*) và duy trì trạng thái gần siêu thuận từ ở nhiệt độ phòng. Điều này góp phần giữ cho quá trình hồi phục từ diễn ra linh hoạt hơn dưới kích thích trường xoay chiều. Như vậy, sự gia tăng SAR_{mag} trong hệ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TA-Fe}^{3+}$ không phải là hệ quả của một cơ chế đơn lẻ, mà là kết quả của sự điều chỉnh đồng thời các yếu tố động học và cấu trúc, bao gồm: (i) ưu thế của hồi phục Néel trong miền kích thước nano; (ii) sự điều chỉnh phân bố thời gian hồi phục do hiệu ứng bề mặt, và (iii) sự suy giảm tương tác liên hạt nhờ lớp phủ hữu cơ. Những kết quả này cho thấy việc thiết kế lớp phủ không chỉ ảnh hưởng đến tính chất hóa học và ổn định keo, mà còn đóng vai trò then chốt trong việc tối ưu hóa hiệu suất gia nhiệt từ của hệ nano.

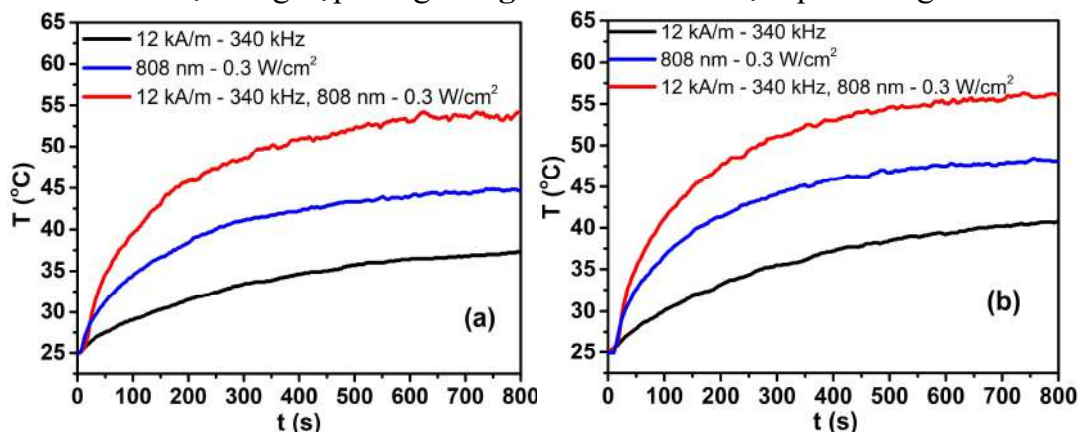
5.2.9. Đặc trưng gia nhiệt dưới kích thích từ, quang đơn lẻ và kết hợp

Để làm rõ hiệu ứng gia nhiệt dưới kích thích đồng thời, các thí nghiệm được thực hiện trên hai hệ FeTA0 và FeTA2 dưới ba chế độ: chiếu laser NIR (808 nm; $0,3 \text{ W/cm}^2$), từ trường xoay chiều ($H = 12 \text{ kA/m}$, $f = 340 \text{ kHz}$), và kích thích đồng thời.



Hình 5.31. Các đường cong gia nhiệt và đường làm khớp Box-Lucas của (a) FeTA0 và (b) FeTA2 tại nồng độ 1,5 mg/mL.

Các đường cong gia nhiệt tương ứng được trình bày trong **Hình 5.32**, trong khi các giá trị ΔT và SAR được tổng hợp trong **Bảng 5.7** và so sánh trực quan trong **Hình 5.33**.

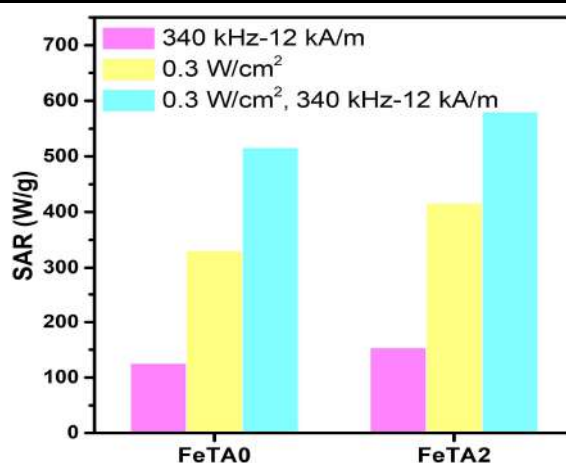


Hình 5.32. Đường cong gia nhiệt của các mẫu (a) và FeTA0 và (b) và FeTA2 tại nồng độ 1,5 mg/mL dưới ba điều kiện kích thích khác nhau.

Bảng 5.7. So sánh giá trị ΔT và SAR của các mẫu FeTA0 và FeTA2 dưới ba chế độ đốt nhiệt khác nhau tại nồng độ 1,5 mg/mL.

Mẫu	Kích thích laser: 808 nm-0,3 W/cm ²		Kích thích từ trường: 340 kHz-12 kA/m		Kích thích đồng thời: (808 nm-0,3 W/cm ²) + (340 kHz-12 kA/m)	
	ΔT (°C)	SAR_{pho} (W/g)	ΔT (°C)	SAR_{mag} (W/g)	ΔT (°C)	SAR_{com} (W/g)
FeTA0	44,7	330,3	37,3	125,8	54,1	515,6
FeTA2	48,1	415,8	40,7	154,2	56,2	579,6

Kết quả cho thấy việc phủ TA-Fe³⁺ làm tăng đồng thời cả ba đại lượng SAR_{pho} , SAR_{mag} , và SAR_{com} . Sự gia tăng của SAR_{pho} phù hợp với các phân tích trong **Mục 5.2.7**, phản ánh vai trò của lớp polyphenol-kim loại trong việc tăng cường hấp thụ và suy giảm phi phát xạ. Đáng chú ý hơn, SAR_{mag} cũng tăng mặc dù từ độ bão hòa giảm sau khi phủ (**Bảng 5.4**), cho thấy hiệu suất gia nhiệt từ không chỉ phụ thuộc vào M_s mà còn bị chi phối mạnh bởi động học hồi phục và trạng thái spin bề mặt.



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

Trong chế độ kích thích đồng thời, SAR_{com} đạt 516 W/g đối với FeTA0 và 579 W/g đối với FeTA2, tương đương với các hệ lai kim loại-ferit như Fe₃O₄@Au đã

được báo cáo trước đó [210], mặc dù điều kiện kích thích trong nghiên cứu này tương đối thấp hơn. Tuy nhiên, do SAR phụ thuộc mạnh vào các tham số ngoại (H, f, I), việc so sánh trực tiếp là chưa đủ. Để khắc phục điều này, các giá trị SAR được chuẩn hóa gần đúng thông qua hai đại lượng đặc trưng: công suất tổn đặc trưng ILP_{mag} cho cơ chế từ–nhiệt (**phương trình (2.29)**) và một hệ số tương tự $ILP_{pho} = SAR_{pho}/I$ cho cơ chế quang–nhiệt. Trên cơ sở đó, một biểu thức chuẩn hóa kết hợp được đề xuất nhằm so sánh SAR_{com} giữa các điều kiện khác nhau:

$$SAR_{com}^{renorm} \approx 0,5 \cdot SAR_{com}^a \cdot \frac{H_b^2 \cdot f_b}{H_a^2 \cdot f_a} + 0,5 \cdot SAR_{com}^a \cdot \frac{I_b}{I_a}, \quad (5.3)$$

với a và b biểu thị hai điều kiện thực nghiệm khác nhau để so sánh.

Kết quả tổng hợp trong **Bảng P7.2-Phụ lục 7** cho thấy ngay cả sau khi chuẩn hóa, các giá trị SAR_{com} của hệ $Fe_3O_4@TA-Fe^{3+}$ vẫn nằm trong nhóm cao trong các hệ ferit siêu thuận từ, khẳng định hiệu quả của sự phối trí polyphenol-kim loại trong việc tối ưu hóa gia nhiệt hai chế độ.

Tuy nhiên về cơ chế, hiệu ứng tăng cường dưới kích thích đồng thời không thể giải thích đơn thuần bằng sự cộng tuyến tính của hai kênh sinh nhiệt. Thay vào đó, một cơ chế hiệp đồng dựa trên phản hồi nhiệt–động học được đề xuất. Cụ thể, dưới chiếu xạ laser, lớp phủ TA tạo ra gia nhiệt cục bộ, làm tăng nhiệt độ của hạt nano. Sự gia tăng nhiệt độ này dẫn đến giảm năng lượng dị hướng hiệu dụng (KV), từ đó rút ngắn thời gian hồi phục Néel theo quan hệ hàm mũ. Khi τ_N tiến gần hơn đến điều kiện tối ưu $\omega\tau_{eff} \approx 1$, thành phần cảm từ χ'' tăng lên, làm tăng công suất tiêu tán từ. Cơ chế này tạo ra một vòng phản hồi hiệu quả: gia nhiệt quang $\rightarrow$ giảm $\tau_N \rightarrow$ tăng tổn hao từ $\rightarrow$ tăng nhiệt $\rightarrow$ tiếp tục giảm τ_N . Do đó, SAR_{com} có thể vượt giá trị dự đoán từ tổng $SAR_{pho} + SAR_{mag}$, thể hiện bản chất hiệp đồng của hệ. Đồng thời, sự chồng lấp không gian giữa các vùng hấp thụ quang và vùng tiêu tán từ giúp giảm gradient nhiệt cục bộ, dẫn đến sự phân bố nhiệt đồng đều và hiệu quả hơn trong môi trường keo.

Phân tích động học cũng cho thấy đối với các hạt Fe_3O_4 thời gian hồi phục τ_N cỡ 10^{-8} s, nhỏ hơn đáng kể so với chu kỳ từ trường ($\sim 3 \mu s$), đảm bảo khả năng đáp ứng động học hiệu quả. Sự hiện diện của lớp TA- Fe^{3+} không chỉ hạn chế hồi phục Brown mà còn tạo ra các trạng thái spin mất trật tự tại bề mặt, góp phần mở rộng phổ thời gian hồi phục và tăng cường tổn hao từ.

Về điều kiện thí nghiệm, tích $H \cdot f = 4,08 \times 10^9 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ nằm trong giới hạn an toàn sinh học mở rộng được đề xuất trong các nghiên cứu gần đây [99,223], trong khi công suất laser $0,3 \text{ W/cm}^2$ cũng phù hợp với ngưỡng an toàn trong vùng cận hồng ngoại [224]. Điều này cho thấy các kết quả đạt được không chỉ có ý nghĩa về mặt cơ

chế mà còn mang tính khả thi cho các ứng dụng y sinh.

Nhìn chung, hệ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TA-Fe}^{3+}$ thể hiện hiệu suất gia nhiệt hai chế độ cao trong điều kiện kích thích an toàn, với mức tăng SAR_{com} đáng kể so với từng cơ chế đơn lẻ. Sự tăng cường này bắt nguồn từ sự tương tác chặt chẽ giữa động học hồi phục từ và hiệu ứng gia nhiệt quang, được điều chỉnh thông qua cấu trúc vùng tiếp giáp polyphenol–kim loại. Những kết quả này khẳng định rằng việc thiết kế lớp phủ không chỉ cải thiện tính ổn định keo và tính chất quang học, mà còn đóng vai trò quyết định trong việc điều khiển cơ chế hiệp đồng của các hệ nano đa chức năng.

5.3. So sánh chuyển đổi năng lượng trong hai hệ nano tổ hợp $\text{MFe}_2\text{O}_4\text{-Ag}$ và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TA-Fe}^{3+}$

Hai hệ nano tổ hợp được khảo sát trong luận án $\text{MFe}_2\text{O}_4\text{-Ag}$ (với $\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}$) và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TA-Fe}^{3+}$ đại diện cho hai cách tiếp cận khác nhau trong chế tạo vùng tiếp giáp, tương ứng với hai cơ chế chuyển đổi năng lượng chi phối: (i) cơ chế plasmon–từ trong hệ kim loại–ferit và (ii) cơ chế phối trí polyphenol–từ trong hệ hữu cơ–ferit tạo thêm kênh chuyển đổi năng lượng giữa phức TA-Fe^{3+} và ferit bên cạnh các kênh chuyển đổi năng lượng của các điện tử trong ferit. Việc đặt hai hệ này trong cùng một khung phân tích cho phép làm rõ vai trò của bản chất vùng tiếp giáp đối với hiệu quả chuyển đổi năng lượng đa trường.

Đối với hệ $\text{MFe}_2\text{O}_4\text{-Ag}$, quá trình hấp thụ quang chủ yếu được chi phối bởi cộng hưởng plasmon bề mặt cục bộ của Ag. Năng lượng photon được hấp thụ thông qua dao động tập thể của electron dẫn, sau đó suy giảm phi phát xạ tạo ra nhiệt. Tuy nhiên, hiệu quả của cơ chế này phụ thuộc mạnh vào điều kiện cộng hưởng bước sóng và bị giới hạn bởi sự cạnh tranh giữa hấp thụ và tán xạ theo lý thuyết Mie. Đồng thời, trong chế độ từ-nhiệt, hiệu suất bị chi phối bởi mối tương quan giữa biên độ trường và lực kháng từ (H/H_c), khiến các hệ từ cứng như CoFe_2O_4 hoạt động trong miền giới hạn bởi trường. Do đó, trong hệ $\text{MFe}_2\text{O}_4\text{-Ag}$, hai kênh sinh nhiệt (plasmon và từ) tồn tại tương đối độc lập và mức độ hiệp đồng bị giới hạn bởi các ràng buộc nội tại của từng cơ chế. Ngược lại, trong hệ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TA-Fe}^{3+}$, lớp phủ polyphenol-kim loại không tạo ra cộng hưởng plasmon, nhưng lại thiết lập một vùng tiếp giáp hóa học linh hoạt, nơi các trạng thái điện tử và spin bị biến dạng mạnh, tạo ra kênh chuyển đổi năng lượng mới hiệu quả hơn, đó là LMCT của phức polyphenol-kim loại có xác suất phi phát xạ cao, dẫn đến hiệu suất chuyển đổi quang-nhiệt lớn và tạo ra giá trị SAR cao. Về mặt quang học, sự hấp thụ không đến từ một mode cộng hưởng sắc nét mà từ các chuyển dời điện tích và dải hấp thụ liên tục liên quan đến phức TA-Fe^{3+} . Quan trọng hơn, lớp phủ này tạo ra một lớp spin mất trật tự và điều chỉnh dị hướng hiệu dụng tại bề mặt, từ đó làm thay đổi phổ thời gian hồi phục Néel của hệ. Khi kết hợp với gia nhiệt quang, sự giảm dị hướng do tăng nhiệt độ đưa hệ tiến gần hơn đến điều

kiện động học tối ưu ($\omega\tau_{\text{eff}} \approx 1$), tạo ra một cơ chế phản hồi thuận lợi giữa hai kênh sinh nhiệt. Do đó, hiệu ứng gia nhiệt trong hệ này mang bản chất hiệp đồng nội tại, thay vì chỉ là sự cộng tuyến tính.

Từ đây có thể rút ra một khác biệt cơ bản: trong khi hệ $\text{MFe}_2\text{O}_4\text{-Ag}$ tối ưu hóa chuyển đổi năng lượng thông qua các cơ chế vật lý riêng rẽ (plasmon và từ), thì hệ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TA-Fe}^{3+}$ 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.

Từ đó, có thể đề xuất khung phân loại gồm: (i) hệ từ-plasmonic, phụ thuộc cộng hưởng và Mie; (ii) hệ từ-phức kim loại, chi phối bởi động học hồi phục và hiệu ứng phi cân bằng. Do đó tối ưu hóa không nằm ở từng pha riêng lẻ mà ở thiết kế vùng tiếp giáp để liên hợp các kênh năng lượng.

Kết luận Chương 5

Chương này trình bày kết quả khảo sát hệ $\text{MFe}_2\text{O}_4\text{-Ag}$ và hệ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TA-Fe}^{3+}$, nhằm làm rõ khả năng tăng cường chuyển đổi năng lượng từ và quang thành nhiệt cũng như vai trò của thành phần tổ hợp và vùng tiếp giáp.

Đối với hệ $\text{MFe}_2\text{O}_4\text{-Ag}$, sự kết hợp với Ag làm tăng đáp ứng nhiệt dưới kích thích từ-quang; hiệu ứng plasmon góp phần tăng cường hấp thụ quang, trong khi mức độ tăng cường phụ thuộc vào bản chất ferit và đặc trưng của hệ tổ hợp. Như vậy, việc bổ sung thành phần plasmon là một hướng tiếp cận khả thi để tăng cường quá trình chuyển đổi năng lượng thành nhiệt.

Đối với hệ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TA-Fe}^{3+}$, lớp phối trí TA- Fe^{3+} mở rộng khả năng hấp thụ quang trong vùng khả kiến-NIR và tạo thêm các kênh chuyển đổi quang-nhiệt, trong đó LMCT giữ vai trò chủ đạo và IVCT của Fe_3O_4 đóng góp bổ trợ. Sự phối hợp giữa hấp thụ quang và hồi phục Néel góp phần tăng cường đáp ứng nhiệt dưới kích thích kết hợp, trong khi kích thước thủy động lớn làm giảm đáng kể đóng góp của hồi phục Brown.

Có thể thấy công suất tỏa nhiệt phụ thuộc vào sự phối hợp giữa đặc trưng của vật liệu từ nền và cấu trúc của vùng tiếp giáp. Hai hệ ferit-plasmon và ferit-phức phối trí hữu cơ-kim loại vì vậy cung cấp hai cách tiếp cận khác nhau để điều khiển các kênh hấp thụ và tiêu tán năng lượng. Trong đó, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TA-Fe}^{3+}$ cho thấy tiềm năng rõ rệt hơn đối với định hướng phát triển vật liệu trong các ứng dụng y sinh.

Như vậy, kết quả Chương 5 tiếp nối trực tiếp việc lựa chọn và đặc trưng vật liệu nền ở Chương 4, đồng thời hoàn thiện mạch nghiên cứu từ cấu trúc – tính chất → lựa chọn vật liệu → thiết kế tổ hợp → đáp ứng nhiệt → giải thích cơ chế, qua đó xác lập cơ sở khoa học cho việc phát triển các hệ nano từ-quang có khả năng tăng cường chuyển đổi năng lượng thành nhiệt.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

A. KẾT LUẬN

Từ các kết quả nghiên cứu, luận án đã đạt được mục tiêu đề ra về làm rõ mối liên hệ cấu trúc–tính chất của nano ferit MFe_2O_4 ($M = Co, Fe, Mn$), lựa chọn vật liệu nền và phát triển các hệ vật liệu tổ hợp từ–quang nhằm tăng cường khả năng chuyển đổi năng lượng thành nhiệt. Các kết quả chính được tóm tắt như sau:

1. Làm rõ cơ sở cấu trúc và điều kiện chế tạo để lựa chọn vật liệu ferit nền.

Các hệ nano MFe_2O_4 được chế tạo thành công bằng phương pháp đồng kết tủa và đồng kết tủa xanh hỗ trợ vi sóng, với sự hình thành pha spinel được xác nhận bằng phân tích cấu trúc. Kết quả cho thấy pH chủ yếu chi phối quá trình tạo mầm, trong khi nhiệt độ chi phối động học phát triển tinh thể; bên cạnh đó, độ tan của ion M^{2+} và năng lượng ổn định trường tinh thể góp phần quyết định kích thước, vi cấu trúc và sự phân bố cation. Sự khác biệt về quá trình hình thành $CoFe_2O_4$, Fe_3O_4 và $MnFe_2O_4$, với kích thước tinh thể tương ứng khoảng 14,0; 9,2 và 29,5 nm, cho thấy cấu trúc spinel chịu ảnh hưởng đồng thời của các yếu tố nhiệt động và động học, qua đó cung cấp cơ sở lựa chọn và kiểm soát vật liệu ferit nền.

2. Thiết lập mối liên hệ giữa cấu trúc, tính chất từ và tính chất quang của ferit nền.

Kết quả cho thấy kích thước hạt, trạng thái kết tụ, tương tác lưỡng cực và dị hướng từ có ảnh hưởng đáng kể đến trạng thái từ của các hệ nano. Các mô hình Bloch, Kneller, Callen–Callen và mô hình siêu thuận từ có tương tác được sử dụng để định lượng sự phụ thuộc nhiệt độ của từ độ, lực kháng từ, dị hướng từ và nhiệt độ khóa. Đối với tính chất quang, các phép đo Raman, UV–Vis và PL được kết hợp để xác định các đặc trưng dao động, vùng cấm quang học và các quá trình chuyển dời, từ đó xây dựng giản đồ mức năng lượng bán thực nghiệm. Các kết quả này thiết lập cơ sở vật lý để đánh giá khả năng hấp thụ và chuyển đổi năng lượng của từng ferit nền.

3. Lựa chọn $CoFe_2O_4$ và Fe_3O_4 làm vật liệu nền cho các hệ tổ hợp.

Phân tích tổng hợp các đặc trưng từ và quang cho thấy $CoFe_2O_4$ với $M_s = 72,06$ emu/g ở nhiệt độ phòng, có trạng thái feri từ và tỷ số Q_{abs}/Q_{ext} xấp xỉ 1 ở vùng bước sóng trên 500 nm; Fe_3O_4 với $M_s = 48,88$ emu/g, thể hiện trạng thái siêu thuận từ và cũng có Q_{abs}/Q_{ext} xấp xỉ 1 trong vùng bước sóng khảo sát. Trong khi đó, $MnFe_2O_4$ có $M_s = 61,52$ emu/g, thể hiện trạng thái siêu thuận từ có tương tác và $Q_{abs}/Q_{ext} < 1$ trong vùng khảo sát. Kết quả cho thấy $CoFe_2O_4$ và Fe_3O_4 có đặc trưng hấp thụ quang thuận lợi hơn, đồng thời có các đặc trưng từ và kích thước hạt phù hợp cho chuyển đổi từ–nhiệt. Trên cơ sở đó, $CoFe_2O_4$ và Fe_3O_4 được lựa chọn làm vật liệu nền cho hai chiến lược tổ hợp khác nhau.

4. Tăng cường đáp ứng nhiệt bằng hệ ferit–plasmon MFe_2O_4 –Ag.

Các hệ MFe_2O_4 –Ag ($M = Co, Fe$) được chế tạo thành công và được đánh giá về đáp ứng từ–nhiệt, quang–nhiệt và đáp ứng dưới kích thích kết hợp. Đặc trưng quang được phân tích trên cơ sở hấp thụ, tán xạ và hiệu ứng plasmon của Ag kết hợp với đặc trưng quang của ferit. Dưới kích thích đồng thời từ–quang, mẫu CoA_2 đạt SAR 76 W/g so với 49 W/g của mẫu CoA_0 , trong khi FeA_2 đạt 116 W/g so với 69 W/g của FeA_0 . Như vậy, sự hiện diện của Ag làm tăng SAR lần lượt khoảng 55% và 68% đối với hai hệ $CoFe_2O_4$ và Fe_3O_4 , qua đó chứng minh bằng thực nghiệm hiệu quả của chiến lược tổ hợp ferit–plasmon trong tăng cường chuyển đổi năng lượng thành nhiệt.

5. Phát triển hệ phi plasmonic $Fe_3O_4@TA-Fe^{3+}$ và xác lập cơ chế tăng cường chuyển đổi quang–nhiệt.

Lớp phối trí $TA-Fe^{3+}$ tạo thêm khả năng hấp thụ trong vùng khả kiến–NIR và mở rộng các kênh chuyển đổi quang–nhiệt của Fe_3O_4 . Đối với mẫu $FeTA_2$, hiệu suất chuyển đổi quang–nhiệt đạt 30,6%, trong khi SAR dưới kích thích đồng thời đạt 580 W/g, cao hơn 516 W/g của mẫu $FeTA_0$. Phân tích cơ chế cho thấy LMCT là kênh chuyển đổi chủ đạo, trong khi IVCT trong Fe_3O_4 đóng góp bổ trợ. Sự kết hợp giữa hấp thụ quang và hồi phục Néel góp phần tăng cường đáp ứng nhiệt, trong khi kích thước thủy động lớn làm giảm đáng kể đóng góp của hồi phục Brown. Đáp ứng nhiệt đạt tối ưu tại hàm lượng $TA-Fe^{3+}$ thích hợp, cho thấy thành phần, cấu trúc bề mặt và vùng tiếp giáp là những tham số quan trọng có thể được khai thác để điều khiển quá trình chuyển đổi năng lượng thành nhiệt.

6. Xác lập cơ sở khoa học cho thiết kế vật liệu nano từ–quang có khả năng tăng cường công suất tỏa nhiệt.

So sánh hai hệ MFe_2O_4 –Ag và $Fe_3O_4@TA-Fe^{3+}$ cho thấy khả năng tăng cường công suất tỏa nhiệt là kết quả của sự phối hợp giữa tính chất của vật liệu từ nền, đặc trưng của thành phần quang–hoạt tính và cấu trúc vùng tiếp giáp, thay vì chỉ phụ thuộc vào một đại lượng từ riêng lẻ. Hệ MFe_2O_4 –Ag chứng minh hiệu quả của chiến lược ferit–plasmon, với mức tăng SAR dưới kích thích đồng thời lần lượt khoảng 55% và 68% đối với $CoFe_2O_4$ –Ag và Fe_3O_4 –Ag; trong khi $Fe_3O_4@TA-Fe^{3+}$ chứng minh khả năng khai thác cơ chế phi plasmonic dựa trên LMCT, đạt hiệu suất chuyển đổi quang–nhiệt 30,6% và SAR 580 W/g trong điều kiện khảo sát. Các kết quả này chứng minh tính khả thi của hai chiến lược tổ hợp khác nhau trong điều khiển và tăng cường quá trình chuyển đổi năng lượng thành nhiệt, đồng thời cung cấp cơ sở khoa học cho việc phát triển các hệ vật liệu hoạt động trong vùng NIR và có tiềm năng phù hợp hơn với định hướng ứng dụng y sinh.

B. KIẾN NGHỊ VÀ HƯỚNG NGHIÊN CỨU TIẾP THEO

- Tiếp tục tối ưu hóa vật liệu nền và điều kiện kích thích từ, đặc biệt kích thước hạt, dị hướng từ, mức độ tương tác và trạng thái phân tán, nhằm đưa thời gian hồi phục của hệ tiến gần điều kiện động học thuận lợi ($\omega\tau_{\text{eff}} \approx 1$), qua đó nâng cao hiệu quả chuyển đổi từ–nhiệt.

- Phát triển các hệ vật liệu tổ hợp có cấu trúc giao diện được kiểm soát, bao gồm các hệ ferit–kim loại, ferit–polymer và ferit–vật liệu hai chiều; đồng thời nghiên cứu sâu hơn bản chất điện tử, quá trình chuyển điện tích và tương tác tại giao diện nhằm điều khiển các kênh tiêu tán năng lượng và tăng cường chuyển đổi quang–nhiệt.

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

- Đối với định hướng ứng dụng y sinh, cần chuyển từ các hệ mô hình sang các vật liệu có khả năng phân tán và ổn định trong môi trường nước, đáp ứng quang trong vùng NIR, đặc biệt NIR-I, đồng thời duy trì hiệu quả gia nhiệt từ–nhiệt và quang–nhiệt. Trên cơ sở đó, cần tiếp tục đánh giá độ ổn định, độc tính, khả năng 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 ($M = Co, Fe, Mn$) 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 Tuyen Ngan, Do Hung Manh, Pham Thanh Phong, 2025, Microwave-assisted co-precipitation synthesis of MFe_2O_4 nanoferrites ($M = Co$ 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 Tuyen Ngan, Le Viet Bau, Tran Dang Thanh, Do Hung Manh, Pham Thanh Phong, Nguyen Xuan Phuc, 2025, Structure-property relationships of $CoFe_2O_4$ and $MnFe_2O_4$ nanoferrites: Deep insights into optical and magnetic properties, *Ceram. Int.*, 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 $CoFe_2O_4$ –Ag and Fe_3O_4 –Ag ferrite–plasmonic nanocomposites, *Ceram. Int.*, 52, 31036-31051.
6. **Tran Thi Ngoc Nha**, Tran Thanh Dang, 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** et al, 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.

DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] D. S. Mathew, R. S. Juang, 2007, An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions, *Chem. Eng. J.*, 129, pp. 51–65.
- [2] M. I. A. A. Maksoud et al., 2022, Insights on magnetic spinel ferrites for targeted drug delivery and hyperthermia applications, *Nanotechnol. Rev.*, 11.
- [3] S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. Vander Elst, R. N. Muller, 2008, Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications, *Chem. Rev.*, 108(6), pp. 2064–2110.
- [4] R. Ghazi, T. K. Ibrahim, J. A. Nasir, S. Gai, G. Ali, I. Boukhris, Z. Rehman, 2025, Iron oxide based magnetic nanoparticles for hyperthermia, MRI and drug delivery applications: a review, *RSC Adv.*, 15, pp. 11587–11616.
- [5] R. Yang, X. Yu, C. Wei, C. Wu, W. Zhang, 2025, Fe₃O₄ clusters with high photothermal performance for photothermal therapy of tumor, *Chem. Eng. J.*, 504, 159045.
- [6] A. Espinosa, R. Di Corato, J. Kolosnjaj-Tabi, P. Flaud, T. Pellegrino, C. Wilhelm, 2016, The duality of iron oxide nanoparticles in cancer therapy: amplification of heating efficiency by magnetic hyperthermia and photothermal bimodal treatment, *ACS Nano*, 10(2), pp. 2436–2446.
- [7] J. Fu, J. Zhang, Y. Peng, J. Zhao, G. Tan, N. J. Mellors, E. Xie, W. Han, 2012, Unique magnetic properties and magnetization reversal process of CoFe₂O₄ nanotubes fabricated by electrospinning, *Nanoscale*, 4, 3932.
- [8] M. Y. Rafique, L. Q. Pan, Q. Javed, M. Z. Iqbal, H. M. Qiu, M. H. Farooq, Z. G. Guo, M. Tanveer, 2013, Growth of monodisperse nanospheres of MnFe₂O₄ with enhanced magnetic and optical properties, *Chin. Phys. B.*, 22(10), 107101.
- [9] M. Gerina et al., 2023, Size dependence of the surface spin disorder and surface anisotropy constant in ferrite nanoparticles, *Nanoscale Adv.*, 5, pp. 4563–4570.
- [10] N. Nazari, M. M. Golzan, K. Mabhouti, 2024, Study of Urbach energy and Kramers–Kronig on Mn and Zn doped NiFe₂O₄ ferrite nanopowder for the determination of structural and optical characteristics, *Sci. Rep.*, 14, 6407.
- [11] J. Zaanen, G. A. Sawatzky, J. W. Allen, 1985, Band gaps and electronic structure of transition-metal compounds, *Phys. Rev. Lett.*, 55, 418.
- [12] I. Balberg, H. L. Pinch, 1978, The optical absorption of iron oxides, *J. Magn. Magn. Mater.*, 7(1–4), pp. 12–15.
- [13] L.T.H. Phong, 2023, *Chế tạo, nghiên cứu các tính chất từ và khả năng sinh nhiệt của một số hệ nano nền Fe₃O₄*, Luận án Tiến sĩ Vật liệu điện tử, Học viện Khoa học và Công nghệ, Hà Nội
- [14] N.T.T. Linh, 2020, *Nghiên cứu chế tạo và tính chất của cấu trúc lai ferit từ - kim loại (Ag, Au) kích thước nano định hướng ứng dụng trong y sinh*, Luận án Tiến sĩ Hóa học, Học viện Khoa học và Công nghệ, Hà Nội

- [15] K.K. Kefeni, B. B. Mamba, 2020, Photocatalytic application of spinel ferrite nanoparticles and nanocomposites in wastewater treatment: Review, *Sustain. Mater. Technol.*, 23, e00140.
- [16] B. D. Cullity, C. D. Graham, 2009, *Introduction to Magnetic Materials*, Wiley-IEEE Press.
- [17] C. M. B. Henderson, J. M. Charnock, D. A. Plant, 2007, Cation occupancies in Mg, Co, Ni, Zn, Al ferrite spinels: a multi-element EXAFS study, *J. Phys. Condens. Matter.*, 19, 076214.
- [18] O. K. Mmesesi, N. Masunga, A. Kuvarega, T. T. I. Nkambule, B. B. Mamba, K. K. Kefeni, 2021, Cobalt ferrite nanoparticles and nanocomposites: Photocatalytic, antimicrobial activity and toxicity in water treatment, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 123, 105523.
- [19] H. M. Zaki, S. H. Al-Heniti, A. Hashhash, 2016, Effect of Al^{3+} ion addition on the magnetic properties of cobalt ferrite at moderate and low temperatures, *J. Magn. Magn. Mater.*, 401, pp. 1027–1032.
- [20] H. Bethe, 1929, *Termaufspaltung in Kristallen*, Ann. Phys. (Berlin), 35, pp. 133–208.
- [21] J. Van Vleck, 1932, Theory of the variations in paramagnetic anisotropy among different salts of the iron group, *Phys. Rev.*, 41, pp. 208–215.
- [22] C. M. Srivastava, G. Srinivasan, N. G. Nanadikar, 1979, Exchange constants in spinel ferrites, *Phys. Rev. B*, 19, pp. 499–508.
- [23] V. K. Mande, R. B. Borade, V. B. Raut, R. P. Pawar, 2024, Rietveld refinement and cation distribution of Zn-Al substituted NiFe_2O_4 ferrite nanoparticles, *J. Magn. Magn. Mater.*, 596, 171908.
- [24] B. Nandan, M. C. Bhatnagar, S. C. Kashyap, 2019, Cation distribution in nanocrystalline cobalt substituted nickel ferrites: X-ray diffraction and Raman spectroscopic investigations, *J. Phys. Chem. Solids.*, 129, pp. 298–306
- [25] K. R. Sanchez-Lievanos, J. L. Stair, K. E. Knowles, 2021, Cation Distribution in Spinel Ferrite Nanocrystals: Characterization, Impact on their Physical Properties, and Opportunities for Synthetic Control, *Inorg. Chem.*, 60, pp. 4291–4305
- [26] L. Kumar, P. Kumar, A. Narayan, M. Kar, 2013, Rietveld analysis of XRD patterns of different sizes of nanocrystalline cobalt ferrite, *Int. Nano Lett.*, 3, pp. 1–12.
- [27] S. N. Kane, M. Satalkar, 2017, Correlation between magnetic properties and cationic distribution of $\text{Zn}_{0.85}\text{Ni}_x\text{Mg}_{0.05}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanospinel ferrite: effect of Ni doping, *J. Mater. Sci.*, 52, pp. 3467–3477.
- [28] K. E. Sickafus, J. M. Wills, N. W. Grimes, 1999, Structure of spinel, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82(12), pp. 3279–3292.
- [29] T. R. Tatarchuk, M. Bououdina, N. D. Paliychuk, I. P. Yaremiy, V. V. Moklyak, 2017, Structural characterization and antistructure modeling of cobalt-substituted zinc ferrites, *J. Alloys Compd.*, 694(15), pp. 777–791.

- [30] M. N. Rahman, M. A. Hossain, 2026, Transition metal based spinel ferrites: a review, *Mater. Today Sustain.*, 33, 101252.
- [31] T. Abbas et al, 1992, X-ray diffraction study of the cation distribution in the Mn-Zn-ferrites, *Solid State Commun.*, 82, pp. 701–703.
- [32] V. J. Angadi et al., 2017, Structural, electrical and magnetic properties of Sc^{3+} doped Mn-Zn ferrite nanoparticles, *J. Magn. Magn. Mater.*, 424, pp. 1–11.
- [33] Y. Yafet, C. Kittel, 1952, Antiferromagnetic arrangements in ferrites, *Phys. Rev.*, 87, 290.
- [34] V. J. Angadi, B. Rudraswamy, K. Sadhana, K. Praveena, 2016, Structural and magnetic properties of manganese zinc ferrite nanoparticles prepared by solution combustion method using mixture of fuels, *J. Magn. Magn. Mater.*, 409, pp. 111–115.
- [35] H. L. Andersen, M. Christensen, 2015, In situ powder X-ray diffraction study of magnetic CoFe_2O_4 nanocrystallite synthesis, *Nanoscale*, 7, pp. 3481–3490.
- [36] M. Benz, 2012, Superparamagnetism: Theory and Applications, pp.1-27.
- [37] Q. Li, Christina et al, 2017, Correlation between particle size/ domain structure and magnetic properties of highly crystalline Fe_3O_4 nanoparticles, *Sci. Rep.*, 7
- [38] K. M. Krishnan et al., 2006, Nanomagnetism and spin electronics: materials, microstructure and novel properties, *J. Mater. Sci.*, 41, pp. 793–815.
- [39] F. Ozel, H. Kockar, 2015, Growth and characterizations of magnetic nanoparticles under hydrothermal conditions: Reaction time and temperature, *J. Magn. Magn. Mater.*, 373, pp. 213–216.
- [40] S. M. Ansari, B. B. Sinha, D. Phase, D. Sen, P. U. Sastry, Y. D. Kolekar, C. V. Ramana, 2019, Particle size, morphology, and chemical composition controlled CoFe_2O_4 nanoparticles with tunable magnetic properties via oleic acid based solvothermal synthesis for application in electronic devices, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2, pp. 1828–1843.
- [41] V. Blanco-Gutiérrez, E. Climent-Pascual, R. Sáez-Puche, M. J. Torralvo-Fernández, 2016, Temperature dependence of superparamagnetism in CoFe_2O_4 nanoparticles and $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanocomposites, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18, pp. 9186–9193.
- [42] S. T. Xu, Y. Q. Ma, G. H. Zheng, Z. X. Dai, 2015, Simultaneous effects of surface spins: rarely large coercivity, high remanence magnetization and jumps in the hysteresis loops observed in CoFe_2O_4 nanoparticles, *Nanoscale*, 7, 6520.
- [43] G. Gnanaprakash, J. Philip, B. Raj, 2007, Effect of divalent metal hydroxide solubility product on the size of ferrite nanoparticles, *Mater. Lett.*, 61, pp. 4545–4548.
- [44] P. T. Phong, L. H. Nguyen, L. T. H. Phong et al., 2017, Study of specific loss power of magnetic fluids with various viscosities, *J. Magn. Magn. Mater.*, 428, pp. 36–42.
- [45] R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, E. J. McNiff Jr., S. Foner, 1997, Surface spin disorder in ferrite nanoparticles, *J. Appl. Phys.*, 81, pp. 5552–5557.

- [46] S. Mishra, M. D. Yadav, 2024, Magnetic Nanoparticles: A Comprehensive Review from Synthesis to Biomedical Frontiers, *Langmuir*, 40, pp. 17239–17269.
- [47] H. Khurshid, W. Li, M.-H. Phan, P. Mukherjee, G. C. Hadjipanayis, H. Srikanth, 2012, Surface spin disorder and exchange-bias in hollow maghemite nanoparticles, *Appl. Phys. Lett.*, 101, 022403.
- [48] T. Tatarchuk, 2024, Studying the defects in spinel compounds: Discovery, formation mechanisms, classification, and influence on catalytic properties, *Nanomaterials*, 14(20), 1640.
- [49] L. Balcells, J. Fontcuberta, B. Martinez, X. Obradors, 1998, High-field magnetoresistance at interfaces in manganese perovskites, *Phys. Rev. B*, 58, R14697.
- [50] X. Batlle, C. Moya, M. Escoda-Torroella, Ò. Iglesias, A. Fraile Rodríguez, A. Labarta, 2022, Magnetic nanoparticles: From the nanostructure to the physical properties, *J. Magn. Magn. Mater.*, 543, 168594.
- [51] S. Mørup, M. F. Hansen, C. Frandsen, 2010, Magnetic interactions between nanoparticles, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 1, pp. 182–190.
- [52] P. Allia, P. Tiberto, 2011, Dynamic effects of dipolar interactions on the magnetic behavior of magnetite nanoparticles, *J. Nanoparticle Res.*, 13, pp. 7277–7293.
- [53] D. Peddis, F. Orrù, A. Ardu, C. Cannas, A. Musinu, G. Piccaluga, 2012, Interparticle interactions and magnetic anisotropy in cobalt ferrite nanoparticles: Influence of molecular coating, *Chem. Mater.*, 24(6), pp. 1062–1071.
- [54] T. Zhu, B. G. Shen, J. R. Sun, H. W. Zhao, W. S. Zhan, 2001, Surface spin-glass behavior in $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ nanoparticles, *Appl. Phys. Lett.*, 78, 3863.
- [55] M. Ewerlin, D. Demirbas, F. Brüßing, O. Petravic, A. A. Ünal, S. Valencia, F. Kronast, H. Zabel, 2013, Magnetic dipole and higher pole interaction on a square lattice, *Phys. Rev. Lett.*, 110, 177209.
- [56] M. Wońska, J. Szczytko, A. Majhofer, J. Gosk, K. Dziatkowski, A. Twardowski, 2013, Magnetic interactions in an ensemble of cubic nanoparticles: A Monte Carlo study, *Phys. Rev. B Condens. Matter*, 88, 144421.
- [57] S. T. Xu, Y. Q. Ma, Y. F. Xu, X. Sun, B. Q. Geng, G. H. Zheng, and Z. X. Dai, 2015, Pure dipolar-interacted CoFe_2O_4 nanoparticles and their magnetic properties, *Mater. Res. Bull.*, 62, pp. 142–147.
- [58] P. Tartaj, T. González-Carreño, O. Bomati-Miguel, C. J. Serna, P. Bonville, 2004, Magnetic behavior of superparamagnetic Fe nanocrystals confined inside submicron-sized spherical silica particles, *Phys. Rev. B*, 69, 094401.
- [59] B. Bittova, J. P. Vejpravova, M. P. Morales, G. A. Roca, A. Mantlikova, 2012, Relaxation phenomena in ensembles of CoFe_2O_4 nanoparticles, *J. Magn. Magn. Mater.*, 324, pp. 1182–1188.
- [60] K. Mazz, M. Usman, S. Karim, A. Mumtaz, S. K. Hasanain, M. F. Bertino, 2009, Magnetic response of core-shell cobalt ferrite nanoparticles at low temperature, *J. Appl. Phys.*, 105, 113917.

- [61] O. Iglesias, A. Labarta, 2001, Finite-size and surface effects in maghemite nanoparticles: Monte Carlo simulations, *Phys. Rev. B*, 63, 184416.
- [62] D. J. Dunlop, Ö. Özdemir, 1997, *Rock Magnetism: Fundamentals and Frontiers*, Cambridge University Press, Cambridge.
- [63] S. Laureti, G. Varvaro, A. M. Testa, D. Fiorani, E. Agostinelli, G. Piccaluga, A. Musinu, A. Ardu, D. Peddis, 2010, Magnetic interactions in silica coated nanoporous assemblies of CoFe_2O_4 nanoparticles with cubic magnetic anisotropy, *Nanotechnology*, 21, 315701.
- [64] D. Peddis, C. Cannas, G. Piccaluga, E. Agostinelli, D. Fiorani, 2010, Spin-glass-like freezing and enhanced magnetization in ultra-small CoFe_2O_4 nanoparticles, *Nanotechnology*, 21, 125705.
- [65] S. A. Majetich, M. Sachan, 2006, Magnetostatic interactions in magnetic nanoparticle assemblies: energy, time and length scales, *J. Phys. D Appl. Phys.*, 39, pp. R407–R422.
- [66] S. Mørup, E. Tronc, 1994, Superparamagnetic relaxation of weakly interacting particles, *Phys. Rev. Lett.*, 72, 3278.
- [67] S. Bedanta, W. Kleemann, 2009, Supermagnetism, *J. Phys. D Appl. Phys.*, 42, 013001.
- [68] J. L. Dormanni, L. Bessaist, D. Fiorani, 1988, A dynamic study of small interacting particles: superparamagnetic model and spin-glass laws, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 21, pp. 2015–2034.
- [69] H. B. Callen, E. Callen, 1966, The present status of the temperature dependence of magnetocrystalline anisotropy, and the $l(l+1)/2$ power law, *J. Phys. Chem. Solids.*, 27, 1271.
- [70] J. H. Van Vleck, 1937, On the anisotropy of cubic ferromagnetic crystals, *Phys. Rev.*, 52, 1178.
- [71] C. Zener, 1954, Classical theory of the temperature dependence of magnetic anisotropy energy, *Phys. Rev.*, 96, 1335.
- [72] J. Wang, H. Duan, X. Lin, V. Aguilar, A. Mosqueda, G.-M. Zhao, 2012, Temperature dependence of magnetic anisotropy constant in iron chalcogenide Fe_3Se_4 : Excellent agreement with theories, *J. Appl. Phys.*, 112, 103905.
- [73] A. A. Paul, A. Rathi, G. V. Thotakura, T. V. Jayaraman, 2021, Influence of milling atmosphere on the structure and magnetic properties of mechanically alloyed $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{30}$, *Mater. Chem. Phys.*, 258, 123897.
- [74] S. Henry, 1957, Magnetic anisotropy of cobalt ferrite ($\text{Co}_{1.01}\text{Fe}_{2.00}\text{O}_{3.62}$) and nickel cobalt ferrite ($\text{Ni}_{0.72}\text{Fe}_{0.20}\text{Co}_{0.08}\text{Fe}_2\text{O}_4$), *Phys. Rev.*, 107, 1246.
- [75] R. S. Yadav et al, 2015, Magnetic properties of $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrite nanoparticles synthesized by starch-assisted sol–gel autocombustion method and its ball milling, *J. Magn. Magn. Mater.*, 378, pp. 190–199.
- [76] W. Wang, Z. Ding, X. Zhao, S. Wu, F. Li, M. Yue, J. P. Liu, 2015, Microstructure and magnetic properties of MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{and Mn}$) ferrite nanocrystals

- prepared using colloid mill and hydrothermal method, *J. Appl. Phys.*, 117, 17A328.
- [77] Z. Z. Lazarevic, C. Jovalekic, A. Milutinovic, D. Sekulic, V. N. Ivanovski, A. Recnik, B. Cekic, N. Z. Romcevic, 2013, Nanodimensional spinel NiFe_2O_4 and ZnFe_2O_4 ferrites prepared by soft mechanochemical synthesis, *J. Appl. Phys.*, 113, 187221.
- [78] J. Tauc, 1974, *Amorphous and Liquid Semiconductors*, Plenum, New York.
- [79] P. Chand, S. Vaish, P. Kumar, 2017, Structural, optical and dielectric properties of transition metal (MFe_2O_4 ; $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ and Zn) nanoferrites, *Phys. B, Condens. Matter*, 524, pp. 53–63.
- [80] A. Singh, A. Singh, S. Singh, P. Tandon, B. C. Yadav, R. R. Yadav, 2015, Synthesis, characterization and performance of zinc ferrite nanorods for room temperature sensing applications, *J. Alloys Compd.*, 618, pp. 475–483.
- [81] R. Sharma, P. Thakur, P. Sharma, V. Sharma, 2017, Ferrimagnetic Ni^{2+} doped Mg-Zn spinel ferrite nanoparticles for high density information storage, *J. Alloys Compd.*, 704, pp. 7–17.
- [82] Y. Zhao, M. E. Sadat, A. Dunn, H. Xu, C. Chen, W. Nakasuga, R. C. Ewing, D. Shi, 2017, Photothermal effect on Fe_3O_4 nanoparticles irradiated by white-light for energy-efficient window applications, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, 161, pp. 247–254.
- [83] C. Boxall, G. Kelsall, Z. Zhang, 1996, Photoelectrophoresis of colloidal iron oxides. Part 2 — Magnetite (Fe_3O_4), *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 92, pp. 791–802.
- [84] W. F. J. Fontijn, P. J. Van der Zaag, L. F. Feiner, R. Metselaar, M. A. C. Devillers, 1999, A consistent interpretation of the magneto-optical spectra of spinel type ferrites, *J. Appl. Phys.*, 85, pp. 5100–5105.
- [85] S. F. Alvarado, M. Erbudak, P. Munz, 1977, Final state effects in the 3d-photoelectron spectrum of Fe_3O_4 and comparison with Fe_xO , *Physica B&C*, 86–88, pp. 1188–1190.
- [86] I. Balberg, J. I. Pankove, 1971, Cathodoluminescence of magnetite, *Phys. Rev. Lett.*, 27(20), 1371.
- [87] S. F. Alvarado, M. Erbudak, P. Munz, 1976, Final-state effects in the 3d photoelectron spectrum of Fe_3O_4 and comparison with Fe_xO , *Phys. Rev. B*, 14(7), 2740.
- [88] M. E. Sadat, M. K. Baghbador, A. W. Dunn, H. P. Wagner, R. C. Ewing, J. Zhang, et al, 2014, Photoluminescence and photothermal effect of Fe_3O_4 nanoparticles for medical imaging and therapy, *Appl. Phys. Lett.*, 105, 091903.
- [89] V. V. Awati, S. M. Rathod, M. L. Mane, K. C. Mohite, 2013, Influence of Zn^{2+} doping on the structural and surface morphological properties of nanocrystalline Ni-Cu spinel ferrite, *Int. Nano Lett.*, 3, pp. 2228–5326.
- [90] R. D. Waldron, 1955, Infrared spectra of ferrites, *Phys. Rev.*, 15, 1727.
- [91] F. Fakhry, E. Shaheen, H. El-Dosoky et al., 2024, Elastic and magnetic characteristics of nano-spinel ferrite $\text{Co}_{0.5}\text{Mg}_x\text{Cu}_{0.5-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, *Sci. Rep.*, 14, 29407.

- [92] C. Cannas, A. Musinu, A. Ardu, F. Orrù, D. Peddis, M. Casu, R. Sanna, F. Angius, G. Diaz, G. Piccaluga, 2010, CoFe_2O_4 and $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ core/shell nanoparticles: Magnetic and spectroscopic study, *Chem. Mater.*, 22, pp. 3353–3361.
- [93] A. Elfalaky, S. Soliman, 2013, Theoretical investigation of MnFe_2O_4 , *J. Alloys Compd.*, 580, pp. 401–406.
- [94] R. Santhiya, A. R. Kumar, 2024, Role of metal oxide ferrites in the process of magnetic hyperthermia - A review, *Journal of Thermal Biology*, 125, 103936.
- [95] B. Sabzi Dizajyekan, A. Jafari, M. Vafaie-Sefti, R. Saber, Z. Fakhroueian, 2024, Preparation of stable colloidal dispersion of surface modified Fe_3O_4 nanoparticles for magnetic heating applications, *Sci. Rep.*, 14, 1296.
- [96] Z. Shaterabadi, G. Nabiyouni, M. Soleymani, 2018, Physics responsible for heating efficiency and self-controlled temperature rise of magnetic nanoparticles in magnetic hyperthermia therapy, *Prog. Biophys. Mol. Biol.*, 133, pp. 9–19.
- [97] P. del Pino, B. Pelaz, 2012, Hyperthermia using inorganic nanoparticles, in M. d. I. F. Jesus, V. Grazu (Eds.), *Front. Nanosci.*, Elsevier, pp. 309–335.
- [98] A. E. Deatsch, B. A. Evans, 2014, Heating efficiency in magnetic nanoparticle hyperthermia, *J. Magn. Magn. Mater.*, 354, pp. 163–172.
- [99] R. Hergt, S. Dutz, R. Müller, M. Zeisberger, 2006, Magnetic particle hyperthermia: nanoparticle magnetism and materials development for cancer therapy, *J. Phys. Condens. Matter.*, 18, S2919.
- [100] C. L. Dennis, R. Ivkov, 2013, Physics of heat generation using magnetic nanoparticles for hyperthermia, *Int. J. Hyperth.*, 29, pp. 715–729.
- [101] J. Curiale, M. Granada, H. E. Troiani, R. D. Sánchez, A. G. Leyva, P. Levy, K. Samwer, 2009, Magnetic dead layer in ferromagnetic manganite nanoparticles, *Appl. Phys. Lett.*, 95, 043106.
- [102] Z. Shaterabadi, G. Nabiyouni, M. Soleymani, 2017, High impact of in situ dextran coating on biocompatibility, stability and magnetic properties of iron oxide nanoparticles, *Mater. Sci. Eng. C*, 75, pp. 947–956.
- [103] R. E. Rosensweig, 2002, Heating magnetic fluid with alternating magnetic field, *J. Magn. Magn. Mater.*, 252, pp. 370–374.
- [104] N. Maniotis, M. Maragakis, N. Vordos, 2025, A comprehensive analysis of nanomagnetism models for the evaluation of particle energy in magnetic hyperthermia, *Nanoscale Adv.*, 7, pp. 4252–4269.
- [105] J. Carrey, B. Mehdaoui, M. Respaud, 2011, Simple models for dynamic hysteresis loop calculations of magnetic single-domain nanoparticles: Application to magnetic hyperthermia optimization, *J. Appl. Phys.*, 109, 083921.
- [106] X. Liu, M. Lu, 2025, Numerical investigation of blood flow effects on temperature distribution in pulmonary tumors during magnetic induction hyperthermia, *Front. Bioeng. Biotechnol.*, 13, 1700261
- [107] C. M. Aono, V. R. R. Aquino, A. F. Bakuzis, R. Miotto, 2025, Kinetic Monte Carlo approach as a tool for the study of magnetic hyperthermia efficiency, *J. Phys.*

Chem. C, 129(1), pp. 927–939.

[108] L. C. Branquinho, M. S. Carrião, A. S. Costa, N. Zufelato, M. H. Sousa, R. Miotto, R. Ivkov, A. F. Bakuzis, 2013, Effect of magnetic dipolar interactions on nanoparticle heating efficiency: Implications for cancer hyperthermia, *Sci. Rep.*, 3, pp. 2887.

[109] G. T. Landi, 2013, The random dipolar-field approximation for systems of interacting magnetic particles, *J. Appl. Phys.*, 113, 163908.

[110] Y. Piñeiro-Redondo, M. Bañobre-López, I. Pardiñas-Blanco, G. Goya et al, 2011, The influence of colloidal parameters on the specific power absorption of PAA-coated magnetite nanoparticles, *Nanoscale Res. Lett.*, 6, pp. 1-7

[111] M. Palihawadana-Arachchige, H. Nemala, V. M. Naik, R. Naik, 2017, Effect of magnetic dipolar interactions on temperature dependent magnetic hyperthermia in ferrofluids, *J. Appl. Phys.*, 121, 023901.

[112] K. A. Willets, R. P. Van Duyne, 2007, Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 58, pp. 267–297.

[113] X.-J. Chen, G. Cabello, D.-Y. Wu, Z.-Q. Tian, 2014, Surface-enhanced Raman spectroscopy toward application in plasmonic photocatalysis on metal nanostructures, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 21, pp. 54–80.

[114] L. M. Liz-Marzan, 2006, Tailoring surface plasmons through the morphology and assembly of metal nanoparticles, *Langmuir*, 22, pp. 32–41.

[115] X. Lu, M. Rycenga, S. E. Skrabalak, B. Wiley, Y. Xia, 2009, Chemical synthesis of novel plasmonic nanoparticles, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 60, pp. 167–192.

[116] W. Neil, N. D. M. Achcroft, 1976, *Solid State Physics*, 1st ed., Cengage Learning, Philadelphia.

[117] C. F. Bohren, D. R. Huffman, 1976, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, John Wiley & Sons, New York.

[118] M. Pelton, G. W. Bryant, 2013, *Introduction to Metal-Nanoparticle Plasmonics*, John Wiley & Sons.

[119] R. W. Ricci, M. Ditzler, L. P. Nestor, 1994, Discovering the Beer-Lambert law, *J. Chem. Educ.*, 71(11), 983.

[120] U. Kreibig, M. Vollmer, 2013, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer Science & Business Media.

[121] S. Link, M. A. El-Sayed, 1999, Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods, *J. Phys. Chem. B*, 103(44), pp. 8410–8426.

[122] P. K. Jain, K. S. Lee, I. H. El-Sayed, M. A. El-Sayed, 2006, Calculated absorption and scattering properties of gold nanoparticles of different size, shape, and composition: Applications in biological imaging and biomedicine, *J. Phys. Chem. B*, 110(14), pp. 7238–7248.

[123] S. K. Ghosh, T. Pal, 2007, Interparticle coupling effect on the surface plasmon

resonance of gold nanoparticles: from theory to applications, *Chem. Rev.*, 107, pp. 4797–4862.

[124] O. Pluchery, C. Louis, 2012, *Gold Nanoparticles for Physics, Chemistry and Biology*, Imperial College Press.

[125] V. Voliani, 2021, *Nanomaterials and Neoplasms: Towards Clinical Applications*, Jenny Stanford Publishing.

[126] G. Mie, 1908, Beitrage zur optik truber medien, speziell kolloidaler metallosugen, *Ann. Phys. (Berlin)*, 330, pp. 377–445.

[127] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz, 2003, The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment, *J. Phys. Chem. B*, 107, 668–677

[128] Stefan A. Maier, 2007, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, Springer.

[129] J. Wang, Q. Duan, M. Yang, B. Zhang, L. Guo, P. Li, W. Zhang, S. Sang, 2021, Rapid controlled synthesis of gold–platinum nanorods with excellent photothermal properties under 808 nm excitation, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 12, pp. 462–472.

[130] M. M. Koç, U. Paksu, N. Kurnaz Yetim, B. Coşkun, E. Hasanoğlu Özkan, M. Erkovan, 2025, Nanoparticles in photothermal therapy-based medical and theranostic applications: an extensive review, *Eur. Phys. J. Plus*, 140, 514.

[131] A. Moskvina, 2022, Charge transfer transitions and circular magnetooptics in ferrites, *Magnetochemistry*, 8(8), 81.

[132] L. Liu, S. Li, D. Wang, J.-S. Bae, S. J. Rhee, B. W. Lee, C. Liu, 2025, Mid-gap levels induced near-infrared response and photothermal catalytic degradation of chlortetracycline hydrochloride by (SnFe₂)O_x under solar light, *J. Colloid Interface Sci.*, 679, pp. 1127–1140.

[133] X. Zhang, X. Xu, T. Li, M. Lin, X. Lin, H. Zhang, H. Sun, B. Yang, 2003, Nanomagnetism, *J. Phys. Condens. Matter*, 15, pp. R841–R896.

[134] X. Zhang, X. Xu, T. Li, M. Lin, X. Lin, H. Zhang, H. Sun, B. Yang, 2014, Composite photothermal platform of polypyrrole-enveloped Fe₃O₄ nanoparticle self-assembled superstructures, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6, pp. 14552–14561.

[135] X. Wang, Z. Li, Y. Ding, K. Wang, Z. Xing, X. Sun, W. Guo, X. Hong, X. Zhu, Y. Liu, 2020, Enhanced photothermal-photodynamic therapy for glioma based on near-infrared dye functionalized Fe₃O₄ superparticles, *Chem. Eng. J.*, 381, 122693.

[136] R. M. B. Robin, P. Day, 1967, Mixed valence chemistry: A survey and classification, *Advances in Inorg. Chem. and Radiochemistry*, 10, pp. 247–422.

[137] J. B. Goodenough, 1955, Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites [La, M(II)]MnO₃, *Phys. Rev.*, 100, pp. 564–573.

[138] K. J. Kim, H. S. Lee, M. H. Lee, S. H. Lee, 2002, Comparative magneto-optical investigation of d-d charge-transfer transitions in Fe₃O₄, CoFe₂O₄, and NiFe₂O₄, *J. Appl. Phys.*, 91, pp. 9974–9977.

[139] P. Okpozo, J. C. Kelly, J. A. Aitken, J. Viator, K. Pancholi, 2025, The optoelectric tunability effect of structurally patterned Fe₃O₄-Au assembly on

Rhodamine 6G signals under Magneto-SERS measurements, *Sci. Rep.*, 15, 37643.

[140] S. Li, Y. Yang et al, 2022, Introduction of oxygen vacancy to manganese ferrite by Co substitution for enhanced peracetic acid activation and $^1\text{O}_2$ dominated tetracycline hydrochloride degradation under microwave irradiation, *Water Research*, 225, 119176.

[141] N. J. Turro, V. Ramamurthy, J. C. Scaiano, 1978, *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules*, Benjamin/Cummings Pub. Co.

[142] J. R. Lakowicz, 2006, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3rd ed., Springer.

[143] B. Valeur, M. N. Berberan-Santos, 2012, *Molecular Fluorescence*, Wiley-VCH.

[144] D. M. Sherman, 1985, The electronic structures of Fe^{3+} coordination sites in iron oxides: Applications to spectra, bonding, and magnetism, *Phys. Chem. Miner.*, 12, pp. 161–175.

[145] R. Eivazzadeh-Keihan, A. Mohammadi, H. A. M. Aliabadi, A. Kashtiaray, M. S. Bani, A. H. Karimi, A. Maleki, M. Mahdavi, 2024, A novel ternary magnetic nanobiocomposite based on tragacanth-silk fibroin hydrogel for hyperthermia and biological properties, *Sci. Rep.*, 14, 8166.

[146] M. Bekovic, A. Hamler, 2010, Determination of the heating effect of magnetic fluid in alternating magnetic field, *IEEE Trans. Magn.*, 46, 552.

[147] F. J. Teran, C. Casado et al, 2012, Accurate determination of the specific absorption rate in superparamagnetic nanoparticles under non-adiabatic conditions, *Appl. Phys. Lett.*, 101, 062413.

[148] J. Mazurenko et al, 2025, Inductive heating behavior of copper ferrite magnetic nanoparticles, *Phys. Chem. Solid State*, 26, pp. 312–321.

[149] S. K. Paswan, S. Kumari, M. Kar, A. Singh, H. Pathak, J. P. Borah, L. Kumar, 2021, Optimization of structure-property relationships in nickel ferrite nanoparticles annealed at different temperature, *J. Phys. Chem. Solids.*, 151, 109928.

[150] R. Hergt, R. Hiergeist, M. Zeisberger, G. Glöckl, W. Weitschies, L. P. Ramirez, I. Hilger, W. A. Kaiser, 2004, Enhancement of AC-losses of magnetic nanoparticles for heating applications, *J. Magn. Magn. Mater.*, 280, pp. 358–368.

[151] V. V. Mody, A. Singh, B. Wesley, 2013, Basics of magnetic nanoparticles for their application in the field of magnetic fluid hyperthermia, *Eur. J. Nanomed.*, 5, pp. 11–21.

[152] A. Hervault, N. T. K. Thanh, 2014, Magnetic nanoparticle-based therapeutic agents for thermo-chemotherapy treatment of cancer, *Nanoscale*, 6, pp. 11553–11573.

[153] T. T. N. Nha, P. H. Nam, N. X. Phuc, V. Q. Nguyen, N. H. Nam, D. H. Manh, L. T. Tam, N. T. N. Linh, B. T. V. Khanh, L. T. Lu, L. H. Nguyen, P. T. Phong, 2021, Sensitive MnFe_2O_4 -Ag hybrid nanoparticles with photothermal and magnetothermal properties for hyperthermia applications, *RSC Adv.*, 11, pp. 30054–30068.

- [154] S. A. Maier, 2007, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, Springer.
- [155] A. O. Govorov, H. H. Richardson, 2007, Generating heat with metal nanoparticles, *Nano Today*, 2, pp. 30–38.
- [156] K. Lodewijks, N. Maccaferri, T. Pakizeh, R. K. Dumas, I. Zubritskaya, J. Akerman, P. Vavassori, A. Dmitriev, 2014, Magnetoplasmonic design rules for active magneto-optics, *Nano Lett.*, 14(12), pp. 7207–7214.
- [157] B. Muzzi, M. Albino, A. Gabbani et al, 2022, Star-shaped magnetic-plasmonic Au@Fe₃O₄ nano-heterostructures for photothermal therapy, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 14, pp. 29087–29098.
- [158] G. Rana, P. Dhiman, A. Kumar, D.-V.N. Vo, G. Sharma, S. Sharma, M. Naushad, 2021, Recent advances on nickel nano-ferrite: a review on processing techniques, properties and diverse applications, *Chem. Eng. Res. Des.*, 175, p. 182–208.
- [159] S. Mazen, H. Elsayed, N. Abu-Elsaad, 2020, Effect of divalent metal ions substitution on structural and magnetic properties of Li_{0.25}Mn_{0.5-x}M_xFe_{2.25}O₄ (M= Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺) spinel ferrites, *Mater. Chem. Phys.*, 256, 123676.
- [160] S. Liu, B. Yu, S. Wang, Y. Shen, H. Cong, 2020, Preparation, surface functionalization and application of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 281, 102165.
- [161] S. M. Roopan, Rohit, G. Madhumitha, A. A. Rahuman, C. Kamaraj, A. Bharathi, T. V. Surendra, 2013, Low-cost and eco-friendly phyto-synthesis of silver nanoparticles using Cocos nucifera coir extract and its larvicidal activity, *Ind. Crops Prod.*, 43, 631.
- [162] Z. Zhiping, F. Si-Shen, 2006, Nanoparticles of poly(lactide)/vitamin E TPGS copolymer for cancer chemotherapy: Synthesis, formulation, characterization and in vitro drug release, *Biomaterials*, 27, pp. 262–270.
- [163] T. T. N. Nha, D. N. Toan, P. H. Nam, D. H. Manh, D. T. Khan, P. T. Phong, 2024, Determine elastic parameters and nanocrystalline size of spinel ferrites MFe₂O₄ (M = Co, Fe, Mn, Zn) through X-ray diffraction and infrared spectrum: Comparative approach, *J. Alloys Compd.*, 996, 174773.
- [164] S. Hunpratub, S. Phokha, P. Kidkhunthod, N. Chanlek, P. Chindaprasirt, 2021, The effect of cation distribution on the magnetic properties of CoFe₂O₄ nanoparticles, *Results Phys.*, 24, 104112.
- [165] S. S. Jadhav, S. E. Shirsath, S. M. Patange, K. M. Jadhav, 2010, Effect of Zn substitution on magnetic properties of nanocrystalline cobalt ferrite, *J. Appl. Phys.*, 108, 093920.
- [166] R. Saf, A. Ghasemi, R. Shoja-Razavi, M. Tavousi, 2015, The role of pH on the particle size and magnetic consequence of cobalt ferrite, *J. Magn. Magn. Mater.*, 396, pp. 288–294.
- [167] V. K. Lakhani, T. K. Pathak, N. H. Vasoya, K. B. Modi, 2011, Structural parameters and X-ray Debye temperature determination study on copper-ferrite-aluminates, *Solid State Sci.*, 13, pp. 539–547.

- [168] U. Holzwarth, N. Gibson, 2011, The Scherrer equation versus the ‘Debye-Scherrer equation’, *Nat. Nanotechnol.*, 6, 534.
- [169] W. H. Hall, 1949, X-ray line broadening in metals, *Proceedings of the Physical Society A*, 62, 741.
- [170] V. H. Ojha, K. M. Kant, 2021, Investigation of structural and magnetic properties of strained CoFe_2O_4 nanoparticles, *J. Phys. Chem. Solids.*, 148, 109655.
- [171] M. Augustin, T. Balu, 2016, Estimation of lattice stress and strain in zinc and manganese ferrite nanoparticles by Williamson–Hall and size-strain plot methods, *Int. J. Nanosci.*, 15, 1650035.
- [172] Y. W. Jun, Y. M. Huh, et al, 2005, Nanoscale size effect of magnetic nanocrystals and their utilization for cancer diagnosis via magnetic resonance imaging, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, pp. 5732–5733.
- [173] H. Richter, Z. P. Wang, L. Ley, 1981, The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon, *Solid State Commun.*, 39, pp. 625–629.
- [174] P. Chandramohan, M. P. Srinivasan, S. Velmurugan, S. V. Narasimhan, 2011, Cation distribution and particle size effect on Raman spectrum of CoFe_2O_4 , *J. Solid State Chem.*, 184, pp. 89–96.
- [175] M. P. Dojcinovic, Z. Z. Vasiljevic, V. P. Pavlovic, D. Barisic, D. Pajic, N. B. Tadic, M. V. Nikolic, 2021, Mixed Mg–Co spinel ferrites: Structure, morphology, magnetic and photocatalytic properties, *J. Alloys Compd.*, 855(1), 157429.
- [176] J. L. Verble, 1974, Temperature-dependent light-scattering studies of the Verwey transition and electronic disorder in magnetite, *Phys. Rev. B*, 9(12), pp. 5236–5248.
- [177] H. Cynn, S. K. Sharma, T. F. Cooney, M. Nicol, 1992, High-temperature Raman investigation of order-disorder behavior in the MgAl_2O_4 spinel, *Phys. Rev. B*, 45, pp. 500–502.
- [178] A. S. Ahmed, M. M. Shafeeq, M. L. Singla, S. Tabassum, A. H. Naqvi, A. Azam, 2010, Band gap narrowing and fluorescence properties of nickel doped SnO_2 nanoparticles, *J. Lumin.*, 131, pp. 1–6.
- [179] P. Laven, MiePlot, <http://www.philiplaven.com/mieplot.htm>.
- [180] Y. Kumar, A. Sharma, P. M. Shirage, 2019, Impact of different morphologies of CoFe_2O_4 nanoparticles for tuning of structural, optical and magnetic properties, *J. Alloys Compd.*, 778, pp. 398–409.
- [181] G. Balaji, N. Gajbhiye, G. Wilde, J. Weissmüller, 2002, Magnetic properties of MnFe_2O_4 nanoparticles, *J. Magn. Magn. Mater.*, 242–245, pp. 617–620.
- [182] B. S. Corrêa, M. S. Costa et al, 2020, High-saturation magnetization in small nanoparticles of Fe_3O_4 coated with natural oils, *J. Nanoparticle Res.*, 22, 68.
- [183] K. D. Sattler, 2010, *Handbook of Nanophysics: Nanomedicine and Nanorobotics*, 23, 11.
- [184] J. M. D. Coey, 2010, *Magnetism and Magnetic Materials*, Cambridge University Press, Cambridge.

- [185] A. Franco Jr., F. L. A. Machado, V. S. Zapf, 2011, Magnetic properties of nanoparticles of cobalt ferrite at high magnetic field, *J. Appl. Phys.*, 110, 053913.
- [186] K. R. Desai, S. T. Alone et al, 2021, X-ray diffraction-based Williamson–Hall analysis and Rietveld refinement for strain mechanism in Mg–Mn co-substituted CdFe_2O_4 nanoparticles, *Phys. B, Condens. Matter*, 614, 413054.
- [187] S. Nasrin, F.-U.-Z. Chowdhury, S. M. Hoque, 2019, Study of hyperthermia temperature of manganese-substituted cobalt nano ferrites prepared by chemical co-precipitation method for biomedical application, *J. Magn. Magn. Mater.*, 479, 126.
- [188] N. I. Abu-Elsaad, A. S. Nawara, S. A. Mazen, 2020, Synthesis, structural characterization, and magnetic properties of Ni–Zn nanoferrites substituted with different metal ions (Mn^{2+} , Co^{2+} , and Cu^{2+}), *J. Phys. Chem. Solids.*, 146, 109620.
- [189] R. Das, N. Rinaldi-Montes et al, 2016, Boosted hyperthermia therapy by combined AC magnetic and photothermal exposures in $\text{Ag/Fe}_3\text{O}_4$ nanoflowers, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8, 25162.
- [190] G. Chandra, N. Sharma, R. C. Srivastava, 2024, Low temperature magnetic characterization of CoFe_2O_4 ferrite nanoparticles, *AIP Conference Proceedings*, 3122, 050019.
- [191] R. A. Young, 1993, *The Rietveld Method*, Oxford Academic, Oxford.
- [192] H. L. Andersen, C. Granados-Miralles, K. M. Ø. Jensen, M. Saura-Múzquiz, M. Christensen, 2024, The chemistry of spinel ferrite nanoparticle nucleation, crystallization, and growth, *ACS Nano*, 18, 9852.
- [193] T. T. N. Nha, S. H. Prakash, S. M. Roopan, J. J. Samuel, D. N. Toan, D. T. Khan, D. D. Bich, T. D. Thanh, L. T. T. Ngan, D. H. Manh, P. T. 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.
- [194] P. Prithivirajan, N. Lavanya et al, 2026, Silver-substituted cobalt ferrite nanoparticles characteristics for energy storage and magnetic devices applications, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 37, 304.
- [195] M. D. C. García-Onsurbe, J. L. Roca-González, F. Gimeno, J. Abad, M. Caravaca, A. Soto-Meca, 2025, Comprehensive characterization of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ag}$ nanoparticles using cross-techniques: inference of the type of $\text{Ag-Fe}_3\text{O}_4$ interaction and its impact on anion adsorption, *Dig. J. Nanomater. Biostructures*, 20, 1189.
- [196] Y. Shan, Y. Yang, Y. Cao, Z. Huang, 2015, Facile solvothermal synthesis of $\text{Ag/Fe}_3\text{O}_4$ nanocomposites and their SERS applications in online monitoring of pesticide contaminated water, *RSC Adv.*, 5, 102610.
- [197] I. M. Smal, Q. Yu, R. Veneman, B. Fränzel-Luiten, D. W. F. Brilman, 2014, TG-FTIR measurement of $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ co-adsorption for CO_2 air capture sorbent screening, *Energy Procedia*, 63, 6834.
- [198] Y. Eom, M. Abbas, Hee Yoon Noha, Cheol Gi Kim, 2016, Morphology-controlled synthesis of highly crystalline Fe_3O_4 and CoFe_2O_4 nanoparticles using a facile thermal decomposition method, *RSC Adv.*, 6, 15861.

- [199] G. Singh, V. S. Myasnichenko, W. R. Glomm, 2020, New insights into size-controlled reproducible synthesis of anisotropic Fe_3O_4 nanoparticles: the importance of the reaction environment, *Mater. Adv.*, 1, 1077.
- [200] S.-Y. Zhao, D.-K. Lee, C.-W. Kim, H.-G. Cha, Y.-H. Kim, Y.-S. Kang, 2006, Synthesis of magnetic nanoparticles of Fe_3O_4 and CoFe_2O_4 and their surface modification by surfactant adsorption, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 27, 237.
- [201] Y. Chen, N. Gao, J. Jiang, 2013, Surface matters: enhanced bactericidal property of core-shell $\text{Ag-Fe}_2\text{O}_3$ nanostructures to their heteromer counterparts from one-pot synthesis, *Small*, 9, pp. 3242–3246.
- [202] D. Gingasu, I. Mindru, L. Patron, G. Marinescu, S. Preda, J. M. Calderon-Moreno, P. Osiceanu, S. Somacescu, N. Stanica, M. Popa, C. Saviuc, M. C. Chifiriuc, 2017, Soft chemistry routes for the preparation of $\text{Ag-CoFe}_2\text{O}_4$ nanocomposites, *Ceram. Int.*, 43, 3284.
- [203] S. Wahyuni, M. Riswan, N. Adrianto, M. Y. Dharmawan, R. M. Tumbelaka, R. Cuana, N. I. Istiqomah, A. Jiananda, S. Garcia, E. Suharyadi, 2023, Localized surface plasmon resonance properties dependence of green-synthesized $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ composite nanoparticles on Ag concentration and an electric field for biosensor application, *Photon. Nanostruct. Fundam. Appl.*, 57, 101191.
- [204] S. Hu, X. Cui, Z. Yue, P. Wang, K. Ohnishi, S.-Q. Wu, S.-Q. Su, O. Sato, S. Yamada, T. Kimura, 2024, Exchange bias induced by the spin-glass-like state in a Te-rich FeGeTe van der Waals ferromagnet, *Nano Lett.*, 24, 6924.
- [205] P. T. Phong, N. X. Phuc, P. H. Nam, N. V. Chien, D. D. Dung, P. H. Linh, 2018, Size-controlled heating ability of CoFe_2O_4 nanoparticles for hyperthermia applications, *Phys. B, Condens. Matter*, 531, 30.
- [206] B. Mehdaoui, A. Meffre, J. Carrey, S. L. T. H. T. Ngo, M. Respaud, 2011, Optimal size of nanoparticles for magnetic hyperthermia: a combined theoretical and experimental study, *Adv. Funct. Mater.*, 21, 4573.
- [207] M. L. Brongersma, N. J. Halas, P. Nordlander, 2015, Plasmon-induced hot carrier science and technology, *Nat. Nanotechnol.*, 10, 25.
- [208] S. Link, M. A. El-Sayed, 2000, Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals, *Int. Rev. Phys. Chem.*, 19, 409.
- [209] A. A. Anikin, A. Gurevich, E. Levada, V. Rodionova, L. V. Panina, 2024, Magnetic, optical and photothermal properties of Fe_3O_4 and CoFe_2O_4 nanoparticles coated with organic materials, *J. Magn. Magn. Mater.*, 595, 171507.
- [210] N. T. N. Linh, N. T. Dung, L. T. T. Tam, L. T. Tam, N. P. Hung, N. D. Vinh, N. T. Ha, P. H. Nam, L. V. Thanh, N. V. Dong, L. G. Nam, N. V. Dang, N. X. Phuc, L. D. Tung, N. T. K. Thanh, L. T. Lu, 2023, Synthesis and properties of hollow $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ hybrid nano-structures for T1–T2 MR imaging and a combination of magnetic and photo-induced heating, *New J. Chem.*, 47, 4052.
- [211] Á. de J. Ruíz-Baltazar, 2025, Magneto-plasmonic nanoparticles in biomedicine: A comprehensive exploration of iron oxide and gold nanoparticle

applications, *J. Drug Deliv. Sci. Technol.*, 103, 106429.

[212] E. Garaio, O. Sandre, J.-M. Collantes, J. A. Garcia, S. Mornet, F. Plazaola, 2015, Specific absorption rate dependence on temperature in magnetic field hyperthermia measured by dynamic hysteresis losses (ac magnetometry), *Nanotechnology*, 26, 015704.

[213] J. G. Ovejero, I. Morales, P. de la Presa, N. Mille, J. Carrey, M. A. Garcia, A. Hernando, P. Herrasti, 2018, Hybrid nanoparticles for magnetic and plasmonic hyperthermia, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20, 24065.

[214] R. Joshi, B. P. Singh, R. S. Ningthoujam, 2020, Confirmation of highly stable 10 nm sized Fe₃O₄ nanoparticle formation at room temperature and understanding of heat-generation under AC magnetic fields for potential application in hyperthermia, *AIP Advances*, 10, 105033.

[215] S. J. Salih, 2024, Green synthesis and characterization of polyphenol-coated magnesium-substituted manganese ferrite nanoparticles: antibacterial and antioxidant properties, *Heliyon*, 10, e31428.

[216] F. Fazelinia, M. Bayat, S. Nasri, M. Kamalzare, A. Maleki, 2023, Chitosan@Tannic acid-supported Fe₃O₄ magnetic bionanocomposite as green and recyclable catalyst for the synthesis of Benzo[g]thiazolo[3,2-a]quinolones based on nitroketene N,S-acetal, *Catal. Surv. Asia*, 27, 391.

[217] D. H. Manh, T. T. N. Nha, L. T. H. Phong, P. H. Nam, T. D. Thanh, P. T. Phong, 2023, Determination of the crystalline size of hexagonal La_{1-x}Sr_xMnO₃ (x = 0.3) nanoparticles from X-ray diffraction – a comparative study, *RSC Adv.*, 13, 25007.

[218] B. Albin, 2021, *Raman Spectroscopy and Nanostructured Complex Systems: A Satisfactory Win to Win Game?*, University of Pavia, Pavia.

[219] A. Espina, M. Vega Cañamares, Z. Jurašková, S. Sanchez-Cortes, 2022, Analysis of iron complexes of tannic acid and other related polyphenols as revealed by spectroscopic techniques: implications in the identification and characterization of iron gall inks in historical manuscripts, *ACS Omega*, 7, 27937.

[220] L. Chen, J. Xie, Y. Bi, Y. Xiang, J. Qiu, T. Huang, J. Liang, L. Tian, G. Huang, L. Jiang, 2024, Facile synthesis of Fe₃O₄ photothermal nanoparticles coated with poly-3,4-dihydroxybenzaldehyde for improved photothermal therapy of cancer cells, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 703, 135303.

[221] L. Xiong, R. Huang, H. Chai, L. Yu, C. M. Li, 2020, Facile synthesis of Fe₃O₄@Tannic acid@Au nanocomposites as a catalyst for 4-nitrophenol and methylene blue removal, *ACS Omega*, 5, 20903.

[222] D. Peddis, P. E. Jönsson, S. Laureti, G. Varvaro, 2014, Magnetic interactions: a tool to modify the magnetic properties of materials based on nanoparticles, *Front. Nanosci.*, 6, 129.

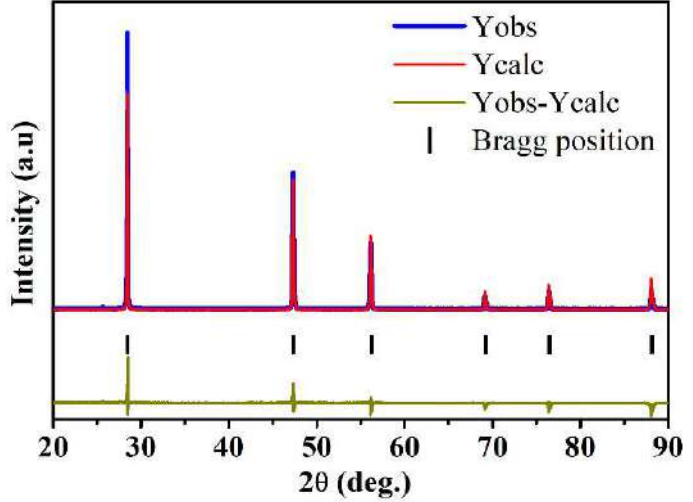
[223] B. H. Parte, I. Rodrigo et al, 2022, Proposal of new safety limits for in vivo experiments of magnetic hyperthermia antitumor therapy, *Cancers*, 14, 3084.

[224] American National Standards Institute, 2000, *American National Standard for the Safe Use of Lasers*, Laser Institute of America, New York.

PHỤ LỤC

Phụ lục 1: Phương pháp xác định độ mở rộng vạch nhiễu xạ do dụng cụ đo (*instrumental broadening*)

Để xác định chính xác các thông số nội tại của vật liệu nano như kích thước tinh thể (*crystallite size*) và vi biến dạng mạng (*microstrain*), cần tách riêng đóng góp mở rộng vạch nhiễu xạ do hệ đo (*instrumental broadening*, ký hiệu B_{inst}) khỏi phổ thực nghiệm. Trong nghiên cứu này, mẫu chuẩn Silicon đơn tinh thể (NIST SRM 640), được xem như vật liệu không có khuyết tật mạng và có kích thước tinh thể hiệu dụng rất lớn, đã được đo XRD trong cùng điều kiện quang học và hình học với các mẫu nghiên cứu.



Hình P1.1. Giảm nhiễu xạ tia X và tinh chỉnh Rietveld của mẫu chuẩn đơn tinh thể Si.

Toàn bộ phổ nhiễu xạ của Si được tinh chỉnh bằng phương pháp Rietveld (*Whole Powder Pattern Fitting*) sử dụng mô hình profile Thompson–Cox–Hastings (TCH) trong hàm pseudo-Voigt (**Hình P1.1**). Trong mô hình này, độ mở rộng dụng cụ được tách thành hai thành phần độc lập: thành phần Gaussian (liên quan đến độ phân kỳ chùm tia và hình học hệ khe) và thành phần Lorentzian (liên quan đến độ rộng phổ và hiệu ứng tán sắc).

P1.1. Thành phần mở rộng Gaussian (phương trình Caglioti)

Độ rộng nửa chiều cao cực đại (FWHM) của thành phần Gaussian do dụng cụ, ký hiệu $FWHM_{G,inst}$, phụ thuộc vào góc Bragg θ theo phương trình Caglioti [1]:

$$FWHM_{G,inst}^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (P1.1a)$$

Trong đó U , V và W là các tham số đặc trưng cho hệ quang học của thiết bị. Tham số U biểu diễn thành phần độ mở rộng tăng theo $\tan^2 \theta$, thường liên quan đến độ tán sắc bước sóng của nguồn tia X và độ phân kỳ của chùm tia. Tham số V mô tả thành phần phụ thuộc theo $\tan \theta$, phản ánh sự tương tác tương quan chéo giữa cấu hình hình học và độ tán sắc năng lượng trong hệ quang học. Tham số W là thành phần hằng số không phụ thuộc góc, chủ yếu liên quan đến kích thước hình học của khe cấu hình (*slits*), tiêu cự nguồn phát và giới hạn độ phân giải nội tại của thiết bị.

Từ kết quả tinh chỉnh Rietveld trên mẫu Si chuẩn, các tham số dụng cụ thu được: $U = 0,004933(deg^2)$, $V = -0,007154(deg^2)$ và $W = 0,007222(deg^2)$.

Các tham số này đặc trưng cho đóng góp hình học của hệ đo và được sử dụng để nội suy độ rộng Gaussian tại mọi góc nhiễu xạ.

P1.2. Thành phần mở rộng Lorentzian

Thành phần Lorentzian của độ rộng dụng cụ được mô tả bởi [1]:

$$\text{FWHM}_{L,inst} = X \tan \theta + \frac{Y}{\cos \theta} \quad (\text{P1.1b})$$

Trong đó, X phản ánh độ mở rộng do độ phân tán năng lượng bước sóng (*wavelength dispersion*) của nguồn tia X và Y phản ánh độ mở rộng do yếu tố hình học kích thước của khe cấu hình (*Finite size of the source/slits*) tạo ra.

Từ kết quả tinh chỉnh Rietveld thu được: $X = 0,018961$ (deg) và $Y \approx 0$, cho thấy đóng góp Lorentzian của hệ đo trong cấu hình hiện tại chủ yếu được chi phối bởi hiệu ứng tăng theo góc (độ phân kỳ theo trục và hiệu ứng quang học), trong khi đóng góp dạng $1/\cos \theta$ không đáng kể.

P1.3. Xây dựng hàm profile dụng cụ (Voigt–TCH)

Tại mỗi góc nhiễu xạ θ , các thành phần FWHM được xác định như sau:

$$H_G(\theta) = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W} \quad (\text{P1.2a})$$

$$H_L(\theta) = X \tan \theta + \frac{Y}{\cos \theta} \quad (\text{P1.2b})$$

Từ đó, FWHM tổng hợp theo mô hình Voigt được xấp xỉ theo công thức Thompson–Cox–Hastings [2]:

$$H_{V,ins} = 0,5346 H_L + \sqrt{0,2166 H_L^2 + H_G^2} \quad (\text{P1.2c})$$

P1.4. Độ rộng tích phân (integral breadth)

Để phục vụ các phương pháp phân tích Williamson–Hall và Halder–Wagner, từ FWHM Gaussian và Lorentzian, độ rộng tích phân được xây dựng theo xấp xỉ pseudo-Voigt:

$$\beta_{G,ins} = 1,0645 H_G \frac{\pi}{180} \quad (\text{P1.3a})$$

$$\beta_{L,ins} = 1,5706 H_L \frac{\pi}{180} \quad (\text{P1.3b})$$

Trong đó hệ số chuyển đổi radian được sử dụng để đảm bảo tính nhất quán với các biểu thức giải tích của độ rộng tích phân. Độ rộng tích phân tổng hợp của profile dụng cụ được tính theo xấp xỉ Voigt:

$$\beta_{ins} = \beta_{G,ins} \left[1 + 0,642 \left(\frac{\beta_{L,ins}}{\beta_{G,ins}} \right) + 1,416 \left(\frac{\beta_{L,ins}}{\beta_{G,ins}} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (\text{P1.3c})$$

P1.5. Hiệu chỉnh đóng góp dụng cụ

Trong phân tích kích thước tinh thể và vi biến dạng, việc loại bỏ đóng góp dụng cụ được thực hiện ở mức FWHM thành phần (Gaussian/Lorentzian), thay vì trực tiếp trên độ rộng tích phân. Cụ thể:

$$H_G^{sample} = \sqrt{(H_G^{exp})^2 - (H_G^{inst})^2} \quad (P.1.4a)$$

$$H_L^{sample} = H_L^{exp} - H_L^{inst} \quad (P.1.4b)$$

Sau đó, profile Voigt của mẫu được tái xây dựng và sử dụng cho các phương pháp phân tích vi cấu trúc.

Phụ lục 2: Cơ chế tác động của pH và nhiệt độ lên quá trình tạo mầm, phát triển kích thước và ứng suất của CoFe_2O_4 và MnFe_2O_4

Quá trình tổng hợp hạt nano ferit spinel MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}$) bằng phương pháp đồng kết tủa chịu sự kiểm soát nghiêm ngặt bởi hai tham số cốt lõi: pH của môi trường phản ứng và nhiệt độ hệ. Hai yếu tố này không hoạt động độc lập mà tương tác hỗ trợ với nhau, quyết định ranh giới giữa hai giai đoạn động học phản ứng: quá trình tạo mầm tinh thể và quá trình phát triển kích thước hạt.

P2.1. Vai trò của pH

Kiểm soát độ quá bão hòa và tính chất bề mặt trong môi trường dung dịch, pH đóng vai trò là tác nhân điều chỉnh nồng độ ion OH^- , từ đó trực tiếp kiểm soát tốc độ thủy phân và nồng độ quá bão hòa (S) của các phức chất hydroxide kim loại. Theo Lý thuyết tạo mầm đồng thể (CNT) [3], tốc độ tạo mầm (J) phụ thuộc chặt chẽ vào mức độ quá bão hòa thông qua hệ thức năng lượng tự do Gibbs tới hạn (ΔG^*):

$$J = J_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) = J_0 \exp\left(-\frac{16\pi\gamma^3 V_m^2}{3k_B^3 T^3 (\ln S)^2}\right) \quad (\text{P2.1})$$

trong đó: γ là năng lượng bề mặt của mầm tinh thể, V_m là thể tích mol của pha rắn, k_B là hằng số Boltzmann, T là nhiệt độ tuyệt đối, S là mức độ quá bão hòa của dung dịch ($S = C/C_s$, với C là nồng độ thực tế và C_s là nồng độ hòa tan bão hòa).

Vùng pH tối ưu (thường từ 9 – 12): Nồng độ OH^- đủ lớn để đảm bảo các ion M^{2+} và Fe^{3+} kết tủa hoàn toàn đồng thời, đẩy mức độ quá bão hòa S đạt cực đại trong thời gian ngắn. Điều này làm giảm mạnh hàng rào năng lượng tự do tới hạn (ΔG^*), kích hoạt quá trình tạo mầm bùng phát (*burst nucleation*). Mầm tinh thể hình thành đồng loạt với mật độ lớn, nhanh chóng tiêu thụ lượng tiền chất trong dung dịch. Hệ quả là nguồn vật chất cho giai đoạn phát triển hạt bị giới hạn, giúp thu được các hạt nano có kích thước nhỏ và độ đồng đều cao.

Vùng pH thấp: Khi pH chưa đạt ngưỡng tối ưu (pH thấp), tốc độ thủy phân của Fe^{3+} (thường bắt đầu ở pH rất thấp, khoảng 2–3) và M^{2+} (thường cần pH > 7–8) diễn ra bất đồng bộ. Sự lệch pha động học này dẫn đến hiện tượng phân tách pha hoặc tạo ra các pha tạp chất oxide/hydroxide đơn lẻ thay vì cấu trúc spinel tinh khiết.

Khi pH quá cao: Hiện tượng hòa tan lại của một số phức chất lưỡng tính có thể xảy ra, làm sai lệch thành phần hóa học lý thuyết ($\text{M/Fe} = 1/2$) trong mầm tinh thể.

Điểm khác biệt cốt lõi giữa hai hệ CoFe_2O_4 và MnFe_2O_4 : Các liên kết Co-O và Mn-O sở hữu cấu hình electron và ái lực khác nhau đối với ion OH^- . Do tích số tan K_{sp} của $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ($K_{sp} \approx 1,9 \times 10^{-13}$) lớn hơn so với $\text{Co}(\text{OH})_2$ ($K_{sp} \approx 5,9 \times 10^{-15}$), các ion Mn^{2+} đòi hỏi nồng độ kiềm cao hơn và chính xác hơn để kết tủa hoàn toàn. Chính sự chênh lệch này khiến vùng pH tối ưu để đạt được cấu trúc cộng hưởng hóa

học hoàn hảo của MnFe_2O_4 thường nhạy cảm và hẹp hơn đáng kể so với CoFe_2O_4 . Ngoài ra, pH môi trường còn quyết định điện tích bề mặt hạt thông qua điểm điện tích bằng không (PZC). Yếu tố này chi phối trạng thái keo tụ hay phân tán của các mầm, gián tiếp tác động đến cơ chế định hướng phát triển tinh thể thông qua sự tự tổ chức mạng lưới (*oriented attachment*).

P2.2. Vai trò của nhiệt độ

Nhiệt độ là tham số nhiệt động cung cấp năng lượng kích hoạt cho cả hai quá trình: chuyển pha hóa học để định hình mạng lưới spinel và sự khuếch tán của các cấu tử từ dung dịch lên bề mặt mầm.

Tác động đến quá trình tạo mầm và kết tinh: Nhiệt độ cao làm tăng động năng của các ion trong dung dịch, thúc đẩy tần số va chạm hiệu quả giữa các phức chất ngâm nước. Theo phương trình Arrhenius, tốc độ phản ứng tạo pha nhân spinel tăng nhanh theo nhiệt độ. Năng lượng nhiệt này cung cấp cho quá trình tái sắp xếp của các ion oxy thành mạng lưới lập phương tâm mặt (fcc), đồng thời thúc đẩy các cation M^{2+} và Fe^{3+} phân bố chính xác vào các hốc tứ diện (A) và bát diện (B) để hình thành cấu trúc spinel ổn định.

Tác động đến quá trình phát triển hạt: Sau khi giai đoạn tạo mầm kết thúc, nhiệt độ cao đóng vai trò là động lực chính thúc đẩy quá trình chín muồi Ostwald (*Ostwald ripening*). Các hạt nhỏ có năng lượng bề mặt lớn, kém bền nhiệt động sẽ bị hòa tan dần và tái kết tụ lên bề mặt các hạt lớn hơn nhằm giảm tổng năng lượng tự do bề mặt của toàn hệ. Do đó, việc tăng nhiệt độ phản ứng hoặc kéo dài thời gian duy trì nhiệt độ luôn dẫn đến sự gia tăng rõ rệt về kích thước hạt trung bình và có xu hướng làm giảm bớt các ứng suất mạng nội tại do cấu trúc được phục hồi tốt hơn.

P2.3. Sự khác biệt giữa hai hệ mẫu CoFe_2O_4 và MnFe_2O_4

Sự khác biệt trong hành vi phân bố cation giữa hai hệ CoFe_2O_4 và MnFe_2O_4 tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa cho thấy hai cơ chế chi phối khác nhau: (i) tái phân bố cation tiến gần trạng thái cân bằng nhiệt động và (ii) “đóng băng động học” của cấu hình cation trong quá trình hình thành spinel.

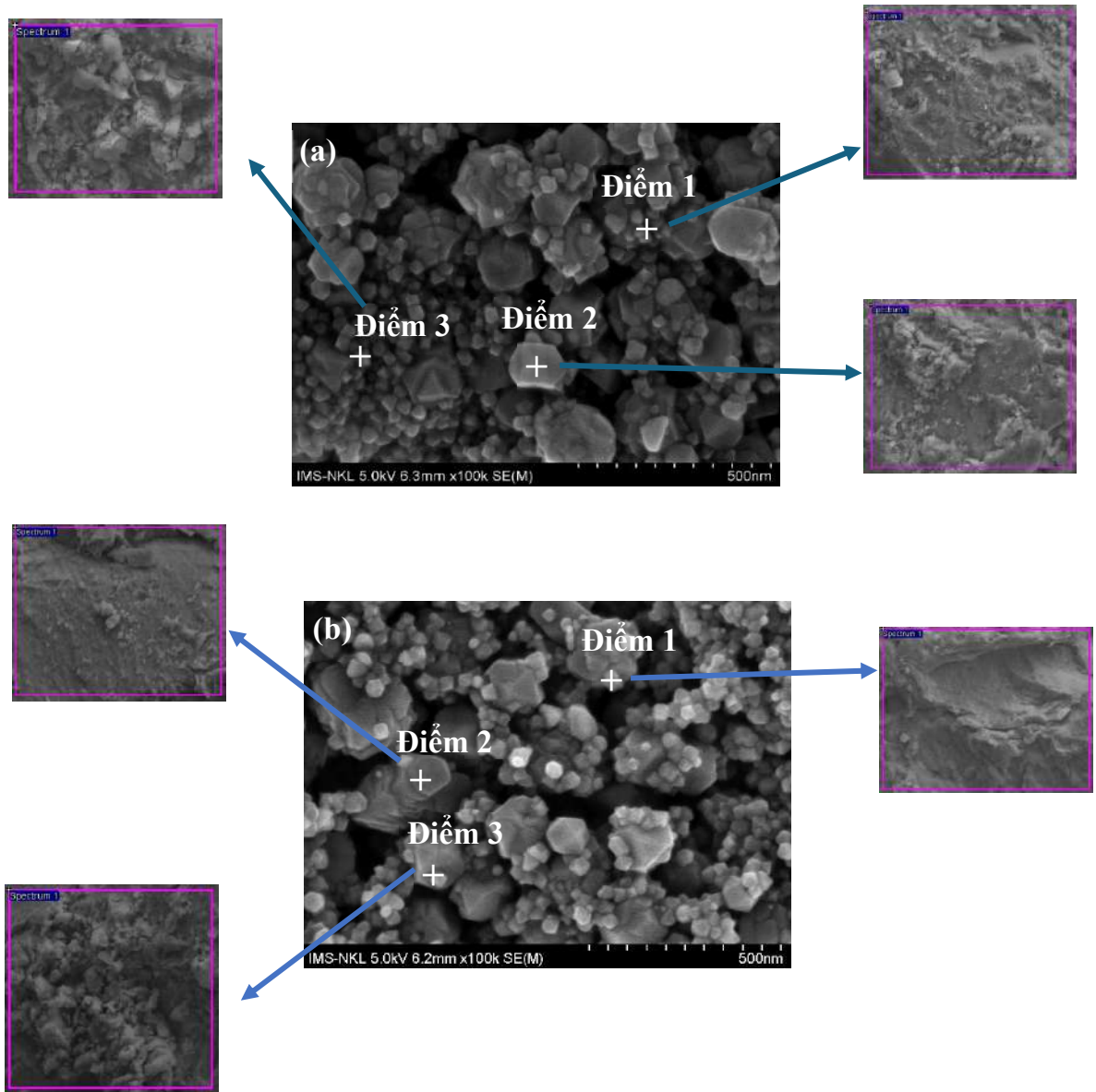
Đối với hệ CoFe_2O_4 , hệ số nghịch đảo x tăng mạnh từ 0,527 (CF2: pH = 11, $T = 40^\circ\text{C}$, $D = 7,23 \text{ nm}$, $a = 8,370 \text{ \AA}$, $\varepsilon = 2,23 \times 10^{-3}$, $M_s = 29,28 \text{ emu/g}$) lên 0,920 (CF1: pH = 12, $T = 70^\circ\text{C}$, $D = 14 \text{ nm}$, $a = 8,409 \text{ \AA}$, $\varepsilon = 1,48 \times 10^{-3}$, $M_s = 83,58 \text{ emu/g}$). Sự gia tăng đồng thời của kích thước tinh thể và sự giảm vi ứng suất cho thấy điều kiện tổng hợp ở nhiệt độ cao hơn đã thúc đẩy quá trình kết tinh và tái sắp xếp cation trong mạng spinel. Trong trường hợp này, Co^{2+} với CFSE khác không có xu hướng mạnh chiếm vị trí B, do đó khi động học khuếch tán được cải thiện ở nhiệt độ cao, hệ tiến gần hơn đến trạng thái spinel đảo hoàn toàn theo nhiệt động học. Sự tăng mạnh của

M_s từ 29,28 lên 83,58 emu/g phản ánh sự tăng cường tương tác siêu trao đổi A–B và giảm đáng kể hiệu ứng rối loạn spin bề mặt, khẳng định vai trò của cơ chế tái phân bố cation khi hệ đạt mức độ kết tinh cao hơn.

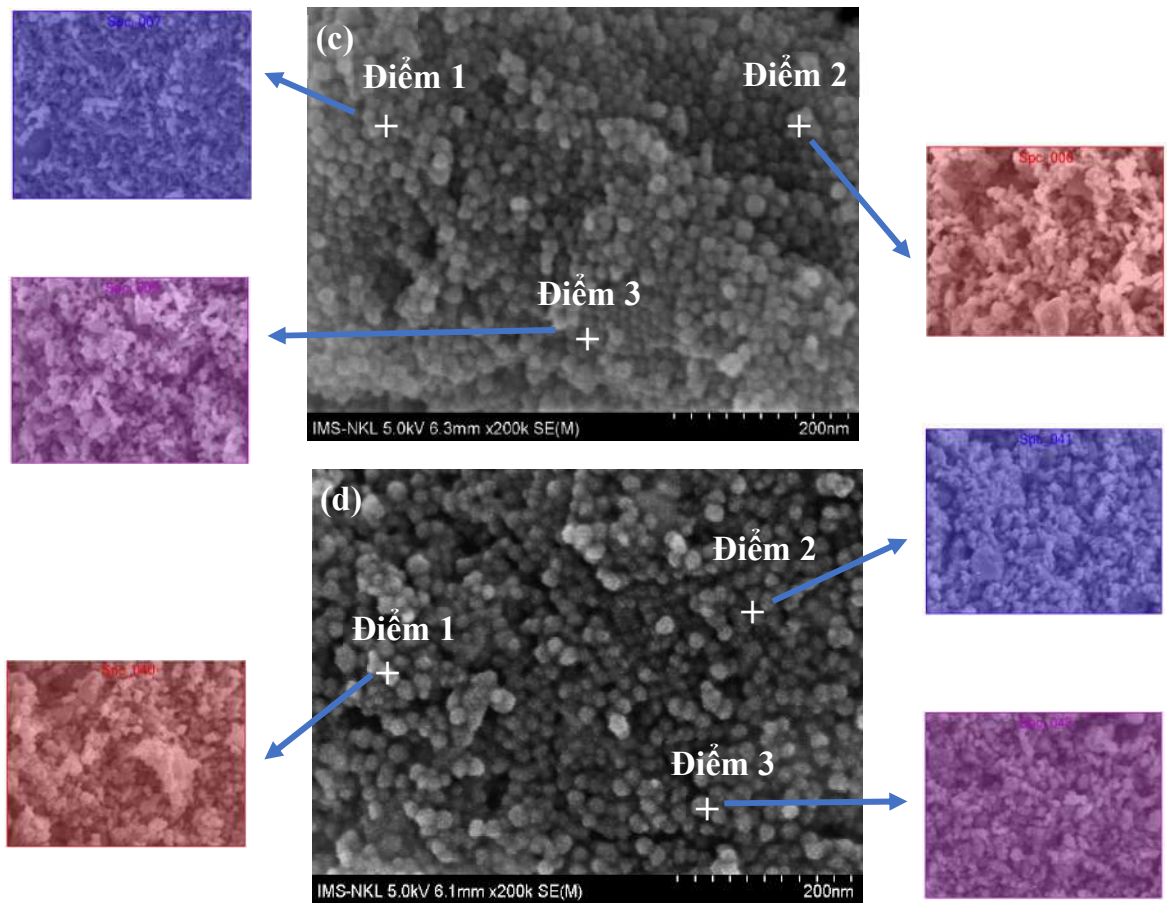
Ngược lại, đối với hệ MnFe_2O_4 , sự biến đổi hệ số nghịch đảo từ $x = 0,381$ (MF2: pH = 11, $T = 70^\circ\text{C}$, $D = 29,10$ nm, $a = 8,407$ Å, $\varepsilon = 0,17 \times 10^{3+}$, $M_s = 85,39$ emu/g) lên $x = 1,000$ (MF1: pH = 10, $T = 70^\circ\text{C}$, $D = 29,47$ nm, $a = 8,498$ Å, $\varepsilon = 0,76 \times 10^{-3}$, $M_s = 88,87$ emu/g) xảy ra trong khi kích thước tinh thể gần như không thay đổi. Điều này cho thấy sự thay đổi phân bố cation không phải do hiệu ứng kích thước hay cải thiện kết tinh, mà chủ yếu do động học hình thành cấu trúc spinel trong môi trường phản ứng. Khác với Co^{2+} , ion Mn^{2+} có cấu hình điện tử $3d^5$ với CFSE bằng không, do đó không có ưu tiên mạnh đối với vị trí A hay B dưới tác động của trường phối tử, dẫn đến phân bố cation nhạy cảm hơn với điều kiện hóa lý của phản ứng. Khi giảm pH xuống 10, tốc độ tạo mầm thay đổi làm làm biến đổi động học kết tinh và con đường hình thành mạng spinel. Hệ rơi vào trạng thái bị “khóa” động học tại cấu trúc spinel đảo ($x \rightarrow 1$) ở giai đoạn đầu được duy trì trong suốt quá trình phát triển tinh thể, trong đó ion Fe^{3+} nhỏ hơn ưu tiên chiếm giữ vị trí A trước. Sự tăng nhẹ của M_s từ 85,39 lên 88,87 emu/g, mặc dù không lớn, phù hợp với sự giãn nở của hằng số mạng từ 8,407 lên 8,498 Å khi ion Mn^{2+} kích thước lớn bị ép vào vị trí bát diện B, làm giảm hiện tượng rối loạn spin cục bộ cấu trúc.

So sánh hai hệ cho thấy CoFe_2O_4 chủ yếu tuân theo cơ chế tái phân bố cation tiến tới cân bằng nhiệt động khi điều kiện kết tinh được cải thiện, trong khi MnFe_2O_4 bị chi phối mạnh bởi hiệu ứng động học hình thành cấu trúc, trong đó phân bố cation phụ thuộc đáng kể vào điều kiện phản ứng và dễ bị “đóng băng” ở trạng thái spinel đảo. Do đó, có thể kết luận rằng trong hệ ferit spinel nano tổng hợp bằng đồng kết tủa, bản chất ion kim loại (đặc biệt CFSE của Co^{2+}) so với Mn^{2+} quyết định cơ chế chi phối chính giữa tái phân bố cation và hiệu ứng đóng băng động học.

Phụ lục 3: Ảnh FESEM của hệ $M\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Ag}$ ($M = \text{Co}$ và Fe)



Hình P3.1a. Ảnh SEM của (a) CoFe_2O_4 (Co1), (b) $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Ag}$ (CoA2, $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{:Ag} = 1\text{:}1$). Các dấu (+) trong mỗi ảnh biểu thị các vị trí được chọn để phân tích điểm EDX.



Hình P3.1b. Ảnh SEM của (c) Fe_3O_4 (Fe1), và (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ (FeA2, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{:Ag} = 1\text{:}1$). Các dấu (+) trong mỗi ảnh biểu thị các vị trí được chọn để phân tích điểm EDX.

Phụ lục 4: Phương pháp luận xác định tốc độ gia nhiệt và tính toán SAR

Để xác định chính xác tốc độ gia nhiệt (dT/dt) làm cơ sở tính toán SAR, chúng tôi đã xem xét và đối chứng năm phương pháp phổ biến. Đặc điểm của các phương pháp này được tóm tắt trong bảng dưới đây:

Bảng P4.1. So sánh các đặc điểm chung của 5 phương pháp xác định $\left(\frac{dT}{dt}\right)_{t \rightarrow 0}$.

Phương pháp	Đặc điểm chính	Ưu điểm	Nhược điểm
(1) Độ dốc ban đầu của đường cong tăng nhiệt (<i>initial slope</i>)	Hệ số góc của đường thẳng tại $t \rightarrow 0$	Đơn giản, trực quan	Nhạy cảm cao với nhiễu tại thời điểm bắt đầu
(2) Newton hiệu chỉnh	Dựa trên phương trình cân bằng nhiệt	Có tính vật lý rõ ràng	Yêu cầu đo đường cong làm nguội
(3) Hàm tăng mũ (<i>exponential rise</i>)	Khớp hàm mũ dạng tăng trưởng	Độ khớp dữ liệu (R^2) cao	Mang tính chất nội suy toán học
(4) Box-Lucas	Mô hình hóa quá trình gia nhiệt	Ổn định, lọc nhiễu tốt	Giả định hệ số K là hằng số
(5) Newton sửa đổi	Giải số phương trình vi phân	Độ chính xác cao về mặt lý thuyết	Rủi ro "overfitting" (khớp quá mức), phức tạp

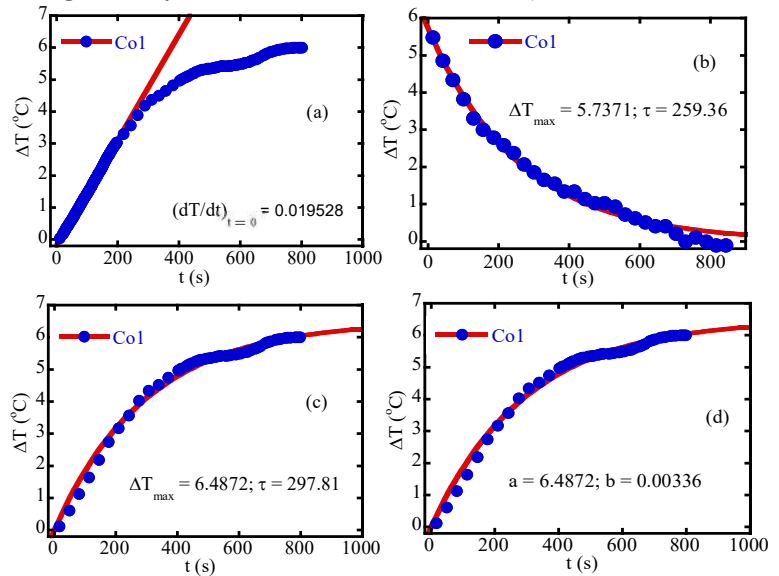
Chúng tôi chỉ sử dụng 4 phương pháp đầu áp dụng cho mẫu Co1 dưới kích thích laser (532 nm; 0,3 W/cm²) như một ví dụ để so sánh và từ đó lựa chọn phương pháp tối ưu cho tính toán SAR của tất cả các mẫu trong luận án. Việc sử dụng phương pháp Newton sửa đổi (phương pháp 5) đã được cân nhắc nhưng bị loại bỏ do những hạn chế về mặt thực nghiệm và khoa học. Phương pháp này dựa trên thuật toán lặp để giải phương trình vi phân, mặc dù có độ chính xác lý thuyết cao nhưng lại rất nhạy cảm với nhiễu tại các điểm dữ liệu thô, dễ dẫn đến hiện tượng "overfitting" (khớp quá mức), khiến các tham số vật lý (K , P) thu được có thể không phản ánh đúng bản chất thực tế. Trong điều kiện của luận án, việc đầu tư tài nguyên tính toán phức tạp cho phương pháp này là không cần thiết khi kết quả không mang lại sự khác biệt đáng kể so với các mô hình đơn giản hơn.

Hình P4.1 chỉ các đường cong tăng nhiệt và đường làm nguội của mẫu Co1 và các đường khớp từ 4 phương pháp liệt kê trong **Bảng P4.1**. Các kết quả tính SAR tương ứng liệt kê trong **Bảng P4.2**. Các kết quả của SAR từ cho thấy phương pháp hàm tăng mũ, Box-Lucas và Newton hiệu chỉnh hầu như sai lệch không đáng kể, trong khi phương pháp độ dốc ban đầu sai lệch khoảng 12% so với giá trị SAR xác định từ phương pháp Newton hiệu chỉnh.

Bảng P4.2. Tốc độ gia nhiệt ban đầu $\left(\frac{dT}{dt}\right)_{t \rightarrow 0}$ và SAR tương ứng cho Co1 dưới kích thích của laser (532 nm; 0,3 W/cm²) được tính bởi 4 phương pháp khác nhau.

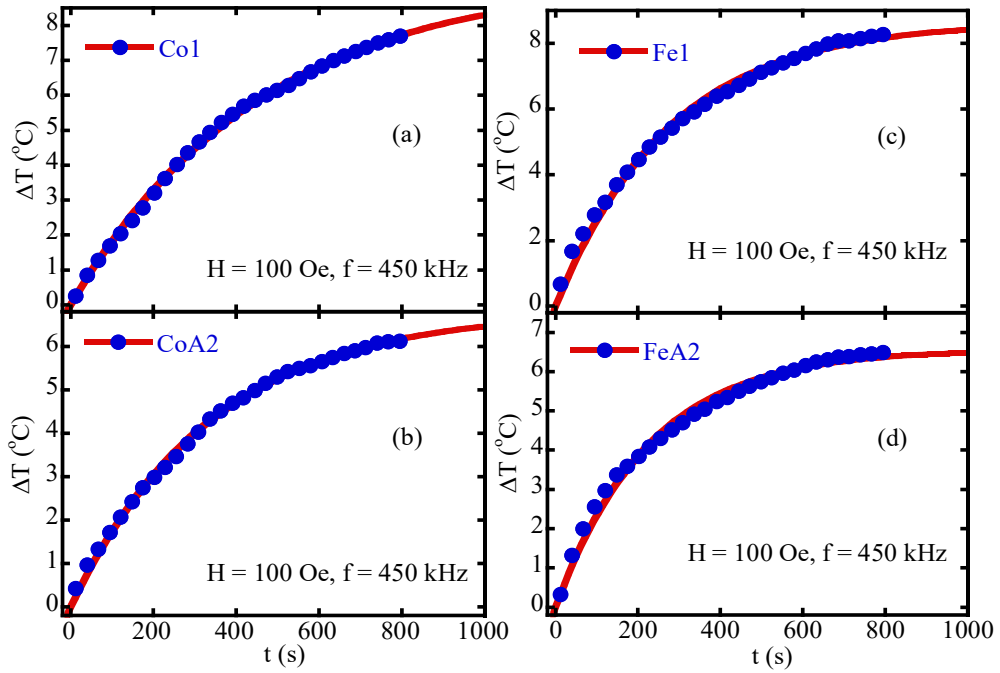
Phương pháp (1)		Phương pháp (2)		Phương pháp (3)		Phương pháp (4)	
$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{t \rightarrow 0}$	SAR	$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{t \rightarrow 0}$	SAR	$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{t \rightarrow 0}$	SAR	$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{t \rightarrow 0}$	SAR
	(W/g)		(W/g)		(W/g)		(W/g)
0,019528	29,097	0,02212	32,959	0,02178	32,457	0,02179	32,476

Do đó, trong luận án này, mô hình Box-Lucas được chọn làm phương pháp tiêu chuẩn để xác định SAR cho toàn bộ các mẫu. Các lý do cho lựa chọn này được củng cố bởi các luận điểm sau: Thứ nhất, kết quả kiểm chứng trên các mẫu đại diện cho thấy sự chênh lệch về giá trị SAR giữa các phương pháp (2), (3) và (4) là không đáng kể. Sự thống nhất này cho thấy các biến số vật lý của hệ thí nghiệm là ổn định, cho phép sử dụng mô hình Box-Lucas làm phương pháp đại diện nhằm đảm bảo tính nhất quán (*consistency*) cho toàn bộ luận án, tránh được các sai số hệ thống khi thay đổi thuật toán xử lý giữa các mẫu. Mặt khác do điều kiện thực nghiệm không cho phép đo lường đường cong làm nguội đầy đủ cho toàn bộ các mẫu (điều kiện cần cho phương pháp Newton chuẩn). Việc kéo dài thời gian thí nghiệm cho mỗi mẫu sẽ làm tăng rủi ro về sự mất ổn định của môi trường xung quanh (*ambient temperature fluctuations*), tạo ra nhiều hệ thống còn lớn hơn sai số toán học của mô hình Box-Lucas. Do đó, mô hình Box-Lucas là giải pháp tối ưu, đảm bảo sự cân bằng giữa tính chính xác khoa học, khả năng thực thi thực nghiệm và tính nhất quán trong so sánh dữ liệu.



Hình P4.1. Kết quả làm khớp để xác định $\left(\frac{dT}{dt}\right)_{t \rightarrow 0}$ của mẫu Co1 dưới kích thích của laser (532 nm; 0,3 W/cm²) bởi (a) phương pháp độ dốc ban đầu, (b) Newton hiệu chỉnh, (c) Hàm tăng mũ và (d) Box-Lucas.

Phụ lục 5: Chi tiết xác định $\left(\frac{dT}{dt}\right)_{t \rightarrow 0}$ và SAR của hệ mẫu $M\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Ag}$



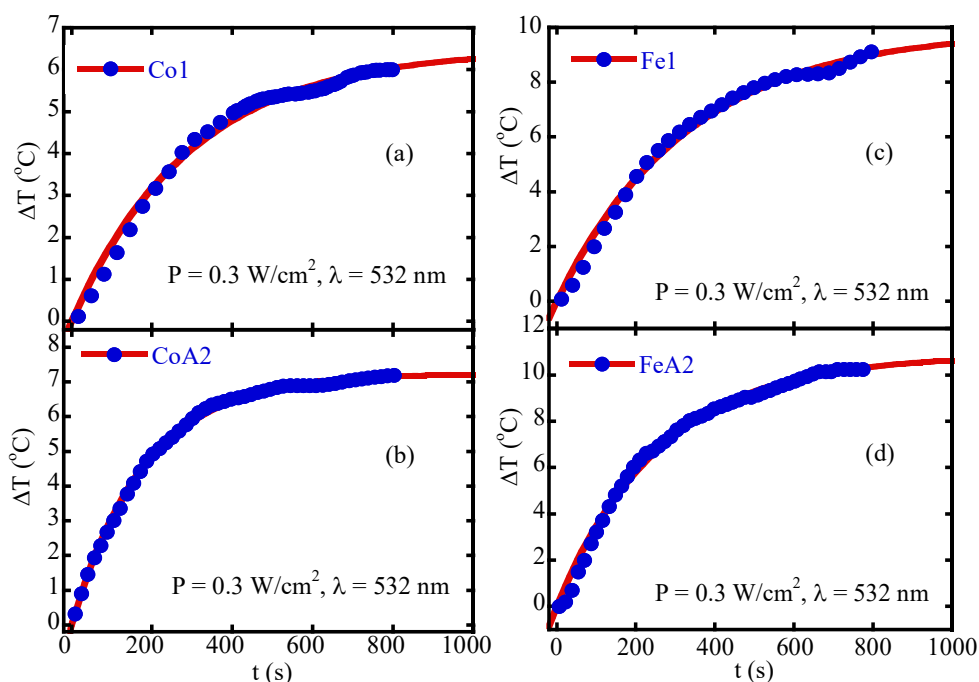
Hình P5.1. Kết quả làm khớp theo mô hình Box-Lucas của các đường tăng nhiệt độ (ΔT) theo thời gian đối với các mẫu Co1, CoA2, Fe1 và FeA2 dưới kích thích của từ trường xoay chiều ($H = 100 \text{ Oe}$, $f = 450 \text{ kHz}$).

Bảng P5.1. Các tham số làm khớp (a, b), tốc độ gia nhiệt ban đầu $(dT/dt)_{t \rightarrow 0} = ab$, và giá trị SAR tương ứng cho Co1, CoA2, Fe1 và FeA2 dưới kích thích từ trường xoay chiều ($H = 100 \text{ Oe}$, $f = 450 \text{ kHz}$).

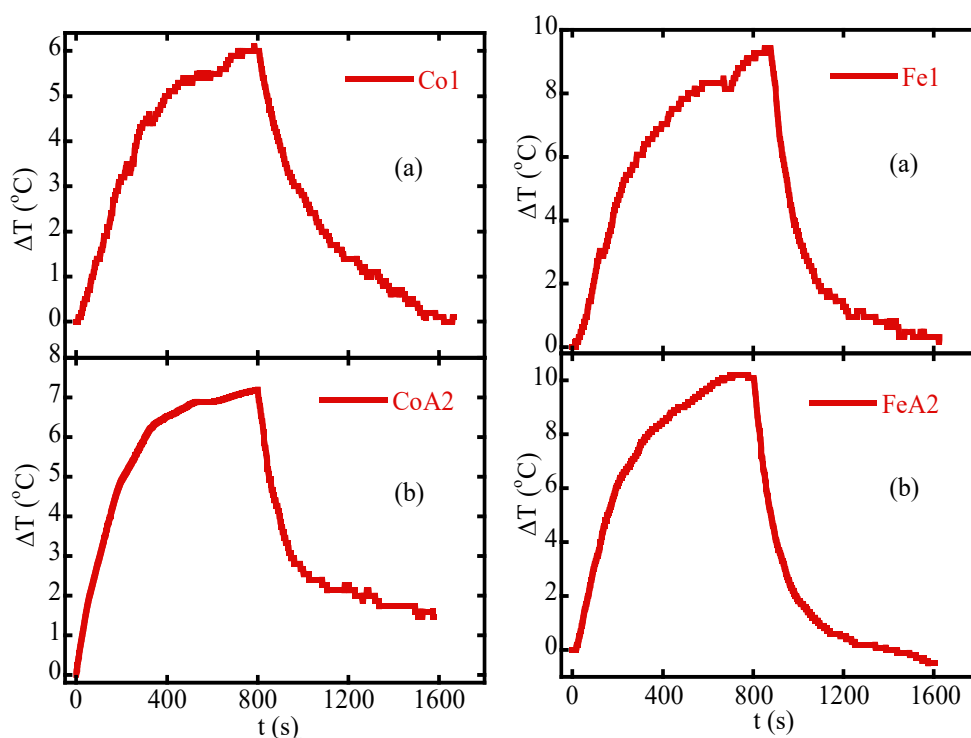
Mẫu	a (°C)	b (s ⁻¹)	$(dT/dt)_{t \rightarrow 0}$ (°C/s)	SAR_{mag} (W/g)
Co1	9,386	0,00216	0,0203	30,306
Fe1	8,656	0,00360	0,0312	46,533
CoA2	6,819	0,00295	0,0201	30,029
FeA2	6,566	0,00442	0,0290	43,244

Bảng P5.2. Các giá trị từ tính, tỷ số H/H_c tương ứng, τ_N và $\omega\tau_{\text{eff}}$ dưới kích thích từ trường xoay chiều ($H = 100 \text{ Oe}$, $f = 450 \text{ kHz}$) của các mẫu Co1, CoA2, Fe1 và FeA2.

Mẫu	M_s (emu/g)	H_c (Oe)	$K_{\text{eff}} \times 10^5$ (erg/cm ³)	H/H_c	τ_N (s)	$\omega\tau_{\text{eff}}$ $\times 10^{-3}$
Co1	93,6	1266,01	9,72	0,08	$\gg 1$	$\gg 1$
Fe1	70,31	8,33	0,05	12,01	$1,84 \times 10^{-9}$	3,23
CoA2	78,51	1622,21	10,45	0,06	$\gg 1$	$\gg 1$
FeA2	54,51	38,88	0,17	2,57	$1,33 \times 10^{-9}$	4,43



Hình P5.2. Kết quả làm khớp theo mô hình Box-Lucas của các đường tăng nhiệt độ (ΔT) theo thời gian đối với các mẫu Co1, CoA2, Fe1 và FeA2 dưới kích thích của laser (532 nm; 0,3 W/cm²).



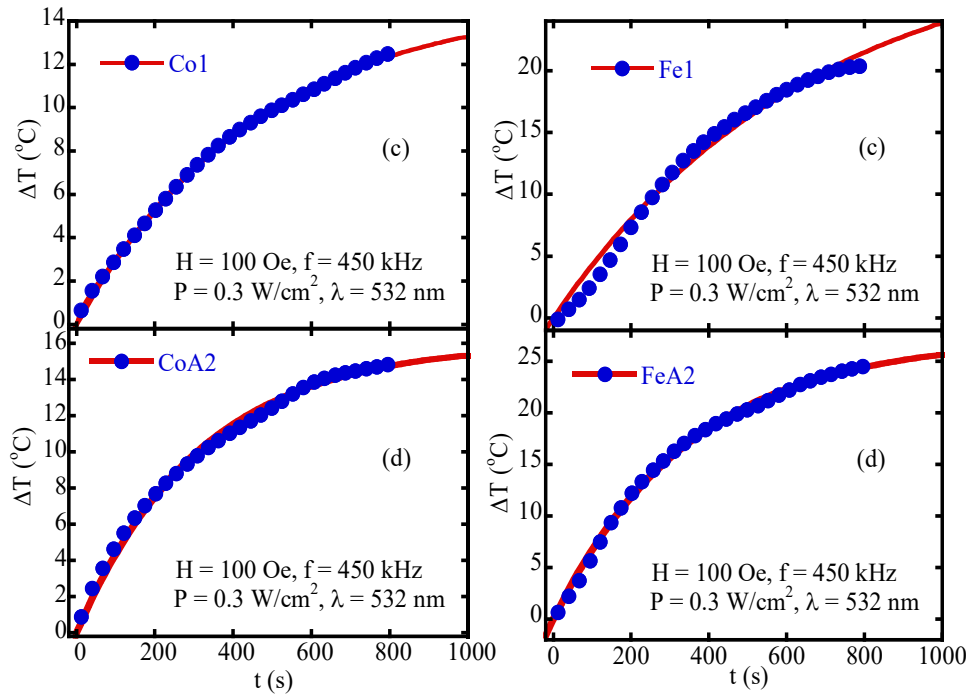
Hình P5.3. Đường cong nhiệt độ theo thời gian (ΔT vs t) trong quá trình gia nhiệt-làm nguội của các huyền phù hạt nano Co1, CoA2, Fe1 và FeA2 (1,0 mg/mL) dưới kích thích chiếu xạ laser (532 nm; 0,3 W/cm²). Laser được bật để ghi nhận quá trình tăng nhiệt, sau đó tắt đi nhằm theo dõi quá trình làm nguội, phục vụ cho việc xác định hằng số thời gian giảm nhiệt (τ).

Bảng P5.3. Các tham số làm khớp (a, b), tốc độ gia nhiệt ban đầu $(dT/dt)_{t \rightarrow 0} = ab$, và giá trị SAR tương ứng cho Co1, CoA2, Fe1 và FeA2 dưới kích thích laser (532 nm; 0,3 W/cm²).

Mẫu	a (°C)	b (s ⁻¹)	$(dT/dt)_{t \rightarrow 0}$ (°C/s)	SAR_{pho} (W/g)
Co1	6,487	0,00336	0,0218	32,492
Fe1	9,986	0,00301	0,0298	44,875
CoA2	7,242	0,00555	0,0402	59,892
FeA2	10,853	0,00386	0,0419	62,454

Bảng P5.4. Các tham số làm khớp (a, b), tốc độ gia nhiệt ban đầu $(dT/dt)_{t \rightarrow 0} = ab$, và giá trị SAR tương ứng cho Co1, CoA2, Fe1 và FeA2 dưới đồng thời từ trường xoay chiều (100 Oe, 450 kHz) và laser (532 nm; 0,3 W/cm²).

Mẫu	a (°C)	b (s ⁻¹)	$(dT/dt)_{t \rightarrow 0}$ (°C/s)	SAR_{com} (W/g)
Co1	14,974	0,00218	0,0327	48,780
Fe1	30,651	0,00151	0,0462	68,929
CoA2	15,997	0,00318	0,0509	75,870
FeA2	27,225	0,00285	0,0777	115,90

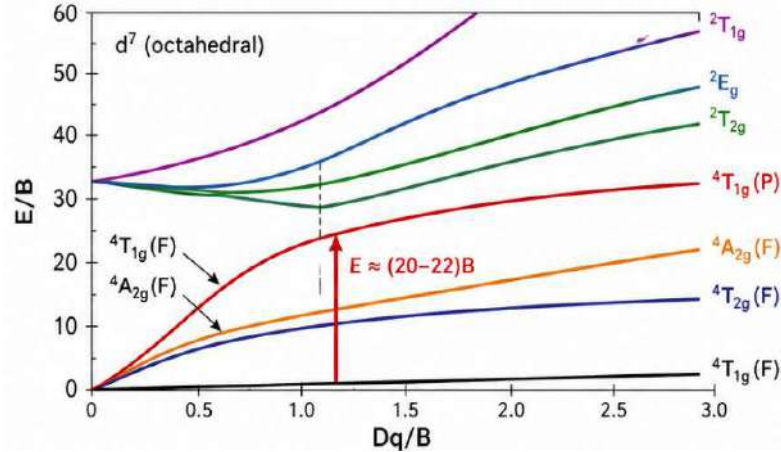


Hình P5.4. Kết quả làm khớp theo mô hình Box-Lucas của các đường tăng nhiệt độ (ΔT) theo thời gian đối với các mẫu Co1, CoA2, Fe1 và FeA2 dưới kích thích đồng thời từ trường xoay chiều (100 Oe, 450 kHz) và laser (532 nm; 0,3 W/cm²).

Phụ lục 6: Chuyển dời điện tử và cơ chế hấp thụ quang trong CoFe_2O_4 và Fe_3O_4

P6.1. Trường tinh thể của Co^{2+} trong CoFe_2O_4

Trong CoFe_2O_4 , ion Co^{2+} chủ yếu chiếm vị trí bát diện trong cấu trúc spinel đảo (hoặc hỗn hợp). Trong trường tinh thể bát diện (spin cao), cấu hình điện tử $3d^7$ của ion Co^{2+} là $t_{2g}^5 e_g^2$. Do đó xét tương tác electron–electron (tham số Racah) kết hợp với trường tinh thể, trạng thái cơ bản thu được là $^4T_{1g}(\text{F})$ (**Hình P6.1**).



Hình P6.1. Giản đồ Tanabe-Sugano cho cấu hình $3d^7$ của ion Co^{2+} trong trường bát diện. Mũi tên biểu diễn chuyển dời $^4T_{1g}(\text{F}) \rightarrow ^4T_{1g}(\text{P})$ [4].

Theo giản đồ Tanabe–Sugano cho cấu hình $3d^7$, các chuyển dời cho phép spin ($\Delta S=0$) bao gồm: (i) $^4T_{1g}(\text{F}) \rightarrow ^4T_{2g}(\text{F})$; (ii) $^4T_{1g}(\text{F}) \rightarrow ^4A_{2g}(\text{F})$ và (iii) $^4T_{1g}(\text{F}) \rightarrow ^4T_{1g}(\text{P})$ trong đó, chuyển dời thứ ba là chuyển dời năng lượng cao. Theo lý thuyết, tham số Racah (B) của ion Co^{2+} trong ferit có giá trị $\approx 800 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ và $Dq \approx 900 \text{ cm}^{-1}$ [5,6]. Do đó tỷ số $Dq \approx 1$. Từ giản đồ Tanabe–Sugano, ta có $E/B \approx 20 - 22$ nên $E \approx 18000 - 20000 \text{ cm}^{-1}$. Do đó ta có bước sóng: $\lambda(\text{nm}) = \frac{10^7}{\Delta E(\text{cm}^{-1})} \approx 505 - 555 \text{ nm}$. Tuy nhiên trong thực tế giá trị này vào khoảng $\sim 430 - 450 \text{ nm}$ vì do hiệu ứng cộng hoá trị (*nephelauxetic effect*), méo mạng tinh thể và kích thước nano, giá trị của B từ xấp xỉ 971 cm^{-1} thường giảm xuống còn khoảng $700 - 850 \text{ cm}^{-1}$.

P6.2. Cơ chế hấp thụ trong Fe_3O_4

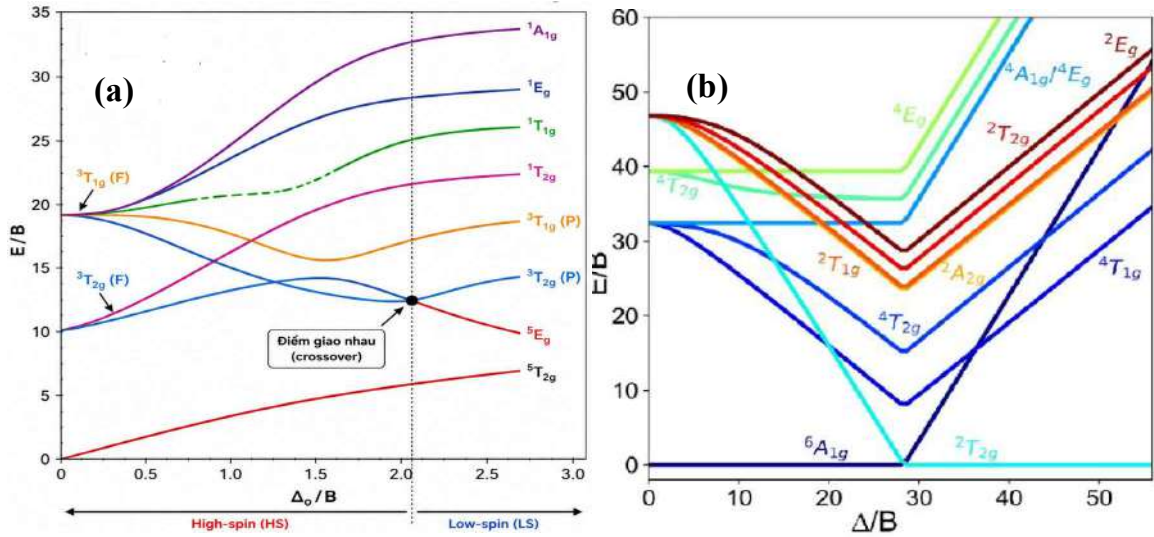
Trong Fe_3O_4 ion Fe^{2+} ($3d^6$, spin cao) và Fe^{3+} ($3d^5$, spin cao). Xét:

1) Trường hợp ion Fe^{2+} có cấu hình spin là $t_{2g}^4 e_g^2$ nên trạng thái cơ bản là $^5T_{2g}$. Do đó chỉ có một chuyển dời cho phép spin ($\Delta S=0$) $^5T_{2g}(\text{F}) \rightarrow ^5E_g(\text{F})$ (**Hình P6.2a**).

Do đó về nguyên tắc vẫn có các chuyển dời $d-d$, tuy nhiên chuyển dời này lại vi phạm quy tắc Laporte nên xác suất chuyển dời chỉ xảy ra khi tinh thể bị méo mạng hoặc có các dao động mạng đáng kể, song cường độ vẫn nhỏ hơn rất nhiều so với trao đổi điện tích giữa Fe^{2+} và Fe^{3+} .

2) Trường hợp ion Fe^{3+} có cấu hình spin là $t_{2g}^3 e_g^2$ nên trạng thái cơ bản là $^6A_{1g}$ (**Hình P6.2b**). Các chuyển dời $d-d$ đều bị cấm spin hoặc cường độ rất yếu nên không

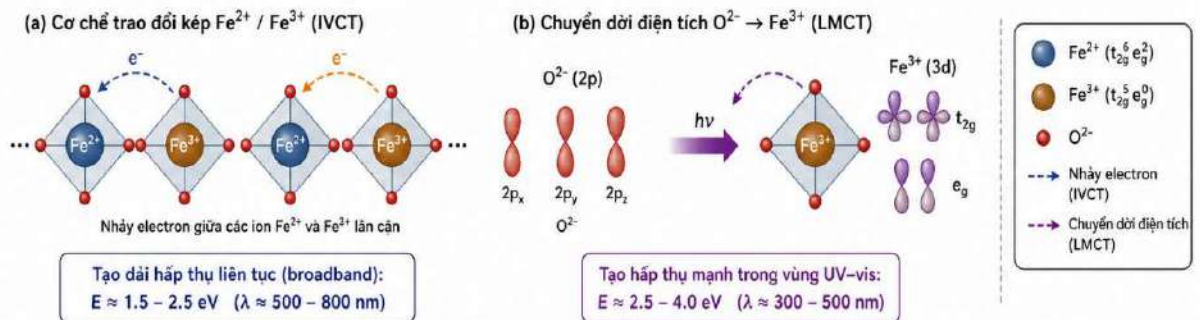
chi phối phổ hấp thụ. Vì vậy, chúng không thể tạo phổ hấp thụ mạnh trong vùng khả kiến. Tuy nhiên do tồn tại trạng thái ion hỗn hợp $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ nên trong Fe_3O_4 có hai trạng thái chuyển dời điện tích sau [5,6]:



Hình P6.2. Giải đồ Tanabe-Sugano trong trường bát diện cho (a) cấu hình $3d^6$ của ion Fe^{2+} và (b) cấu hình $3d^5$ của ion Fe^{3+} [4].

a) Trao đổi kép $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ (IVCT): Electron có thể “nhảy” từ ion Fe^{2+} sang ion Fe^{3+} với năng lượng phân bố rộng vì phụ thuộc vào khoảng cách giữa 2 ion, các dao động mạng và mức độ bất trật tự cấu trúc, đặc biệt là các mẫu nano. Thông thường năng lượng đặc trưng của chuyển dời này từ 1,5 – 2,5 eV tương ứng với bước sóng cỡ từ 500 – 800 nm (Vùng Vis–NIR). Do đó có thể quan sát dải hấp thụ rộng với cường độ lớn hơn rất nhiều so với chuyển dời $d-d$.

b) Chuyển dời điện tích $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ (LMCT): Electron chuyển từ orbital $2p$ của O^{2-} sang $3d$ của Fe^{3+} do không bị cấm spin và không bị hạn chế mạnh bởi quy tắc Laporte với năng lượng đặc trưng từ 2,5 – 4 eV tương ứng với bước sóng 300 – 500 nm (UV-xanh) tạo ra vùng đuôi phổ hấp thụ kéo dài đến vùng khả kiến. Như vậy so với các chuyển dời của Co^{2+} thì phổ hấp thụ của ion Fe^{3+} không có đỉnh sắc như Co^{2+} ($d-d$), thay vào đó là phổ liên tục, cường độ lớn và hấp thụ hiệu quả tại 532 nm. Các kết quả này có thể minh họa trong hình **Hình P6.3**.



Hình P6.3. Minh họa cơ chế hấp thụ trong Fe_3O_4 .

Phụ lục 7: So sánh hiệu suất quang nhiệt giữa các hệ nano khác nhau**Bảng 7.1.** So sánh hiệu suất chuyển đổi quang nhiệt/biến thiên nhiệt độ của các mẫu vô-lõi với lõi là Fe₃O₄ và vỏ là các polymer.

Mẫu và kích thước	Phủ/chức năng hóa bề mặt bằng polymer	Hiệu suất chuyển đổi quang nhiệt (%) hoặc ΔT (°C)	Tài liệu
Fe ₃ O ₄ 9 nm (0,8 mg/mL)	(DSPE PEG-COOH Distearoyl-N-[3 carboxypropionoyl poly(ethylene glycol) succinyl] phosphatidylethanolamine) (chức năng hóa bề mặt)	$\Delta T = 25^{\circ}\text{C}$ (0,25 W/cm ²)	[7]
Fe ₃ O ₄ 15-24 nm (0,5 mg/mL)	Polysilica diblock copolymer (chức năng hóa bề mặt)	$\Delta T = 33^{\circ}\text{C}$ (2,5 W/cm ²)	[8]
Fe ₃ O ₄ 10 nm (1 mg/mL)	PAA-poly aniline acrylic	$-\Delta T = 3,5^{\circ}\text{C}$ -785 nm, 0,1 W/cm ² $-\Delta T = 11^{\circ}\text{C}$ -ánh sáng trắng, 0,1 W/cm ²	[9]
Fe ₃ O ₄ dạng lập phương 20 nm	Gallol-polyethylene glycol (chức năng hóa bề mặt)	(29 ± 2)%	[10]
Fe ₃ O ₄ 100 nm (cluster)	PS- polystyrene	28%	[11]
-Poly(lactic-co-glycolic acid): 195 nm -Mesoporous Silica: 195 nm	TA-Fe ³⁺	45,3%	[12]
CuS-MPDA-DOX 100 nm	TA	43 %	[13]
Cyanine dye@MB	TA	37,1%	[14]
THA@Eu-NMOF 80-112 nm	TA	16,28%	[15]

Mẫu và kích thước	Phủ/chức năng hóa bề mặt bằng polymer	Hiệu suất chuyển đổi quang nhiệt (%) hoặc ΔT (°C)	Tài liệu
Fe ₃ O ₄ 30 nm	- PDDBA 3,4, - dihydroxybenzaldehyde	9,51-13,53% 6,8%	[16]
Fe ₃ O ₄ @PDA 100nm PDA- polydopamine, Fe ₃ O ₄ @PVP 100nm PVP- polyvinyl pyrrolidone	Fe ₃ O ₄ @PDA @TA Fe ₃ O ₄ @PDA Fe ₃ O ₄ @PVP	42,5% 42% 18%	[17]
Fe ₃ O ₄ 14 nm	TA	30,6%, $\Delta T = 14,5^{\circ}\text{C}$	Luận án

Bảng P7.2. So sánh hiệu suất gia nhiệt quang–nhiệt, từ–nhiệt và kết hợp của các cấu trúc nano khác nhau. Các giá trị ILP_{pho} , ILP_{mag} và SAR_{com}^{renorm} .

Vật liệu	Kích thước (nm)	Nồng độ (mg/mL)	Chế độ quang–nhiệt				Chế độ từ–nhiệt				SAR_{com}^{renorm} (W/g)	Tài liệu
			Laser (λ , I)	SAR_{pho} (W/g)	ILP_{pho} (cm ² /g)	SAR_{com}/SAR_{pho} (%)	Từ trường (f , H)	SAR_{mag} (W/g)	ILP_{mag} (nHm ² /kg)	SAR_{com}/SAR_{mag} (%)		
Fe ₃ O ₄ @PbS/CdS	61	2	787 nm, 5,1 W	-	-	-	150 kHz, 9 kA/m	271	22,3	695	3849	[18]
Fe ₃ O ₄ tinh thể*	20	≈ 2,08	-	-	-	-	900 kHz, 20 kA/m	800	2,22	163	739	[19]
Fe ₃ O ₄ hình cầu*	9	≈ 2,78	808 nm, 0,3 W	-	-	-	900 kHz, 20 kA/m	200	0,56	145	165	[20]
Ag@ Fe ₃ O ₄ hình hoa	210	2	452 nm, 0,93 W	-	-	-	310 kHz, 800 Oe	160	0,0008	175	51	[21]
							310 kHz, 200 Oe	10	0,0008	1300	61	[21]
Fe ₃ O ₄ @Au	8-16	3	808 nm, 0,65 W	199	$3,06 \times 10$	260	450 kHz, 200 Oe	53,2	0,0029	960	227	[22]
Fe ₃ O ₄ @Au dạng thanh nano	-	-	850 nm, 0,3 W	15	$5,0 \times 10$	353	100 kHz, 17 kA/m	15	0,52	353	71	[23]
Fe ₃ O ₄	14	1,5	808 nm, 0,3 W	330	$1,1 \times 10^3$	153	340 kHz, 12 kA/m	126	2,57	310	516	Luận án
Fe ₃ O ₄ @TA–Fe ³⁺	14	1,5	808 nm, 0,3 W	416	$1,39 \times 10^3$	139	340 kHz, 12 kA/m	154	3,15	280	579	Luận án

Vật liệu	Kích thước (nm)	Nồng độ (mg/mL)	Chế độ quang–nhiệt				Chế độ từ–nhiệt				Tài liệu
			Laser (λ, I)	SAR_{pho} (W/g)	ILP_{pho} (cm ² /g)	SAR_{com}/SAR_{pho} (%)	Từ trường (f, H)	SAR_{mag} (W/g)	ILP_{mag} (nHm ² /kg)	SAR_{com}/SAR_{mag} (%)	
Fe ₃ O ₄ -citrate	15 (lõi)	5	850 nm, 2 W	293	$1,47 \times 10^2$	-	120 kHz, 16 kA/m	272	8,85	Không đốt nóng kết hợp	[24]
Fe ₃ O ₄ -citrate/chitosan				393	$1,97 \times 10^2$	-		384	12,5		
Fe ₃ O ₄ dạng thanh nano	4,5 × 31,1	10	850 nm, 1,5 W	56,6	$3,77 \times 10$		114 kHz, 21,5 kA/m	228,5	4,34	Không đốt nóng kết hợp	[25]

*: Các giá trị được trích xuất từ đồ thị SAR.

Tài liệu tham khảo phụ lục

- [1] G. Caglioti, A. Paoletti, F.P. Ricci, 1958, Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction, *Nucl. Instrum.*, 3, 223-228.
- [2] Robert L. Snyder, Jaroslav Fiala, và Hans J. Bunge, 1999, *Defect and Microstructure Analysis by Diffraction*, Oxford University Press (International Union of Crystallography), Chapter 7 and 8
- [3] D W Oxtoby, 1992, Homogeneous nucleation: theory and experiment, *J. Phys. Condens. Matter.*, 4, 7627.
- [4] S. Sugano, Y. Tanabe, H. Kamimura, 1970, *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals, Chapter 5: Multiplets in Optical Spectra*, Academic Press, 106 – 125.
- [5] Herbert A. Weakliem, 1962, Optical Spectra of Ni^{2+} , Co^{2+} , and Cu^{2+} in Tetrahedral Sites in Crystals, *Journal of Chemical Physics*, 36, 2117–2140
- [6] W. F. J. Fontijn, P. J. van der Zaag, M. A. C. Devillers, V. A. M. Brabers, R. Metselaar, 1997, Optical and magneto-optical polar Kerr spectra of Fe_3O_4 and Mg^{2+} - or Al^{3+} -substituted Fe_3O_4 , *Phys. Rev. B*, 56, 5432.
- [7] M. Chu, Y. Shao, J. Peng, X. Dai, H. Li, Q. Wu, D. Shi, 2013, Near-infrared laser light mediated cancer therapy by photothermal effect of Fe_3O_4 magnetic nanoparticles, *Biomaterials*, 34, 4078.
- [8] H. Chen, J. Burnett, F. Zhang, J. Zhang, H. Paholak, D. Sun, 2014, Highly Crystallized Iron Oxide Nanoparticles as Effective and Biodegradable Mediators for Photothermal Cancer Therapy, *J. Mater. Chem. B*, 2, 757.
- [9] Y. Zhao, M. E. Sadat, A. Dunn, H. Xu, C.-H. Chen, W. Nakasuga, R. C. Ewing, D. Shi, 2017, Photothermal Effect on Fe_3O_4 Nanoparticles Irradiated by White-Light for Energy Efficient Window Applications, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, 161, 247.
- [10] A. Espinosa, et al., 2018, Magnetic (Hyper)Thermia or Photothermia? Progressive Comparison of Iron Oxide and Gold Nanoparticles Heating in Water, in Cells, and In Vivo, *Adv. Funct. Mater.*, 28, 1803660.
- [11] M. E. Sadat, M. K. Baghbador, A. W. Dunn, H. P. Wagner, R. C. Ewing, J. Zhang, H. Xu, G. M. Pauletti, D. B. Mast, D. Shi, 2014, Photoluminescence and photothermal effect of Fe_3O_4 nanoparticles for medical imaging and therapy, *Appl. Phys. Lett.*, 105, 091903.
- [12] T. Liu, M.-K. Zhang, W.-L. Liu, X. Zeng, X. Song, X. Yang, X. Zhang, J. Feng, 2018, Metal Ion/Tannic Acid Assembly as a Versatile Photothermal Platform in Engineering Multimodal Nanotheranostics for Advanced Applications, *ACS Nano*, 12, 3917.
- [13] Q. Wang, J. Chen, J. Ling, H. Zhao, X.-K. Ouyang, N. Wang, 2024, Metal-polyphenol network coated photothermal nanocarriers for pH-activated drug delivery, *Mater. Today Chem.*, 35, 101892.
- [14] J. Tian, E. Feng, H. Sun, H. Hou, F. Lv, Y. Shao, F. Song, 2024, Tannic Acid-Based Self-Assembling Nanocarriers with Antiphotobleaching and Controlled

- Releasing Properties for Collaborative Near-Infrared Photothermal/Photodynamic Therapy, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 16, 50335.
- [15] H. Yan, H. Ni, J. Jia, C. Shan, T. Zhang, Y. Gong, X. Li, J. Cao, W. Wu, W. Liu, Y. Tang, 2019, Smart All-in-One Thermometer-Heater Nanoprobe Based on Postsynthetical Functionalization of a Eu(III)-Metal–Organic Framework, *Anal. Chem.*, 91, 5225.
- [16] L. Chen, J. Xie, Y. Bi, Y. Xiang, J. Qiu, T. Huang, J. Liang, L. Tian, G. Huang, L. Jiang, 2024, Facile synthesis of Fe₃O₄ photothermal nanoparticles coated with poly-3,4-dihydroxybenzaldehyde for improved photothermal therapy of cancer cells, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 703, 135303.
- [17] L. Si, S. Zhang, H. Guo, W. Luo, Y. Feng, X. Du, F. Mou, H. Ma, J. Guan, 2024, Swarming Magnetic Fe₃O₄@Polydopamine Tannic Acid Nanorobots: Integrating Antibiotic-Free Superficial Photothermal and Deep Chemical Strategies for Targeted Bacterial Elimination, *Research*, 7, 0438.
- [18] F. Yang, A. Skripka, M. S. Tabatabaei, S. H. Hong, F. Ren, A. Benayas, J. K. Oh, S. Martel, X. Liu, F. Vetrone, D. Ma, 2019, Multifunctional self-assembled suprananoparticles for deep-tissue bimodal imaging and amplified dual-mode heating treatment, *ACS Nano*, 13, 408.
- [19] A. Espinosa, R. Di Corato, J. Kolosnjaj-Tabi, P. Flaud, T. Pellegrino, C. Wilhelm, 2016, Duality of iron oxide nanoparticles in cancer therapy: amplification of heating efficiency by magnetic hyperthermia and photothermal bimodal treatment, *ACS Nano*, 10, 2436.
- [20] R. Das, N. Rinaldi-Montes, J. Alonso, Z. Amghouz, E. Garaio, J. A. Garcia, P. Gorria, J. A. Blanco, M.-H. Phan, H. Srikanth, 2016, Boosted hyperthermia therapy by combined AC magnetic and photothermal exposures in Ag/Fe₃O₄ nanoflowers, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8, 25162.
- [21] N. T. N. Linh, N. T. Dung, L. T. T. Tam, L. T. Tam, N. P. Hung, N. D. Vinh, N. T. Ha, P. H. Nam, L. V. Thanh, N. V. Dong, L. G. Nam, N. V. Dang, N. X. Phuc, L. D. Tung, N. T. K. Thanh, L. T. Lu, 2023, Synthesis and properties of hollow Fe₃O₄@Au hybrid nano-structures for T1–T2 MR imaging and a combination of magnetic and photo-induced heating, *New J. Chem.*, 47, 4052.
- [22] M. Lázaro, P. Lupiáñez, J. L. Arias, M. P. Carrasco-Jiménez, Á. V. Delgado, G. R. Iglesias, 2022, Combined magnetic hyperthermia and photothermia with polyelectrolyte/gold-coated magnetic nanorods, *Polymers*, 14, 4913.
- [23] G. García-García, M. Lázaro, A. Cenalmor, I. García-Álvarez, G. R. Iglesias, J. L. Arias, 2024, Cluster/shell citrate-Fe₃O₄/chitosan nanoparticles for enhancing heating efficiency in combined magnetic and photothermal therapy, *Ceram. Int.*, 50, 36295.
- [24] Z. Shaterabadi, Á. Delgado, G. R. Iglesias, 2024, Solvothermally synthesized magnetite nanorods for application in magnetic hyperthermia and photothermia, *J. Magn. Magn. Mater.*, 596, 171990.