

STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ COMPOSITES NANOPARTICLES SYSTEMS

Le Thi Hong Phong*, Nguyen Thi Ngoc Anh, Pham Hong Nam, Do Hung Manh

Institute of Materials Science - Vietnam Academy of Science and Technology

ARTICLE INFO		ABSTRACT
Received:	22/7/2024	Composite two-component nanoparticle systems are being researched and developed in many laboratories thanks to advances in chemical synthesis. Core-shell Fe ₃ O ₄ -based composite two-component nanomaterials have shown improvements in several properties compared to single-component materials. In this study, composite nanomaterials containing two magnetic components including Fe ₃ O ₄ and CoFe ₂ O ₄ with different shell thicknesses were synthesized using seed-mediated growth combined with thermal decomposition method. Results from X-ray diffraction (XRD) patterns and scanning transmission electron microscopy combined with energy-dispersive X-ray spectroscopy mapping (STEM-EDX Mapping) showed that the nanocomposite materials were formed with core-shell morphology of Fe ₃ O ₄ @CoFe ₂ O ₄ . The Fe ₃ O ₄ core particle size is about 18 nm and the CoFe ₂ O ₄ shell thickness varies from 2-9 nm. Magnetic measurements performed using both normal powder pressing and particle embedding in a wax matrix indicated that both interparticle interactions and intraparticle interactions between the Fe ₃ O ₄ core and the CoFe ₂ O ₄ shell influence the magnetic properties. Additionally, the magnetic properties were also affected by the shell thickness.
Revised:	07/10/2024	
Published:	08/10/2024	
KEYWORDS		
Core-shell nanostructure		
Nanocomposite		
Fe ₃ O ₄ @CoFe ₂ O ₄		
Intraparticle		
Interparticle		

CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT TỪ CỦA CÁC HỆ HẠT NANO TỔ HỢP $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{CoFe}_2\text{O}_4$

Lê Thị Hồng Phong*, Nguyễn Thị Ngọc Anh, Phạm Hồng Nam, Đỗ Hùng Mạnh

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

THÔNG TIN BÀI BÁO	TÓM TẮT
Ngày nhận bài: 22/7/2024	Các hệ hạt nano tổ hợp hai thành phần hiện đang được nghiên cứu và phát triển tại nhiều phòng thí nghiệm nhờ vào những tiến bộ trong tổng hợp hóa học. Vật liệu nano tổ hợp hai thành phần nền Fe ₃ O ₄ dạng lõi-vỏ đã cho thấy sự cải thiện về một số tính chất so với các thành phần vật liệu đơn lẻ. Trong nghiên cứu này, vật liệu nano tổ hợp từ tính hai thành phần Fe ₃ O ₄ và CoFe ₂ O ₄ với các độ dày vỏ khác nhau đã được tổng hợp bằng phương pháp phát triển hạt kết hợp phân hủy nhiệt. Kết quả từ giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) và ảnh hiển vi điện tử quét truyền qua kết hợp phổ tán xạ năng lượng tia X dạng bản đồ (STEM-EDX Mapping) cho thấy các mẫu nano tổ hợp đã được hình thành với cấu trúc hình thái học dạng lõi-vỏ Fe ₃ O ₄ @CoFe ₂ O ₄ . Kích thước hạt lõi Fe ₃ O ₄ khoảng 18 nm và độ dày vỏ CoFe ₂ O ₄ thay đổi từ 2-9 nm. Phép đo từ độ, được thực hiện trên hệ từ kế mẫu rung (VSM) với hai cách chuẩn bị mẫu khác nhau là nén bột bình thường và ghim hạt trong nền sáp, cho thấy có sự ảnh hưởng của cả tương tác giữa các hạt và tương tác nội hạt giữa lớp lõi Fe ₃ O ₄ và vỏ CoFe ₂ O ₄ lên tính chất từ. Bên cạnh đó, các kết quả đo từ cũng cho thấy tính chất từ bị ảnh hưởng bởi độ dày lớp vỏ CoFe ₂ O ₄ .
Ngày hoàn thiện: 07/10/2024	
Ngày đăng: 08/10/2024	
TỪ KHÓA	
Cấu trúc nano lõi-vỏ	
Nano tổ hợp	
Fe ₃ O ₄ @CoFe ₂ O ₄	
Tương tác nội hạt	
Tương tác giữa các hạt	

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.10798>

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

1. Giới thiệu

Fe_3O_4 là một trong những vật liệu nano từ điển hình được ứng dụng rất nhiều trong thực tiễn [1] – [3]. Nhiều nhóm nghiên cứu đã chế tạo thành công vật liệu nano tổ hợp hai thành phần từ tính cấu trúc lõi-vỏ với lõi là Fe_3O_4 và vỏ là các thành phần phi từ như Ag, Au,...[4] – [8] hoặc từ tính như CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 ... [9] – [13]. Các hạt nano có cấu trúc dạng lõi-vỏ trong đó cả hai thành phần lõi và vỏ đều có từ tính đã được chứng minh là vượt trội hơn về giá trị từ độ bão hòa, lực kháng từ, hằng số dị hướng so với các hạt nano đơn lõi hoặc đơn vỏ từ tính thể hiện trong một số ứng dụng nhất định như nhiệt trị ung thư, điện trở từ [13] – [15]. Một số tính chất từ của vật liệu lõi-vỏ với lõi Fe_3O_4 kết hợp với vỏ là thành phần từ tính khác thể hiện sự thay đổi khá nhiều so với thành phần Fe_3O_4 đơn lẻ và phụ thuộc vào đường kính lõi (d_{core}) hoặc độ dày vỏ (t_{shell}) [9], [10]. Robles và cộng sự [9] nhận thấy rằng với các hạt nano $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CoFe}_2\text{O}_4$ có đường kính lõi $\text{Fe}_3\text{O}_4 \sim 8$ nm và độ dày vỏ thay đổi từ 1 tới 4 nm thì từ độ bão hòa (M_s) tăng theo độ dày vỏ và đạt cao nhất khi $t_{\text{shell}} = 2$ nm, trong khi lực kháng từ (H_C) tăng khá mạnh khi độ dày lớp vỏ tăng lên đến 2 nm và 4 nm. Mặt khác, với t_{shell} cố định là 1 nm và d_{core} thay đổi từ 6 tới 10 nm thì giá trị của cả M_s và H_C gần như không đổi. Bên cạnh đó, so với đơn hạt nano Fe_3O_4 có cùng kích thước thì H_C của các hạt nano tổ hợp $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CoFe}_2\text{O}_4$ có sự tăng lên đáng kể do tương tác trao đổi giữa lớp lõi từ mềm và vỏ từ cứng. Nghiên cứu về liên kết trao đổi trong cả hai hệ vật liệu tổ hợp lõi@vỏ $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{Fe}_3\text{O}_4$ (CF@FO) với đường kính lõi CoFe_2O_4 là 4,1 nm và $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CoFe}_2\text{O}_4$ (FO@CF) với đường kính lõi là 6,3 nm; độ dày lớp vỏ các hệ này thay đổi từ 0,05 nm tới 2,5 nm, Polishchuk và cộng sự [10] đã chỉ ra rằng hình dáng của các đường cong từ trễ thay đổi phụ thuộc kích thước lõi và vỏ. Thêm vào đó, giá trị từ độ bão hòa phụ thuộc nhiệt độ của các mẫu tổ hợp hai thành phần từ tính dạng lõi-vỏ cũng cho thấy các thông số từ của mẫu có thể điều khiển được thông qua việc thay đổi đường kính lõi hoặc độ dày vỏ. Tuy nhiên, theo hiểu biết của chúng tôi, các nghiên cứu về các hạt nano dạng lõi-vỏ với lõi là vật liệu từ mềm Fe_3O_4 và vỏ là từ cứng vẫn chưa được quan tâm đầy đủ. Các nghiên cứu chủ yếu đề cập tới ảnh hưởng của độ dày vỏ khi kích thước lõi khá nhỏ và trong giới hạn 10 nm [9], [10], [12]. Đặc biệt, tương tác giữa các hạt nano hay tương tác nội hạt cũng như ảnh hưởng của chúng tới các thông số từ tính và trạng thái từ chưa được đề cập nhiều. Vì vậy trong khuôn khổ bài báo này, chúng tôi sẽ tổng hợp các hệ hạt nano tổ hợp $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CoFe}_2\text{O}_4$ với kích thước lõi Fe_3O_4 xấp xỉ 20 nm và khảo sát các tính chất từ của chúng cũng như tìm hiểu ảnh hưởng các đặc điểm cấu trúc, tương tác giữa hai pha lõi và vỏ, tương tác giữa các hạt và tương tác nội hạt tới tính chất từ.

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất

Iron(III) acetylacetonate ($\text{Fe}(\text{acac})_3$, Arcos, 99%), Cobalt(II) acetylacetonate ($\text{Co}(\text{acac})_2$, Arcos, 99%), Octadecanol (Arcos, 95%), Oleic acid (Fisher, 97%), Oleylamine (Arcos, 80-90%), Benzylether (Arcos, 99%), Ethanol (Trung Quốc), n-hexan (Trung Quốc, 95%).

2.2. Tổng hợp các hạt nano Fe_3O_4

Hạt lõi nano Fe_3O_4 được chế tạo bằng phương pháp phân hủy nhiệt. Cụ thể như sau: 7 mmol $\text{Fe}(\text{acac})_3$ và 3 mmol Octadecanol được cho vào bình cầu 3 cổ có chứa 40 ml dung môi Benzylether. Sau đó thêm hỗn hợp chất hoạt động bề mặt bao gồm 18 mmol Oleylamine và 18 mmol acid Oleic. Hỗn hợp dung dịch sẽ được khuấy từ ở nhiệt độ phòng 30 phút với mục đích làm cho hỗn hợp đồng nhất. Sau đó gia nhiệt hỗn hợp phản ứng theo 3 mức nhiệt độ: 100 °C/30 phút, 200 °C/30 phút và 298 °C/1 giờ. Tốc độ gia nhiệt trung bình cỡ 7-10 °C/phút. Sau khi phản ứng kết thúc, dung dịch được để nguội tự nhiên ở nhiệt độ phòng. Hạt nano sau phản ứng được thu hồi bằng cách thêm lượng dư Ethanol so với lượng dung dịch thu được sau phản ứng, sau đó ly tâm ở 5800 vòng/phút trong thời gian 5 phút. Sản phẩm thu được sau khi ly tâm được phân tán

lại trong dung dịch n-hexan. Quá trình này được lặp lại 3 lần với mục đích thu được sản phẩm cuối cùng tinh khiết. Sản phẩm thu được là hạt nano Fe_3O_4 và được kí hiệu là FC0.

2.3. Tổng hợp các hạt nano tổ hợp $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$

Các hạt nano tổ hợp $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ được chế tạo bằng phương pháp phát triển hạt từ hạt lõi nano FC0 (hạt mầm) thu được ở bước trên. Theo đó, 200 mg hạt nano FC0 đã phân tán trong 5 ml n-hexan được thêm vào bình cầu có chứa 3 mmol $\text{Fe}(\text{acac})_3$, 1,5 mmol $\text{Co}(\text{acac})_2$, 8 mmol Octadecanol, 18 mmol Oleylamine, 18 mmol axit Oleic và 40 ml dung môi Benzylether. Quy trình gia nhiệt được thực hiện gồm: 100 °C/1 giờ, 290 °C/1 giờ. Kết thúc phản ứng, sản phẩm thu được được rửa theo quy trình tương tự mẫu FC0 ở trên. Sản phẩm thu được được kí hiệu là FC1. Sử dụng hạt FC1 làm lõi và lặp lại quá trình tổng hợp tương tự cho mẫu FC2 và sau đó là FC3. Theo đó thì độ dày lớp CoFe_2O_4 sẽ tăng từ mẫu FC1 đến FC3.

2.4. Các phương pháp nghiên cứu tính chất của vật liệu

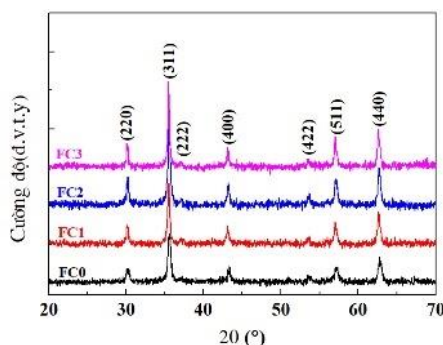
Hình thái học, cấu trúc hình học của vật liệu được khảo sát bằng phương pháp hiển vi điện tử quét trên thiết bị Hitachi S-4800 (Jeol) và hiển vi điện tử truyền qua-quét (STEM) kết hợp phổ tán xạ năng lượng tia X dạng bản đồ (EDS-Mapping) trên thiết bị Titan Themis 300. Cấu trúc tinh thể của vật liệu được đặc trưng bằng giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) đo trên thiết bị nhiễu xạ kế D8-Advance (Bruker-Đức) với bức xạ CuK_α ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$, $2\theta/\text{steps} = 0,03^\circ/\text{step}$).

Tính chất từ của vật liệu được đo trên hệ thiết bị đo tính chất từ SQUID MPMS-XL-5 tại Viện Hàn lâm khoa học Slovakia với nhiệt độ thay đổi từ 5 – 300 K và từ trường đo tới 70 kOe.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Cấu trúc, hình thái học

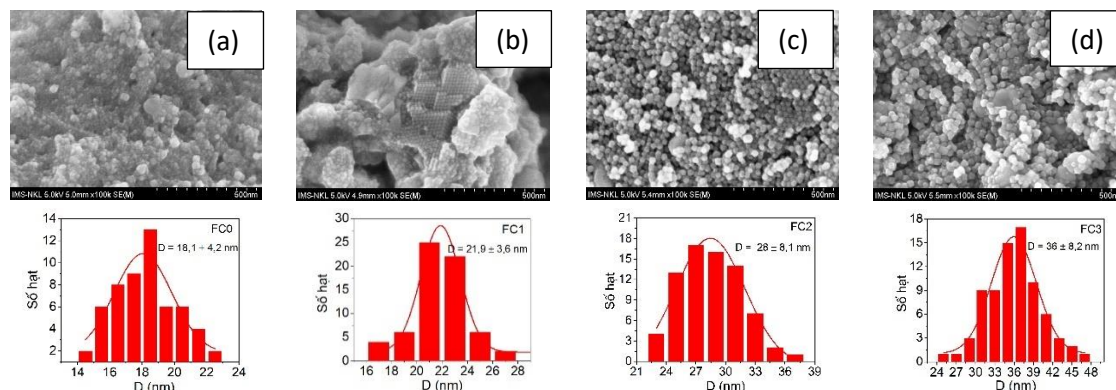
Hình 1 là giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của mẫu lõi FC0 và các mẫu tổ hợp FC1, FC2 và FC3. Có thể thấy rằng các vạch nhiễu xạ thu được đều trùng với các vạch nhiễu xạ đặc trưng của cấu trúc spinel của Fe_3O_4 và/hoặc CoFe_2O_4 theo thẻ chuẩn PDF-01-074-0748. Quan sát thấy độ rộng bán vạch của các vạch nhiễu xạ trong các mẫu tổ hợp giảm dần trong các mẫu FC1, FC2 và FC3 cho thấy sự tăng của kích thước tinh thể so với mẫu lõi FC0 ban đầu. Tuy nhiên kết quả XRD trong trường hợp này chưa đủ cơ sở để kết luận về kiểu cấu trúc hình thái học của các mẫu tổ hợp.



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu FC0, FC1, FC2 và FC3

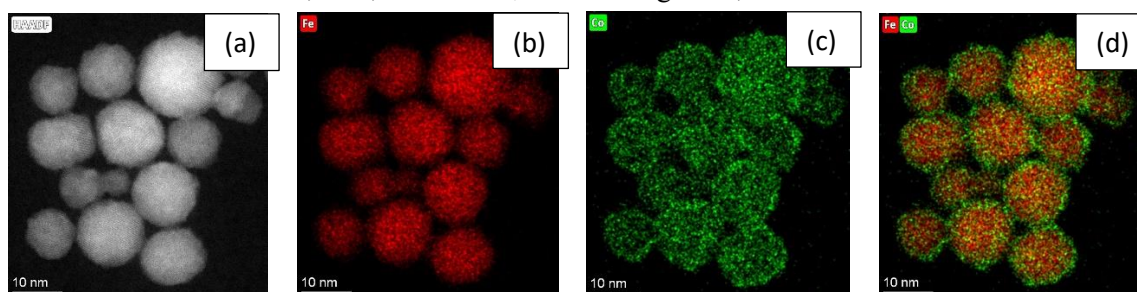
Hình 2 là các ảnh SEM của mẫu lõi FC0 và các mẫu tổ hợp FC1, FC2 và FC3. Quan sát từ ảnh SEM cho thấy các mẫu thu được có hình dạng chủ yếu là hình tựa cầu, riêng với mẫu FC3 ảnh SEM cho thấy sự có mặt của một vài hạt dạng hình lập phương/bát diện. Kích thước hạt xác định từ ảnh SEM cho thấy các hạt lõi FC0 có kích thước hạt trung bình cỡ khoảng 18 nm, các mẫu tổ hợp FC1, FC2 và FC3 lần lượt có kích thước hạt trung bình cỡ khoảng 22, 28 và 36 nm; các mẫu đều có khoảng phân bố kích thước hạt rộng. Từ ảnh SEM sơ bộ có thể thấy kích thước hạt của vật liệu tổ hợp có sự tăng cường so với vật liệu lõi Fe_3O_4 . Do đó, chúng tôi giả định rằng kích thước hạt trong các mẫu tổ hợp tăng là do sự hình thành của cấu trúc lõi-vỏ. Tuy nhiên để

kiểm chứng giả thiết này, chúng tôi đã tiến hành chụp ảnh hiển vi điện tử quét kèm theo phân tích nguyên tố dạng bản đồ (Mapping) qua phép đo phổ tán xạ năng lượng tia X (STEM-EDX Mapping) đối với một mẫu đại diện là FC2.



Hình 2. Ảnh SEM của các mẫu FC0 (a), FC1 (b), FC2 (c) và FC3(d) tương ứng với các đồ thị tính phân bố kích thước hạt ở hàng dưới

Hình 3a là ảnh STEM trường tối của mẫu FC2 và các hình 3(b-d) là các ảnh STEM-EDX Mapping của nguyên tố Fe, Co và Fe-Co tương ứng. Có thể nhận thấy rằng, bản đồ nguyên tố của Fe cho thấy sự phân bố của nguyên tố này tại mọi vị trí của hạt nano, trong khi bản đồ nguyên tố của Co cho thấy Co có dạng một lớp vỏ mỏng bên ngoài. Đây là minh chứng rõ ràng về cấu trúc dạng lõi-vỏ của vật liệu tổ hợp hai thành phần lõi từ mềm Fe_3O_4 và vỏ từ cứng CoFe_2O_4 . Từ đây chúng tôi sẽ gọi các mẫu vật liệu tổ hợp này là vật liệu cấu trúc lõi-vỏ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$. Như vậy, với kích thước hạt trung bình xác định từ ảnh SEM ở trên, coi các hạt nano lõi Fe_3O_4 và các hạt nano lõi-vỏ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ đều là dạng hình cầu thì chúng tôi có thể xác định độ dày lớp vỏ trung bình đối với các mẫu FC1, FC2, FC3 lần lượt vào khoảng 2 nm, 5 nm và 9 nm.

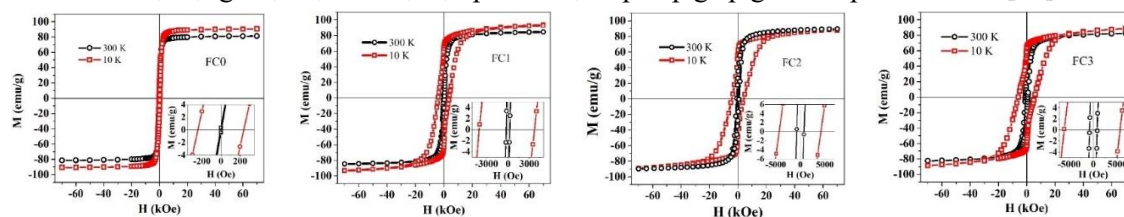


Hình 3. Ảnh STEM trường tối (a) và bản đồ nguyên tố xác định bằng cách kết hợp STEM và EDX (STEM-EDX Mapping) của mẫu FC2 (b-d)

3.2. Tính chất từ

Các đường cong từ trễ $M(H)$ của các hạt nano lõi Fe_3O_4 và các hạt nano lõi-vỏ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ được trình bày trên hình 4. Các thông số từ như giá trị từ độ bão hòa (M_S) và (H_C) xác định từ các đường $M(H)$ được thể hiện trong bảng 1. Có thể nhận thấy rằng đường $M(H)$ của mẫu hạt nano lõi FC0 dạng trơn mịn ở cả hai nhiệt độ đo là 300 K và 10 K trong khi đối với các hạt nano lõi-vỏ, đặc biệt là mẫu FC2 thì đường $M(H)$ tại 10 K bị thắt lại trong vùng từ trường thấp. Đường cong từ trễ trơn mịn thường được quan sát thấy trong các hạt nano đơn đô men, không có tương tác, khi đó sự quay của các mô men từ là đồng bộ theo từ trường ngoài [16]. Đã có một số báo cáo về kiểu đường từ trễ mịn cho các hạt nano từ đơn pha hoặc hạt nano cấu trúc lõi-vỏ mà giữa các hạt hoặc là không có tương tác hoặc là có tương tác từ yếu [17], [18]. Dạng đường trễ bị thắt lại cũng đã được quan sát thấy trong một vài nghiên cứu trước đây và được giải thích bởi sự

tăng cường tương tác giữa các hạt [17], [19] hoặc do liên kết trao đổi yếu gây ra bởi sự phân bố kích thước hạt rộng hoặc sự mất trật tự spin cao tại lớp tiếp giáp giữa hai pha lõi và vỏ [15].



Hình 4. Các đường cong từ trễ $M(H)$ của hạt nano lõi FC0 và các hạt nano lõi-vỏ FC1, FC2 và FC3 ở 10 K và 300 K đo theo chế độ nén bột thông thường

Có thể thấy giá trị H_C của các mẫu lõi-vỏ tăng đáng kể so với mẫu lõi Fe_3O_4 ở cả 10 K và 300 K. Hiện tượng này có thể là do tương tác trao đổi giữa lõi hạt Fe_3O_4 và lớp vỏ CoFe_2O_4 tương tự như trong các nghiên cứu [9], [13], [20]. Kết quả khảo sát cho thấy giá trị M_S ở 300 K của mẫu hạt lõi-vỏ lớn một chút hơn so với mẫu hạt lõi Fe_3O_4 . Tuy nhiên giá trị M_S chỉ tăng theo độ dày lớp vỏ CoFe_2O_4 đến một ngưỡng nhất định, trong nghiên cứu này là ~ 5 nm (theo kích thước trung bình xác định từ ảnh SEM) tương ứng với mẫu FC2, sau đó lại giảm khi độ dày lớp vỏ tiếp tục tăng. Kết quả này tương tự với kết quả thu được trên hệ các hạt nano $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ với kích thước lõi 8 nm và độ dày vỏ thay đổi từ 1 tới 4 nm đã được báo cáo bởi Robles và cộng sự [9]. Đáng chú ý là giá trị M_S đối với mẫu FC2 cho giá trị 87 emu/g ở 10 K trong khi ở 300 K là 89 emu/g. Kết quả này khác xu hướng so với hai mẫu FC1 và FC3 cũng như kết quả trong nghiên cứu của Polishchuk và cộng sự [10] trong đó giá trị M_S tại 5 K và 300 K cho mẫu lõi-vỏ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ lần lượt là 75 emu/g và 60 emu/g.

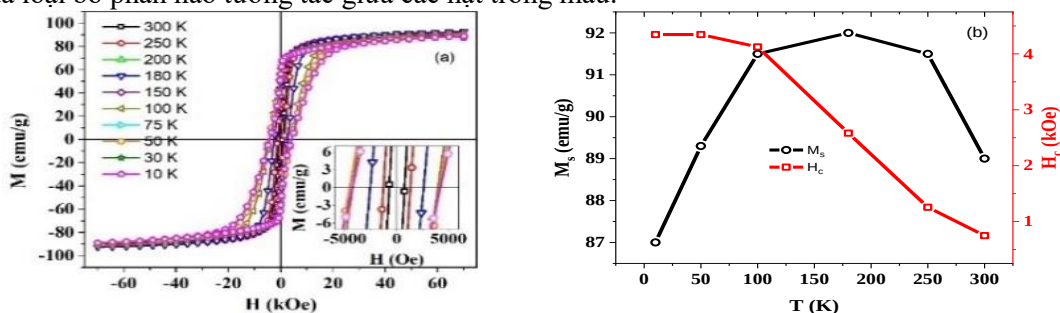
Bảng 1. Lực kháng từ (H_C), từ độ bão hòa (M_S) của các hạt nano lõi FC0 và các hạt nano lõi-vỏ FC1, FC2 và FC3 khi đo theo kiểu nén hạt thông thường và kiểu ghim hạt trong nền sáp

Tên mẫu	Hạt được nén thông thường				Hạt được ghim trong nền sáp			
	H_C (Oe)		M_S (emu/g)		H_C (Oe)		M_S (emu/g)	
	10 K	300 K	10 K	300 K	5 K	300 K	5 K	300 K
FC0	235	4,8	90	81	428	49	90	80
FC1	3850	252	93	84	7775	543	92,9	84,2
FC2	4226	795	87	89	9889	902	100,2	88,9
FC3	5720	810	89	82	9719	1303	90,4	82,2

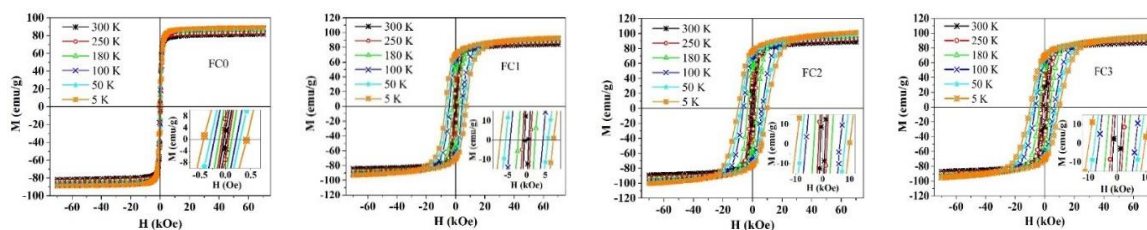
Để làm rõ tính chất từ bất thường của mẫu FC2, phép đo $M(H)$ tại các nhiệt độ đo từ 10 K tới 300 K với từ trường lên tới 7 T được thực hiện và trình bày trong hình 5a. Có thể thấy tại vùng từ trường thấp các đường trễ có xu hướng chuyển dần từ trạng thái thắt eo sang trạng thái tròn mịn khi nhiệt độ đo tăng. Sự biến đổi này có thể là do ảnh hưởng của dao động nhiệt dẫn tới sự giảm tương tác giữa các hạt nhưng tăng tương tác nội hạt khi nhiệt độ tăng [17], [19]. Giá trị H_C gần như không đổi, dao động xung quanh 4 kOe, khi nhiệt độ tăng tới 100 K nhưng sau đó thì giảm mạnh khi nhiệt độ tiếp tục tăng tới 300 K. Giá trị M_S theo nhiệt độ rút ra từ các đường đo $M(H)$ này được trình bày trên hình 5b cho thấy M_S tăng dần và đạt giá trị cao nhất ở 180 K sau đó lại giảm dần khi nhiệt độ đo tăng. Sự bất thường của M_S trong mẫu này có thể liên quan tới mức độ định hướng spin ở trạng thái khóa (spinlock), bắt nguồn từ dao động nhiệt của các hạt nano lõi-vỏ và độ lớn của cường độ từ trường. Oberdick và cộng sự [11] cho rằng tương tác giữa các hạt là nguyên nhân dẫn đến sự nghiêng spin (spin canting) giữa các hạt lân cận. Giá trị M_S tăng trong khoảng nhiệt độ từ 10 K đến 180 K có thể được giải thích do trạng thái khóa spin dần bị phá vỡ khi nhiệt độ tăng. Ngược lại, trong khoảng nhiệt độ từ 200 K tới 300 K thì sự dao động của spin (tăng theo tăng nhiệt độ) là lớn hơn so với sự định hướng spin bởi từ trường dẫn tới M_S bị suy giảm.

Để giảm sự ảnh hưởng của tương tác giữa các hạt nano lõi-vỏ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$, chúng tôi tiến hành thực hiện phép đo từ độ ở từ trường cố định 7 T và dải nhiệt độ đo từ 5 tới 300 K, tuy nhiên các mẫu sẽ được ghim trong một nền sáp tương tự như trong nghiên cứu của Masala và cộng sự

[17]. Trên hình 6 là các đường đo $M(H)$ của cả bốn mẫu FC0, FC1, FC2 và FC3. Có thể thấy rằng toàn bộ các đường đo ở các nhiệt độ khác nhau của tất cả hạt nano lõi-vỏ đều có dạng trơn mịn tương tự như các hạt nano lõi Fe_3O_4 . Kết quả này tương tự các kết quả đã được các nhóm khác công bố cho các hạt nano CoFe_2O_4 và $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ [17], [19]. Chúng tôi cũng nhận thấy phân bố rộng của kích thước hạt dường như không ảnh hưởng đến bản chất của đường từ trễ trong kiểu đo này. Các giá trị H_C và M_S được tổng kết trong bảng 1 cho thấy giá trị H_C giảm, trong khi M_S tăng với nhiệt độ đo ở tất cả các mẫu và không còn quan sát thấy giá trị M_S bất thường trong mẫu FC2 như khi đo mẫu theo cách nén bột trong bình chứa thông thường. Sự tăng giá trị M_S của các mẫu lõi-vỏ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ so với đơn lõi Fe_3O_4 khẳng định sự tồn tại của tương tác trao đổi giữa hai pha từ mềm và từ cứng (tương tác giữa lớp lõi và lớp vỏ) trong cấu trúc lõi-vỏ này [9], [13]. Bên cạnh đó, xu thế M_S tăng đến một giá trị độ dày vỏ tới hạn sau đó suy giảm vẫn thể hiện rõ trong cách chuẩn bị mẫu đo này tương tự như khi đo theo cách nén bột thông thường (mẫu FC2 vẫn cho giá trị M_S cao nhất sau đó lại giảm ở mẫu FC3) và các giá trị M_S đo ở 300 K vẫn không thay đổi so với cách đo đầu tiên đối với tất cả bốn mẫu. Lực kháng từ H_C theo kiểu đo giữ hạt cố định trong nền sập có giá trị cao hơn so với khi đo theo kiểu nén bột bởi các đường trễ lúc này không còn bị thất lại khi đi qua gốc tọa độ hay trong vùng từ trường thấp do đã loại bỏ phần nào tương tác giữa các hạt trong mẫu.



Hình 5. a - Đường cong $M(H)$ của mẫu FC2 đo ở dải nhiệt độ từ 10 – 300 K;
b - Đồ thị M_S và H_C ở các nhiệt độ đo khác nhau rút ra từ hình 5a



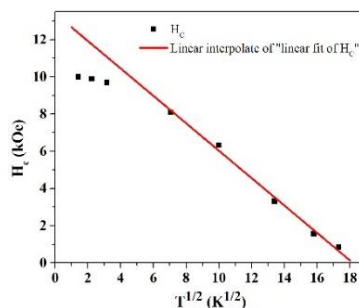
Hình 6. Các đường cong $M(H)$ của các mẫu (a) FO, (b) FC1, (c) FC2 và (d) FC3
đo ở nhiệt độ từ 5 tới 300 K, từ trường cực đại 7 T với mẫu được phân tán và đóng rắn trong nền sập

Sự phụ thuộc của H_C vào nhiệt độ cho các hạt đơn phân tán và đơn đô men không tương tác thường được phân tích theo định luật Kneller [21], [22]:

$$H_C = H_{C0} \left[1 - \left(\frac{1}{T_B} \right)^{1/2} \right] \quad (1)$$

Trong đó H_{C0} là lực kháng từ tại $T = 0$ K.

Các giá trị H_C xác định từ thực nghiệm được làm khớp theo phương trình (1) đối với mẫu FC2 cho thấy H_C tỉ lệ tuyến tính với $T^{1/2}$ trong khoảng nhiệt độ từ 50 K tới 300 K, trong khi các giá trị H_C đo tại nhiệt độ thấp hơn nằm xa đường làm khớp (hình 7). Kết quả này thể hiện rằng trong vùng nhiệt độ thấp có thể vẫn tồn tại tương tác giữa các hạt. Tuy nhiên tương tác là yếu do đó không ảnh hưởng tới trạng thái từ của hệ các hạt bởi các đường từ trễ ở trên là trơn nhẵn [12], [19].



Hình 7. Đường làm khớp giá trị H_c theo T của mẫu FC2

4. Kết luận

Vật liệu nano từ chứa hai thành phần Fe_3O_4 và $CoFe_2O_4$ đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp phát triển hạt kết hợp phân hủy nhiệt. Các kết quả XRD, SEM và STEM-EDX Mapping đã cho thấy các mẫu hạt nano tổ hợp đã chế tạo được có dạng tựa cầu với lõi là Fe_3O_4 và vỏ $CoFe_2O_4$. Kích thước trung bình của lõi là 18 nm và độ dày vỏ lần lượt là 2 nm, 5 nm và 9 nm. Vai trò quan trọng của tương tác giữa các hạt trong mẫu tổ hợp dạng lõi-vỏ với lõi từ mềm và vỏ từ cứng $Fe_3O_4@CoFe_2O_4$ được thể hiện rõ ràng bằng các phép đo từ trễ của các hạt nano dưới bằng hai hình thức nén bột thông thường trong bình đo và giữ cố định các hạt trong nền sáp. Các kết quả của nghiên cứu đã chỉ ra rằng đường cong từ trễ bị thắt eo tại vùng từ trường thấp dần dần chuyển sang dạng đường trễ tròn mịn khi nhiệt độ tăng do sự tương tác giữa các hạt giảm. Bản chất của từ hóa không bị thay đổi bởi các tương tác yếu giữa các hạt, ngay cả trong cấu trúc lõi-vỏ có phân bố kích thước rộng và mức độ mất trật tự spin ở bề mặt tiếp xúc giữa lõi và vỏ là cao. Ở vùng nhiệt độ thấp ≤ 10 K, tương tác yếu giữa các hạt vẫn tồn tại nên không gây ra sự ảnh hưởng nhiều tới sự từ hóa. Bên cạnh đó, khi hạt được ghim trong nền sáp thì giá trị từ độ bão hòa M_s tại từ trường 7 T của các mẫu lõi-vỏ $Fe_3O_4@CoFe_2O_4$ tăng lên so với mẫu lõi Fe_3O_4 theo chiều tăng độ dày vỏ tới 5 nm nhưng sau đó giảm khi tiếp tục tăng độ dày vỏ lên 9 nm. Ở 5 K và 300 K thì giá trị M_s của mẫu FC2 (độ dày vỏ 5 nm) đều đạt cao nhất và tăng so với mẫu lõi tới 9 – 10 emu/g. Nhìn chung, nghiên cứu của chúng tôi cung cấp những hiểu biết mới về tương tác giữa các hạt trong hạt nano lõi-vỏ và làm sáng tỏ mối quan hệ giữa kích thước hạt, độ dày vỏ và tính chất từ.

Lời cảm ơn

Nhóm tác giả cảm ơn sự tài trợ về kinh phí của nhiệm vụ khoa học công nghệ theo Nghị định thư với Nhật Bản, mã số: NDT.88.JP/20. Nhóm tác giả cũng cảm ơn GS. Ivan Skorvanek thuộc Viện Vật lý thực nghiệm – Viện Hàn lâm Khoa học Slovakia đã giúp đỡ trong việc thực hiện các phép đo từ độ ở nhiệt độ thấp và chụp ảnh STEM-EDX Mapping cho các mẫu trong nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] L. S. Ganapathe, M. A. Mohamed, R. M. Yunus, and D. D. Berhanuddin, "Magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles in biomedical application: From synthesis to surface functionalisation," *Magnetochemistry*, vol. 6, no. 4, pp. 1-35, 2020.
- [2] K. C. Barick, S. Singh, D. Bahadur, M. A. Lawande, D. P. Patkar, and P. A. Hassan, "Carboxyl decorated Fe_3O_4 nanoparticles for MRI diagnosis and localized hyperthermia," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 418, pp. 120-125, 2014.
- [3] H. Cen and Z. Nan, "Monodisperse Zn-doped Fe_3O_4 formation and photo-Fenton activity for degradation of rhodamine B in water," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 121, pp. 1-7, 2018.
- [4] E. A. Bakr, M. N. El-Nahass, W. M. Hamada, and T. A. Fayed, "Facile synthesis of superparamagnetic $Fe_3O_4@$ noble metal core-shell nanoparticles by thermal decomposition and hydrothermal methods:

- Comparative study and catalytic applications,” *RSC Adv.*, vol. 11, no. 2, pp. 781-797, 2020.
- [5] M. Ghazanfari, F. Johar, and A. Yazdani, “Synthesis and characterization of $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Ag}$ core-shell: structural, morphological, and magnetic properties,” *J. Ultrafine Grained Nanostructured Mater.*, vol. 47, no. 2, pp. 97-103, 2014.
- [6] L. Wang *et al.*, “Monodispersed core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ nanoparticles,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 46, pp. 21593-21601, 2005.
- [7] C. T. Dung *et al.*, “Synthesis of Bifunctional $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ -Ag Magnetic–Plasmonic Nanoparticles by an Ultrasound Assisted Chemical Method,” *J. Electron. Mater.*, vol. 46, no. 6, pp. 3646-3653, 2017.
- [8] J. C. Pieretti, W. R. Rolim, F. F. Ferreira, C. B. Lombello, M. H. M. Nascimento, and A. B. Seabra, “Synthesis, Characterization, and Cytotoxicity of $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Ag}$ Hybrid Nanoparticles: Promising Applications in Cancer Treatment,” *J. Clust. Sci.*, vol. 31, no. 2, pp. 535-547, 2020.
- [9] J. Robles, R. Das, M. Glassell, M. H. Phan, and H. Srikanth, “Exchange-coupled $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ nanoparticles for advanced magnetic hyperthermia,” *AIP Adv.*, vol. 8, no. 5, pp. 2-8, 2018.
- [10] D. Polishchuk *et al.*, “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 Res. Lett.*, vol. 13, 2018, Art. no. 67.
- [11] S. D. Oberdick *et al.*, “Spin canting across core/shell $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanoparticles,” *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, pp. 1-12, 2018.
- [12] D. A. Balaev *et al.*, “Synthesis and Magnetic Properties of the Core–Shell $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ Nanoparticles,” *Phys. Solid State*, vol. 62, no. 2, pp. 285-290, 2020.
- [13] J. H. Lee *et al.*, “Exchange-coupled magnetic nanoparticles for efficient heat induction,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 7, pp. 418-422, 2011.
- [14] P. A. Kumar, S. Ray, S. Chakraverty, and D. D. Sarma, “Engineered spin-valve type magnetoresistance in Fe_3O_4 - CoFe_2O_4 core-shell nanoparticles,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, 2013, doi: 10.1063/1.4819956.
- [15] A. López-Ortega, M. Estrader, G. Salazar-Alvarez, A. G. Roca, and J. Nogués, “Applications of exchange coupled bi-magnetic hard/soft and soft/hard magnetic core/shell nanoparticles,” *Phys. Rep.*, vol. 553, pp. 1-32, 2015.
- [16] E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, “A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys,” *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, vol. 240, no. 826, pp. 599-642, 1948.
- [17] O. Masala *et al.*, “Preparation of magnetic spinel ferrite core/shell nanoparticles: Soft ferrites on hard ferrites and vice versa,” *Solid State Sci.*, vol. 8, no. 9, pp. 1015-1022, 2006.
- [18] H. M. Do *et al.*, “Oxidation-controlled magnetism and Verwey transition in $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ lamellae,” *J. Sci. Adv. Mater. Devices*, vol. 5, no. 2, pp. 263-269, 2020.
- [19] S. Ammar *et al.*, “Magnetic properties of ultrafine cobalt ferrite particles synthesized by hydrolysis in a polyol medium,” *J. Mater. Chem.*, vol. 11, no. 1, pp. 186-192, 2001.
- [20] S. H. Moon, S. H. 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 Lett.*, vol. 17, no. 2, pp. 800-804, 2017.
- [21] K. Maaz, A. Mumtaz, S. K. Hasanain, and M. F. Bertino, “Temperature dependent coercivity and magnetization of nickel ferrite nanoparticles,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 322, no. 15, pp. 2199–2202, 2010.
- [22] C. Nayek, K. Manna, G. Bhattacharjee, P. Murugavel, and I. Obaidat, “Investigating size-and temperature-dependent coercivity and saturation magnetization in PEG coated Fe_3O_4 nanoparticles,” *Magnetochemistry*, vol. 3, no. 2, 2017, doi: 10.3390/magnetochemistry3020019.