

CORE-SHELL $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ MAGNETIC NANOPARTICLES FOR EFFICIENT INDUCTIVE HEATING

Le Thi Hong Phong^{1,2}, Pham Hong Nam¹, Nguyen Van Dang³, Pham Thanh Phong⁴, Jozef Kováč⁵, Ivan Skorvanek⁵, Do Hung Manh^{1,2*}

¹Institute of Materials Science - VAST, ²Graduate University of Science and Technology – VAST,

³TNU - University of Sciences, ⁴Van Lang University, ⁵Slovak Academy of Sciences, Košice, Slovakia

ARTICLE INFO	ABSTRACT
Received: 09/3/2022	The conversion of electromagnetic energy into heat by nanoparticles (magnetic inductive heating) has potential for biomedicine applications such as drug release, hyperthermia, but low heating efficiency (SAR) has limited applications. Core-shell nanoparticles consisting of two soft-hard magnetic phases are of interest because the magnetic properties can be controlled to achieve optimal SAR. However, the relationship between structure, magnetic properties and the SAR is difficult to predict. The aim of this study is to discuss the magnetic properties and the SAR of core-shell $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoparticles (CS CF/FO NPs). Saturation magnetization increases and coercivity of decreases as the volume or mass of the FO phase in CS CF/FO NPs increases as well as a better hard-soft magnetic exchange coupling. High SAR values are obtained when the particle sizes or magnetic parameters have optimal values as well as the exchange coupling between the magnetic phases increases. In addition, the relaxation loss is the main mechanism contributing to the SAR in this experiment. The CS CF/FO NPs with superparamagnetic core particle size are potential candidates for magnetic hyperthermia.
Revised: 28/4/2022	
Published: 11/5/2022	
KEYWORDS	
Iron oxide	
Cobalt ferrite	
Magnetic nanoparticles	
Superparamagnetism	
Magnetic inductive heating	

CÁC HẠT NANO TỪ LỖI - VỎ $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ CHO ĐÓT NÓNG CẢM ỨNG HIỆU QUẢ

Lê Thị Hồng Phong^{1,2}, Phạm Hồng Nam¹, Nguyễn Văn Đăng³, Phạm Thanh Phong⁴, Jozef Kováč⁵, Ivan Skorvanek⁵, Đỗ Hùng Mạnh^{1,2,*}

¹Viện Khoa học vật liệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

³Trường Đại học Khoa học - ĐH Thái Nguyên

⁴Trường Đại học Văn Lang, ⁵Viện Hàn lâm Khoa học Slovakia, Kosice, Slovakia

THÔNG TIN BÀI BÁO	TÓM TẮT
Ngày nhận bài: 09/3/2022	Chuyển hóa năng lượng điện từ thành nhiệt bởi các hạt nano từ (đốt nóng cảm ứng từ) có tiềm năng cho các ứng dụng y sinh như giải phóng thuốc, nhiệt trị, nhưng hiệu quả đốt nóng (SAR) thấp đã hạn chế các ứng dụng. Các hạt nano lõi - vỏ chứa 2 pha từ cứng - từ mềm có khả năng thay đổi tính chất từ và qua đó nâng cao giá trị SAR. Tuy nhiên, mối liên hệ giữa cấu trúc, các tính chất từ và SAR là rất khó dự đoán. Mục đích của bài báo này thảo luận các tính chất từ và khả năng đốt nóng của các hạt nano lõi - vỏ $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (NPs CS CF/FO). Từ độ bão hòa (M_s) tăng và lực kháng (H_c) từ giảm khi thể tích hay khối lượng pha FO trong NPs CS CF/FO tăng cũng như liên kết trao đổi từ cứng - từ mềm tốt hơn. Giá trị SAR thu được cao khi kích thước hạt hay các thông số từ có giá trị tối ưu cũng như mức độ liên kết trao đổi giữa các pha từ tính tăng. Ngoài ra, tổn hao hồi phục là cơ chế chính đóng góp vào hiệu quả đốt nóng trong thực nghiệm này. NPs CS CF/FO với kích thước lõi siêu thuận từ là ứng cử viên tiềm năng cho ứng dụng nhiệt từ trị.
Ngày hoàn thiện: 28/4/2022	
Ngày đăng: 11/5/2022	
TỪ KHÓA	
Ôxít sắt	
Ferit cobal	
Các hạt nano từ	
Siêu thuận từ	
Đốt nóng cảm ứng từ	

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.5649>

* Corresponding author. Email: manhdh.ims@gmail.com

1. Giới thiệu

Các hạt nano từ (MNPs) với cấu trúc spinel (AFe_2O_4 , $A = Mn, Fe, Co, Ni$ and Zn) nhận được sự quan tâm nghiên cứu mạnh mẽ bởi các tính chất hóa, sinh, đặc biệt là tính chất từ phụ thuộc kích thước, hình dạng của chúng. Đặc biệt, các tính chất từ ở thang nano mét như trạng thái siêu thuận từ, siêu sắt từ, thủy tinh spin cùng với các thông số từ tính khác như lực kháng từ (H_C), từ độ bão hòa (M_S), độ cảm từ (χ) thay đổi mạnh với kích thước, hình dạng và thành phần của chúng [1]-[3]. Các tính chất từ dị biệt cùng với tính tương thích sinh học khiến cho MNPs có nhiều tiềm năng ứng dụng trong các lĩnh vực y sinh như tăng cường độ tương phản ảnh cộng hưởng từ, dẫn thuốc hướng đích, tách chiết tế bào, nhiệt từ trị [4], [5]. Các ứng dụng y sinh thường yêu cầu MNPs phải có M_S cao, kích thước nhỏ và phân bố kích thước hẹp,... [4], [6].

Nhìn chung, khi chất lỏng từ chứa MNPs được đặt trong từ trường xoay chiều (AMF) năng lượng điện từ được chuyển hóa thành nhiệt do sự tổn hao năng lượng của các quá trình đảo từ trong MNPs. Hiệu quả đốt nóng cảm ứng (được đặc trưng bằng tham số SAR hoặc SLP) phụ thuộc vào tính chất của MNPs như kích thước trung bình (D), M_S , dị hướng (K) và giá trị AMF (cường độ, H_{AC} và tần số, f) [7], [8]. Bởi vậy, nhiều cách tiếp cận đã được sử dụng để cải thiện SAR của MNPs ví dụ như thay đổi kích thước, hình thái, thành phần của MNPs, sử dụng các cấu trúc hoa nano, đám nano [6], [9]-[12]. Các hạt nano lõi - vỏ (NPs CS) cũng được quan tâm nghiên cứu với ý tưởng cơ bản là dùng các tổ hợp lõi - vỏ khác nhau (về thành phần, kích thước,...) để điều khiển trạng thái liên kết trao đổi giữa các pha từ và các thông số từ (K , M_S ,...) nhằm đạt được SAR tối ưu [13]-[16]. Lee và cộng sự [13] báo cáo nghiên cứu so sánh về SAR của các hạt nano đơn pha và các hạt có cấu trúc lõi - vỏ với nhiều tổ hợp: $CoFe_2O_4@MnFe_2O_4$, $CoFe_2O_4@Fe_3O_4$ (CF@FO), $MnFe_2O_4@CoFe_2O_4$ (MF@CF), $Fe_3O_4@CoFe_2O_4$, $Zn_{0,4}Co_{0,6}Fe_2O_4@Zn_{0,4}Mn_{0,6}Fe_2O_4$. Trong nghiên cứu này, các hạt lõi thường có kích thước dưới giới hạn siêu thuận từ, cụ thể là 9 nm và 15 nm cho $CoFe_2O_4$ và $MnFe_2O_4$ tương ứng. Họ thấy rằng các NPs CS có thể tạo nên các giá trị SAR cao hơn đáng kể so với các hạt đơn pha. Moon và cộng sự [14] nghiên cứu ảnh hưởng của các tương tác spin tại lớp tiếp giáp lõi - vỏ giữa pha lõi từ cứng CF và vỏ từ mềm (MF) và mối liên hệ của chúng với SAR. Trong nghiên cứu này lõi CF có dạng lập phương, cạnh 39 nm, lớp vỏ dày từ 0,5 nm tới 5 nm. Họ nhận thấy bề dày lớp vỏ mỏng nhất sẽ là thích hợp để tạo hiệu ứng ghim spin tăng cường (ESC) lớn nhất và cho giá trị SAR tối ưu. Polishchuk và cộng sự [15] báo cáo về liên kết trao đổi của 2 tổ hợp lõi - vỏ CF@FO và FO@CF với kích thước lõi cố định 4,1 nm và 6,3 nm, tương ứng và bề dày vỏ tới 2,5 nm. Nghiên cứu của họ chỉ ra rằng kích thước lõi và vỏ khác nhau đã thay đổi các đường từ trễ, từ độ phụ thuộc nhiệt độ cũng như có thể điều chỉnh các thông số từ trong một khoảng rộng. Tuy nhiên, trong nghiên cứu này còn thiếu báo cáo về sự liên hệ giữa các tính chất từ và SAR. Có thể nói rằng những nghiên cứu về NPs CS còn thiếu hệ thống, chưa đầy đủ và các kết quả khó so sánh do các nhóm tác giả khác nhau đã sử dụng các phương pháp chế tạo, thành phần khác nhau và hệ quả là các đặc trưng về kích thước, hình dạng, các tính chất từ và SAR cũng rất khác nhau.

Gần đây, chúng tôi đã dùng phương pháp phân hủy nhiệt để chế tạo 2 hệ hạt nano (NPs) $CoFe_2O_4$ với kích thước trung bình 8,4 nm (CF8) và 10,7 nm (CF11) [16]. Trên 2 hệ NPs CF8 và CF11 này chúng tôi đã thu được các giá trị SAR khá cao và nhận thấy tổn hao hồi phục là cơ chế đóng góp chủ yếu vào khả năng sinh nhiệt. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày một vài kết quả nghiên cứu về các đặc trưng cấu trúc, tính chất từ và khả năng đốt nóng của 2 hệ NPs CS CF/FO với kích thước NPs lõi khác nhau (8,4 nm và 10,7 nm) và bề dày lớp vỏ gần như nhau (~ 3 nm). Các trạng thái, tính chất từ và hiệu quả đốt nóng sẽ được khảo sát, so sánh và biện luận.

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Hóa chất

NPs CS CF/FO được chế tạo bằng phương pháp phân hủy nhiệt từ các hóa chất sau: Fe (III) acetylacetonate ($Fe(acac)_3$, 97,99%), Fe(II) acetylacetonate (99%), Cobalt (II) acetylacetonate

(Co(acac)₂. Dung môi sử dụng: 1-octadecene - OCT (90%, điểm sôi: 320°C), benzyl ether (98%, điểm sôi: 298°C), cồn tuyệt đối (100%) và hexan (98,5%). Chất hoạt động bề mặt và chất khử gồm: axit oleic (OA, 99%), oleylamine (OLA, 70%), và octadecanol (OCD-ol, 99%). Tất cả các hóa chất được sử dụng như khi mua từ hãng Sigma-Aldrich.

2.2. Tổng hợp các hạt nano lõi - vỏ

NPs lõi (CF8 và CF11) được chế tạo bằng phương pháp phân hủy nhiệt (quá trình tổng hợp được mô tả chi tiết trong tài liệu [16]). Sau đó, NPs này được sử dụng như mầm để tổng hợp NPs CS CF/FO. Quá trình chế tạo mẫu được thực hiện như sau: Cân và đóng các lượng tiền chất đã tính toán vào một bình cầu 3 cổ dung tích 100 ml. Hỗn hợp được khuấy đều ở nhiệt độ phòng trong 30 phút. Gia nhiệt cho hỗn hợp phản ứng đạt 100°C, giữ ở nhiệt độ này 30 phút. Tiếp tục tăng nhiệt độ phản ứng lên 300°C với tốc độ gia nhiệt khoảng 4°C/phút và thực hiện phản ứng trong 1 giờ. Phản ứng kết thúc, hỗn hợp thu được được để nguội về nhiệt độ phòng. Kết tủa đen được rửa vài lần với ethanol và phân tán lại trong hexan. Các mẫu NPs CS được ký hiệu CS12 và từ CF11 CS13, tương ứng với lõi CF8 và CF11.

2.3. Đặc trưng

Hai mẫu NPs CS phân tán trong hexan được sấy khô thành bột trước khi phân tích cấu trúc bằng nhiễu xạ kế tia X (XRD) PANalytical X'Pert PRO với nguồn tia X của Co K α ($\lambda = 1.78901$ Å) với góc quét 2θ từ 20 đến 100°, bước quét: 0,03 giây. Phân tích pha được thực hiện bằng chương trình thương mại PANalytical High Score Plus. Hình vi điện tử truyền qua (TEM, JEOL JEM-1200 EX II, 120 kV) được dùng để khảo sát hình dạng và phân bố kích thước. NPs CS phân tán trong hexan được nhỏ lên lưới Cu, để cho khô ở nhiệt độ phòng trước khi quan sát TEM. Kích thước hạt trung bình (D) nhận được bằng cách đo đường kính trung bình của khoảng 300 hạt và 165 hạt cho 2 mẫu CS12 và CS13. Phân bố kích thước NPs CS được làm khớp bằng phần mềm Origin sử dụng hàm logarit thông thường.

Tính chất từ được đo bởi hệ từ kế (superconducting quantum interference device -SQUID (Quantum Design, MPMS-XL-5) trong khoảng nhiệt độ từ 5-300 K và từ trường cao nhất tới 50 kOe. Thử nghiệm đốt nóng cảm ứng từ được tiến hành trên hệ thiết bị thương mại UHF-20A Module. Tần số của AMF được điều chỉnh từ 290 tới 450 kHz và cường độ từ 150 tới 300 Oe. Trong quá trình thực nghiệm, NPs CS được phân tán trong hexane với nồng độ 1 mg/mL. Giá trị SAR được tính theo phương trình sau [16]:

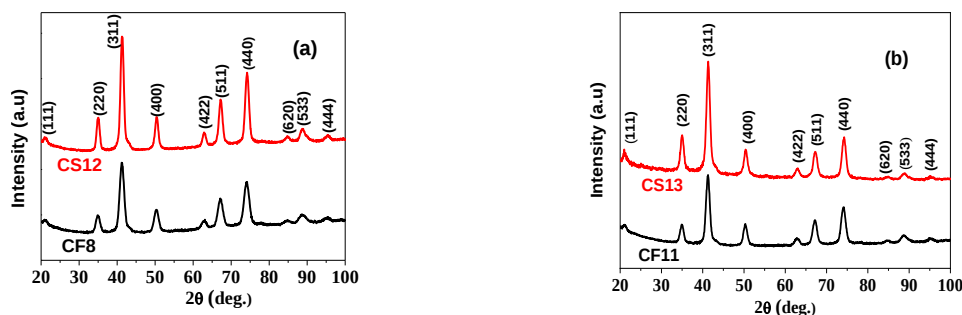
$$SAR(W/g) = \frac{C}{m} \frac{dT}{dt} \quad (1)$$

Trong đó, C là nhiệt dung riêng của nước (4,185 J/g. K), m là nồng độ của hạt từ trong dung dịch (mg/ml) và dT/dt là độ dốc ban đầu của đường cong tăng nhiệt theo thời gian.

3. Kết quả và biện luận

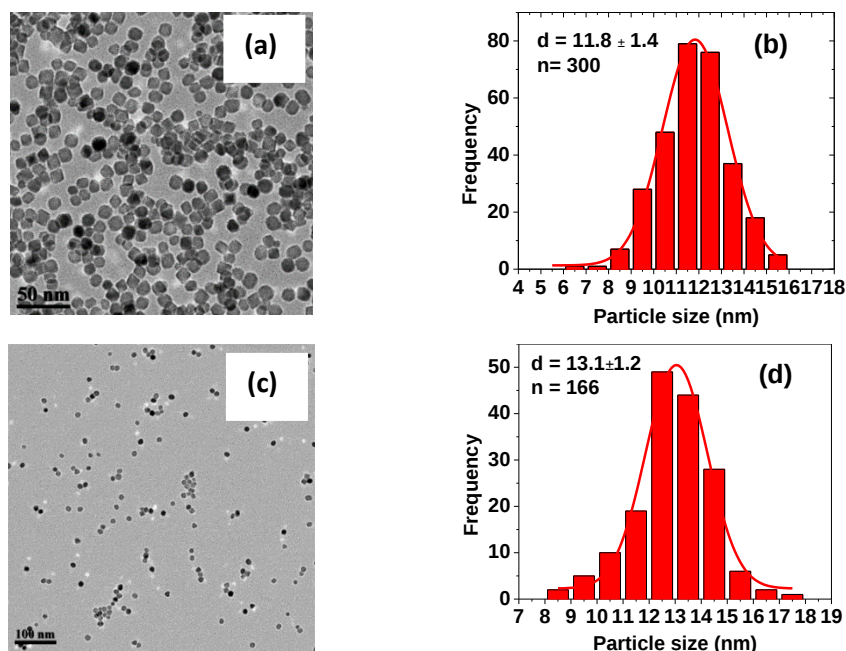
3.1. Cấu trúc và hình thái

Các giản đồ XRD của NPs CS12 và CS13 (Hình 1) cho thấy các vạch nhiễu xạ của cả 2 mẫu thu được tương ứng với các vạch nhiễu xạ đặc trưng cho cấu trúc spinel ferrite của CoFe₂O₄ và/hoặc Fe₃O₄. Ngoài ra cũng không thấy có sự xuất hiện của các vạch nhiễu xạ lạ hay của tiền chất ban đầu. Bên cạnh đó, cường độ các vạch nhiễu xạ ứng với 2 mẫu CS12 và CS13 cũng lớn hơn so với các mẫu lõi CF8 và CF11 tương ứng. Bởi vì các pha tinh thể của CoFe₂O₄ và Fe₃O₄ có cùng cấu trúc spinel và các vạch nhiễu xạ đặc trưng, do đó kích thước tinh thể thường tỉ lệ thuận với cường độ vạch nhiễu xạ. Do vậy, so sánh cường độ vạch nhiễu xạ có thể thấy các mẫu CS12 và CS13 có kích thước lớn hơn so với CF8 và CF11. Từ đó có thể giả thiết cấu trúc lõi/vỏ cho NPs CS12 và CS13. Bề dày của lớp vỏ sẽ được xác định từ các kỹ thuật TEM trong phần dưới đây.



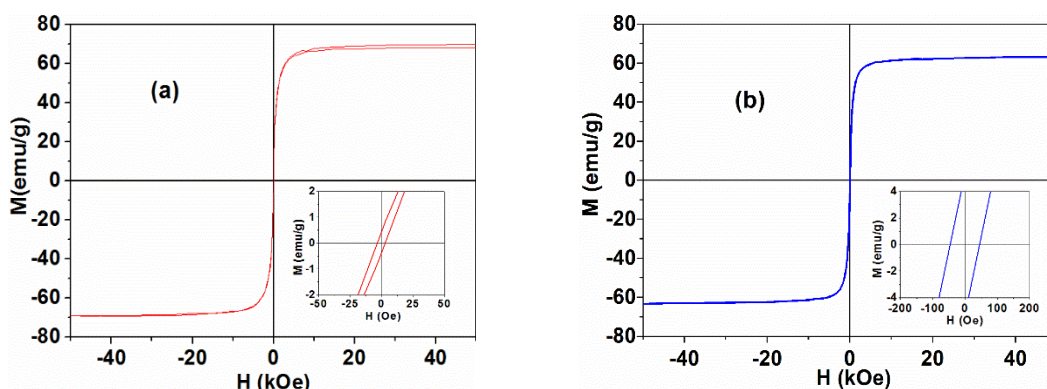
Hình 1. Giản đồ XRD của các mẫu (a): CS12, (b): CS13 và các mẫu so sánh CF8 và CF11 [16]

Hình 2 là các ảnh TEM và các đồ thị phân bố kích thước hạt của mẫu CS12 và CS13. Phần lớn các hạt có dạng tựa cầu, tuy nhiên cũng xuất hiện các hạt dạng lập phương (trong mẫu CS12 nhiều hơn so với mẫu CS13). Các hạt có phân bố dạng hàm log thông thường, đường kính trung bình 11,8 nm và 13,1 nm tương ứng với CS12 và CS13. Các hạt không bị tụ đám hay được phân tán tốt do được bọc bởi các phân tử hữu cơ trước khi phân tán trong dung môi (hexan). Các tác giả [17] cho rằng hình thái của hạt phụ thuộc vào nhiều thông số như tỉ số OA/tiền chất Fe, nồng độ tiền chất, tỉ phần ion Fe và Co, nồng độ chất hoạt động bề mặt, thời gian phản và chất khử. Các hạt CS12 và CS13 có kích thước lớn hơn so với NPs lõi CF8 và CF11, từ đó cũng có thể chứng minh giả thiết cấu trúc lõi - vỏ của các mẫu CS12 và CS13. Bề dày lớp vỏ được xác định là 3,4 nm và 2,4 nm tương ứng cho CS12 và CS13, khi so sánh với các lõi CF8 và CF11. Thể tích phần lõi (V_c) của CF8 và CF11 tương ứng là $310 \times 10^{-21} \text{ cm}^3$ và $641 \times 10^{-21} \text{ cm}^3$, thể tích phần vỏ (V_s) của CS12 và CS13 tương ứng là $550 \times 10^{-21} \text{ cm}^3$ và $535 \times 10^{-21} \text{ cm}^3$. Từ đó, tỉ số thể tích hay khối lượng (xem khối lượng riêng của các pha CF và FO như nhau) giữa 2 pha (FO/CF) trong NPs CS12 và CS13 được xác định là 1,8 và 0,8. Nói cách khác, tỉ phần pha FO trong CS12 lớn hơn khoảng 2,2 lần so với CS13.



Hình 2. Ảnh TEM và phân bố kích thước cho mẫu (a, b): CS12 và (c, d): CS13

3.2. Tính chất từ



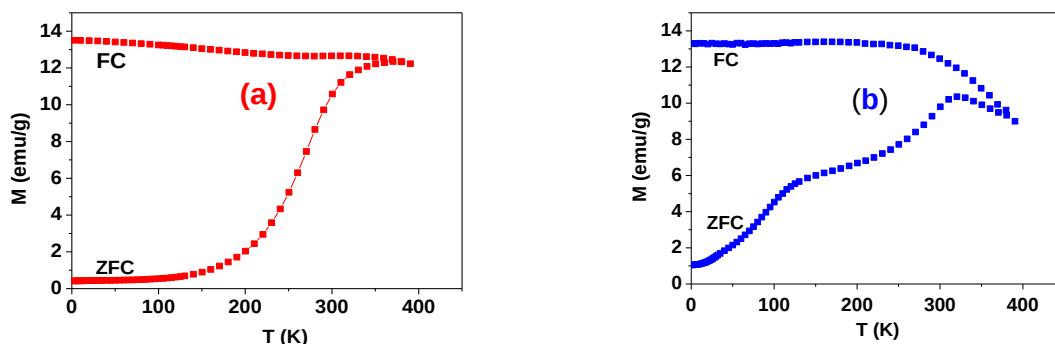
Hình 3. Các đường cong từ trễ $M(H)$ cho mẫu (a): CS12 và (b): CS13 tại 300 K. Hình nhỏ thể hiện các đường trễ trong vùng từ trường thấp

Hình 3 thể hiện các đường $M(H)$ của NPs CS12 và CS13 tại 300 K. Các đường cong từ trễ này thể hiện như 1 pha từ duy nhất, phản ánh trạng thái có liên kết trao đổi giữa 2 pha từ tính [13]. Các giá trị H_C , M_S được xác định và trình bày trong bảng 1. Từ các giá trị H_C cho thấy mẫu CS12 thể hiện trạng thái tương tự siêu thuận từ, trong khi đó NPs CS13 có tính sắt từ. Tác giả Mohapatra và cộng sự cũng báo cáo trạng thái từ tương tự cho NPs CF: siêu thuận từ cho kích thước 9 nm và sắt từ cho các kích thước 12 nm và 16 nm tại 300 K [18]. Như vậy, có thể khẳng định trạng thái từ của NPs CS CF/FO tại 300 K phụ thuộc chủ yếu vào trạng thái từ của phần lõi CF. Giá trị M_S của mẫu CS12 lớn hơn so với CS13 (mẫu có kích thước nhỏ hơn nhưng M_S cao hơn) cho thấy rằng hiệu ứng kích thước có đóng góp không đáng kể vào giá trị từ độ (tỉ phần spin mất trật tự trên bề mặt so với spin trong lõi hạt tăng khi giảm kích thước sẽ làm giảm từ độ). Kết quả này liên quan đến các nguyên nhân chủ yếu sau: i) pha từ mềm FO có M_S cao hơn so với pha từ cứng CF, cụ thể là 92 emu/g và 80 emu/g, tương ứng [19] và ii) tỉ số thể tích hay khối lượng của pha FO so với CF trong mẫu CS12 cao hơn so với CS13 như đã phân tích ở phần trên. Liên kết trao đổi tốt hơn giữa 2 pha từ cứng - từ mềm cũng góp phần làm tăng M_S và giảm H_C trong mẫu CS12 so với CS13 [13], [14].

Bảng 1. Đường kính trung bình (D), thể tích lõi (V_C), vỏ (V_S), lực kháng từ (H_C), từ độ bão hòa (M_S) và nhiệt độ khóa (T_B) và hằng số dị hướng từ hiệu dụng (K_{eff}) và tốc độ hấp thụ riêng (SAR) của các mẫu hạt nano lõi - vỏ CF/FO

Tên mẫu	D (nm)	V_C ($\times 10^{21}$ cm ³)	V_S ($\times 10^{21}$ cm ³)	H_C (Oe)	M_S (emu/g)	T_B (K)	K_{eff} ($\times 10^6$ erg/cm ³)	$SAR(W - 300$ Oe, 450 kHz)
CS12	11,8	310	550	3	68,5	375	1,49	677
CS13	13,1	641	535	44	62,8	320	0,93	163

Hình 4 biểu diễn sự phụ thuộc nhiệt độ của từ độ của các mẫu được đo theo kiểu làm lạnh có từ trường, $M_{FC}(T)$ và không có từ trường, $M_{ZFC}(T)$, từ trường đo là 100 Oe. Đường $M_{ZFC}(T)$ của mẫu CS12 (Hình 4a) chỉ xuất hiện 1 điểm cực đại tương ứng với nhiệt độ khóa T_B . Trong khoảng nhiệt độ ($T < T_B$), NPs CS ở trong trạng thái sắt từ và trong khoảng $T > T_B$ tương ứng với trạng thái siêu thuận từ [20]. Hình 4b xuất hiện đỉnh thứ 2 trên đường $M_{ZFC}(T)$ tại nhiệt độ gần 140 K có thể liên quan đến nhiệt độ T_B của pha CF [15]. Dáng điệu của các đường cong $M_{ZFC}(T)$ phản ánh mức độ liên kết trao đổi giữa các pha từ CF và FO trong mẫu CS12 tốt hơn so với CS13 [21].



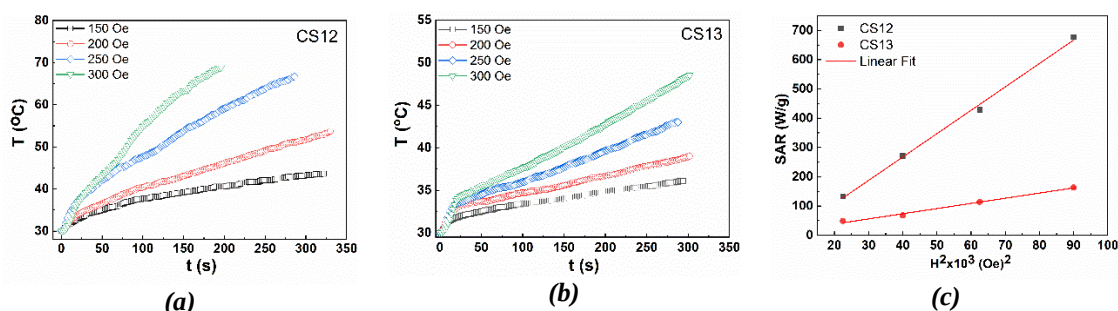
Hình 4. Các đường cong từ độ phụ thuộc nhiệt độ của các mẫu (a): CS12 và (b): CS13 được đo theo kiểu làm lạnh có từ trường $M_{FC}(T)$ và không có từ trường $M_{ZFC}(T)$, từ trường đo là 100 Oe

Nhiệt độ T_B của NPs có thể được đánh giá bởi công thức sau [16]:

$$T_B = \frac{K_{eff}V}{25k_B} \quad (2)$$

Trong đó, K_{eff} là hằng số dị hướng từ hiệu dụng, V là thể tích của NPs và k_B là hằng số Boltzmann. Từ giá trị $k_B = 1,38 \times 10^{-16}$, T_B và V suy ra từ D (Bảng 1) các giá trị K_{eff} của 2 mẫu CS12 và CS13 được tính toán, giá trị lần lượt là $1,49 \times 10^6$ erg/cm³ và $0,93 \times 10^6$ erg/cm³. Có thể thấy các giá trị hằng số dị hướng từ hiệu dụng của CS12 và CS13 có cùng bậc với hằng số dị hướng từ tinh thể của mẫu CF khối (2×10^6 erg/cm³) [19]. Những kết quả khảo sát tính chất đốt nóng cảm ứng từ của các mẫu này sẽ được trình bày trong phần tiếp theo.

3.3. Khả năng đốt nóng cảm ứng từ



Hình 5. (a, b) Đường cong nhiệt độ đốt phụ thuộc thời gian áp từ trường cho (a): CS12, (b): CS13 và (c): SAR phụ thuộc cường độ từ trường của các mẫu

Hình 5 biểu diễn các đường cong nhiệt độ đốt, $T(t)$, phụ thuộc thời gian (t) chất lỏng từ đặt trong từ trường AMF với cường độ thay đổi trong khoảng từ 150 đến 300 Oe và tần số cố định 450 kHz. Với cường độ từ trường thấp nhất (150 Oe), mẫu CS12 có thể tạo được nhiệt độ cỡ 44°C (Hình 5a), là nhiệt độ thích hợp để phá hủy tế bào ung thư trong ứng dụng nhiệt từ trị. Trong khi đó, mẫu CS13 cần áp đặt từ trường cao hơn (250 Oe) để tạo được nhiệt độ này (Hình 5b). Sử dụng từ trường có cường độ thấp sẽ giúp giảm thiểu ảnh hưởng tới tế bào mạnh khỏe. Vì thế có thể dự đoán mẫu CS12 sẽ có tiềm năng ứng dụng cao hơn so với CS13 trong nhiệt từ trị.

Các giá trị SAR được tính toán theo công thức (1). Với cường độ 300 Oe và tần số 450 kHz, giá trị SAR của CS12 (có trạng thái gần siêu thuận từ) cao hơn rất nhiều so với CS13 (có trạng thái sắt từ), cụ thể là 677 W/g và 163 W/g (xem bảng 1). Các kết quả thực nghiệm và tiên đoán dựa trên lý thuyết đáp ứng tuyến tính đã cho thấy giá trị SAR của các hạt siêu thuận từ tỉ lệ trực tiếp với M_s và cực đại tại một giá trị K xác định và cả 2 thông số này đều thay đổi theo D [16], [22]. Có thể nhận định, giá trị SAR của CS12 cao thu được trong thực nghiệm này có thể do các thông số D , M_s , K có giá trị tối ưu. Liên kết trao đổi trong mẫu CS12 tốt hơn so với CS13 cũng dẫn tới giá trị SAR cao hơn [13], [14].

Cơ chế sinh nhiệt đóng góp vào giá trị SAR đã được biết gồm hai cơ chế chính là tổn hao hồi phục Neel và Brown (cho các hạt siêu thuận từ) và tổn hao từ trễ (cho các hạt sắt từ) [22]. So sánh các giá trị SAR của CS12 và CS13 có thể cho rằng tổn hao hồi phục có đóng góp chính đến hiệu quả sinh nhiệt. Nhận định này được chứng minh thêm bởi các đường SAR phụ thuộc tuyến tính với bình phương cường độ từ trường (Hình 5c) (chi tiết xem tài liệu [16], [22]).

4. Kết luận

Chúng tôi đã thực hiện một nghiên cứu chi tiết về cấu trúc, tính chất từ và tính chất đốt nóng cảm ứng từ cho các hạt nano lõi - vỏ $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$. Các kết quả khảo sát XRD và TEM đã chỉ ra sự tạo thành các hạt nano lõi - vỏ với kích thước trung bình cỡ 12 nm và 13 nm. Các phép đo từ độ phụ thuộc từ trường cho thấy từ độ bão hòa tăng và lực kháng từ giảm khi tỉ số thể tích hay khối lượng pha từ mềm trong các hạt lõi - vỏ tăng. Ngoài ra, kết quả khảo sát từ độ phụ thuộc nhiệt độ thể hiện chỉ ra rằng mẫu CS12 với kích thước lõi nhỏ và trạng thái gần siêu thuận từ có liên kết trao đổi từ cứng - từ mềm tốt. Hiệu quả chuyển hóa năng lượng điện từ thành nhiệt tăng với tỉ phần pha từ mềm trong hạt nano lõi - vỏ, từ độ bão hòa cũng như mức độ liên kết trao đổi. Bên cạnh đó, tổn hao hồi phục là cơ chế chính đóng góp vào hiệu quả đốt nóng cảm ứng từ. Nghiên cứu này cũng ghi nhận rằng các hạt nano siêu thuận từ lõi - vỏ $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ có thể xem như tác nhân sinh nhiệt tiềm năng cho ứng dụng nhiệt từ trị.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Nhiệm vụ hợp tác quốc tế về KHCN cấp Viện Hàn lâm KHCN Việt Nam với mã số QTSK01.01/20-21 và QTPL01.01/20-21. Nhóm nghiên cứu tại Viện Vật lý thực nghiệm, Viện Hàn lâm Khoa học Slovakia (SAS) cảm ơn tài trợ từ nhiệm vụ hợp tác song phương giữa SAS và Viện Hàn lâm KHCN Việt Nam.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] Y. W. Jun, J. W. Seo, and J. Cheon, "Nanoscaling laws of magnetic nanoparticles and their applicabilities in biomedical sciences," *Accounts of Chemical Research*, vol. 41, pp. 179-189, 2008.
- [2] S. H. Noh, W. Na, J. T. Jang, J. H. Lee, E. J. Lee, S. H. Moon, Y. Lim, J. S. Shin, and J. Cheon, "Nanoscale magnetism control via surface and exchange anisotropy for optimized ferrimagnetic hysteresis," *Nano Letters*, vol. 12, pp. 3716-3721, 2012.
- [3] J. I. Park, N. J. Kang, Y. W. Jun, S. J. Oh, H. C. Ri, and J. Cheon, "Superlattice and Magnetism Directed by the Size and Shape of Nanocrystals," *Chemical Physics Chemistry*, vol. 3, pp. 543-547, 2002.
- [4] J. Gao, H. Gu, and B. Xu, "Multifunctional magnetic nanoparticles: Design, synthesis, and biomedical applications," *Accounts of Chemical Research*, vol. 42, pp. 1097-1107, 2009.
- [5] Q. Pankhurst, N. Thanh, S. Jones, and J. Dobson, "Progress in applications of magnetic nanoparticles in biomedicine," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 42, p. 224001, 2009.
- [6] A. Akbarzadeh, M. Samiei, and S. Davaran, "Magnetic nanoparticles: Preparation, physical properties, and applications in biomedicine," *Nanoscale Research Letters*, vol. 7, p. 144, 2012.
- [7] C. Martinez- Boubeta, A. Makridis, M. Angelakeris, O. Iglesias, P. Guardia, A. Cabot, L. Yedra, S. Estrade, and F. Peiro, "Learning from nature to improve the heat generation of iron-oxide nanoparticles for magnetic hyperthermia applications," *Scientific Reports*, vol. 3, p. 1652, 2013.
- [8] R. Kappiyo, M. Liangruksa, R. Ganguly, and I. K. Puri, "The effects of magnetic nanoparticle properties on magnetic fluid hyperthermia," *Journal of Applied Physics*, vol. 108, p. 094702, 2010.
- [9] P. Guardia, R. Di Corato, L. Lartigue, C. Wilhelm, A. Espinosa, M. Garcia-Hernandez, F. Gazeau, L. Manna, and T. Pellegrino, "Water-soluble iron oxide nanocubes with high values of specific absorption rate for cancer cell hyperthermia treatment," *ACS Nano*, vol. 6, pp. 3080-3091, 2012.
- [10] P. Hugounenq, M. Levy, D. Alloyeau, L. Lartigue, E. Dubois, V. Cabuil, C. Ricolleau, S. Roux, C. Wilhelm, and F. Gazeau, "Iron oxide monocrystalline nanoflowers for highly efficient magnetic hyperthermia," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, pp. 15702-15712, 2012.

- [11] W. Wu, C. Z. Jiang, and V. A. L. Roy, "Designed synthesis and surface engineering strategies of magnetic iron oxide nanoparticles for biomedical applications," *Nanoscale*, vol. 8, pp. 19421-19474, 2016.
- [12] N. Lee, D. Yoo, D. Ling, M. H. Cho, T. Hyeon, and J. Cheon, "Iron oxide-based nanoparticles for multimodal imaging and magnetoresponsive therapy," *Chemical Reviews*, vol. 115, pp. 10637-10689, 2015.
- [13] J. H. Lee, J. Jang, J. Choi, S. H. Moon, S. Noh, J. Kim, J. G. Kim, I. S. Kim, K. I. Park, and J. Cheon, "Exchange-coupled magnetic nanoparticles for efficient heat induction," *Nature Nanotechnology*, vol. 6, pp. 418-422, 2011.
- [14] S. H. Moon, S. Noh, J. H. Lee, T. H. Shin, Y. Lim, and J. Cheon, "Ultrathin Interface Regime of Core-Shell Magnetic Nanoparticles for Effective Magnetism Tailoring," *Nano Letters*, vol. 17, pp. 800-804, 2017.
- [15] D. Polishchuk, N. Nedelko, S. Solopan, A. Ś. Waniewska, V. Zamorskyi, A. Tovstolytkin, and A. Belous, "Profound Interfacial Effects in $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ Core/Shell Nanoparticles," *Nanoscale Research Letters*, vol. 13, p. 67, 2018.
- [16] T. H. P. Le, D. H. Manh, H. N. Pham, T. P. Pham, J. Kováč, I. Skorvanek, T. L. Phan, M. H. Phan, and X. P. Nguyen, "High heating efficiency of interactive cobalt ferrite nanoparticles," *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 11, p. 045005, 2020.
- [17] L. T. Lu, N. T. Dung, L. D. Tung, C. T. Thanh, O. K. Quy, N. V. Chuc, S. Maenosono, and N. T. K. Thanh, "Synthesis of magnetic cobalt ferrite nanoparticles with controlled morphology, monodispersity and composition: The influence of solvent, surfactant, reductant and synthetic conditions," *Nanoscale*, vol. 7, pp. 19596-19610, 2015.
- [18] J. Mohapatra, A. Mitra, D. Bahadur, and M. Aslam, "Superspin glass behavior of self-interacting CoFe_2O_4 nanoparticles," *J. Alloys Compd*, vol. 628, pp. 416-423, 2015.
- [19] B. D. Cullity and C. D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, Second Edition, Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA, 2009.
- [20] H. M. Do, C. T. Nguyen, T. P. Pham, V. H. Le, and X. P. Nguyen, "Magnetic properties of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ nanoparticles prepared by reactive milling," *J. Alloys Compd*, vol. 479, pp. 828-831, 2009.
- [21] F. Liu, Y. Hou, and S. Gao, "Exchange-coupled nanocomposites: chemical synthesis, characterization and applications," *Chem. Soc. Rev*, vol. 43, pp. 8098-8113, 2014.
- [22] L. T. H. Phong, D. H. Manh, P. H. Nam, V. D. Lam, B. X. Khuyen, B. S. Tung, T. N. Bach, D. K. Tung, N. X. Phuc, T. V. Hung, T. M. Ly, T. L. Phan, and M. H. Phan, "Structural, magnetic and hyperthermia properties and their correlation in cobalt-doped magnetite nanoparticles," *RSC Advances*, vol. 12, pp. 698-707, 2022.