

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION OF OPTICAL AND BIOMEDICAL PROPERTIES OF NANO $\text{ZnTiO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ COATING ON TITANIUM BY HYDROTHERMAL METHOD

Nguyen Thi Thanh Tuyen¹, Lo Thi Thuy Linh¹, Nguyen Duc Hung¹, Le Tien Ha², Pham Hung Vuong^{1,3*}

¹Hanoi University of Science and Technology (HUST), ²TNU - University of Sciences

³School of Materials Science and Technology, HUST

ARTICLE INFO	ABSTRACT
Received: 03/8/2024 Revised: 07/10/2024 Published: 08/10/2024	Biomedical materials have stringent requirements regarding their properties and biocompatibility. To enhance biocompatibility, a crucial aspect of development is that biomedical materials must have non-toxic components essential for the body. Here, we report the fabrication of $\text{ZnTiO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ thin films via the hydrothermal method at 200°C for optical and biomedical application. The morphology and structure of the material were investigated and analyzed using XRD, SEM, and Raman spectroscopy. Under 980 nm laser excitation, the $\text{ZnTiO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ film exhibited upconversion luminescence from Er^{3+} ion transitions, with emission peaks observed at 410, 480, 525, 545, and 660 nm. The upconversion luminescence was enhanced by varying the doping concentration of Yb^{3+} ions. The optical intensity of the material demonstrated that its optical properties varied with the Yb^{3+} doping concentration. For the purpose of studying biomedical properties, $\text{ZnTiO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ films were subjected to baby hamster kidney (BHK) cell culture. After 48h, BHK cells exhibited good growth, indicating high biocompatibility of the material. The obtained results suggest that the material has potential applications in the optical and biomedical field.
KEYWORDS	
$\text{ZnTiO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	
Hydrothermal method	
Kidney cell	
Upconversion luminescence	
Erbium	

CHẾ TẠO, NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT QUANG VÀ Y SINH CỦA VẬT LIỆU NANO $\text{ZnTiO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ PHỦ LÊN TITAN BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT

Nguyễn Thị Thanh Tuyền¹, Lô Thị Thùy Linh¹, Nguyễn Đức Hưng¹, Lê Tiến Hà², Phạm Hùng Vượng^{1,3,*}

¹Đại học Bách khoa Hà Nội, ²Trường Đại học Khoa học - ĐH Thái Nguyên

³Trường Vật liệu - Đại học Bách khoa Hà Nội

THÔNG TIN BÀI BÁO	TÓM TẮT
Ngày nhận bài: 03/8/2024 Ngày hoàn thiện: 07/10/2024 Ngày đăng: 08/10/2024	Vật liệu ứng dụng trong y sinh có yêu cầu cao về tính chất và độ tương thích sinh học của nó. Để cải thiện tính tương thích sinh học, một yêu cầu cần thiết để phát triển là vật liệu y sinh phải có thành phần không độc hại và cần thiết cho cơ thể. Trong nghiên cứu này, chúng tôi báo cáo về việc chế tạo màng $\text{ZnTiO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ bằng phương pháp thủy nhiệt ở nhiệt độ 200°C cho các ứng dụng quang và y sinh. Hình thái và cấu trúc của vật liệu đã được nghiên cứu và phân tích bằng phương pháp XRD, SEM và Ramam. Dưới bước sóng kích thích laser 980 nm, màng $\text{ZnTiO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ hiển thị phát xạ chuyển đổi ngược từ ion Er^{3+} chuyển tiếp, với các phổ phát xạ màu xanh và đỏ ở 410, 480, 525, 545 và 660 nm. Sự phát xạ chuyển đổi ngược được tăng cường bằng cách thay đổi khối lượng pha tạp ion Yb^{3+} . Cường độ quang học của vật liệu cho thấy tính chất quang thay đổi theo nồng độ pha tạp Yb^{3+} . Với mục đích nghiên cứu tính chất y sinh, màng $\text{ZnTiO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ đã được thử nghiệm nuôi cấy tế bào thận chuột (BHK). Sau thời gian 48h nuôi cấy tế bào BHK phát triển tốt, cho thấy vật liệu có tính tương thích sinh học cao. Với các kết quả thu được cho thấy vật liệu có tiềm năng ứng dụng quang và y sinh.
TỪ KHÓA	
$\text{ZnTiO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	
Phương pháp thủy nhiệt	
Tế bào thận	
Quang chuyển đổi ngược	
Erbi	

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.10852>

* Corresponding author. Email: vuong.phamhung@hust.edu.vn

1. Giới thiệu

Trong những năm gần đây, nhu cầu cao trong lĩnh vực khoa học y sinh đã thu hút sự quan tâm của nhiều nhà khoa học. Cộng đồng khoa học đang tiến hành nhiều công trình nghiên cứu chuyên sâu để điều chỉnh các yêu cầu về kim loại, hợp kim về độ bền, độ ổn định cơ học và các đặc tính sinh học. Các tính chất về bề mặt, hóa học bề mặt, năng lượng bề mặt và khả năng thấm ướt bề mặt đóng vai trò quan trọng trong các ứng dụng y sinh [1]. Do đó, các nhà khoa học đã và đang tập trung nghiên cứu về các vật liệu hình thành lớp màng trên đế titan như TiO_2 , CaTiO_3 , và ZnTiO_3 .

ZnTiO_3 là vật liệu đa chức năng, vật liệu này có các đặc tính nổi trội như quang học, hằng số điện môi cao, sắt điện, ổn định hóa học, tổn thất điện môi ít, chi phí thấp và thân thiện với môi trường. Khi vật liệu giảm tới kích thước nano các tính chất độc đáo của vật liệu như điện tử [2], quang học, quang xúc tác [3], hóa học [4] và kháng khuẩn [5] có thể sẽ khác với vật liệu kích thước lớn. Kẽm Titanate (ZnTiO_3) là loại perovskite gần đây được giới thiệu như một vật liệu hữu ích cho các ứng dụng y sinh [6]. Zn là nguyên tố vi lượng thiết yếu trong cơ thể sống và là nguyên tố cần thiết cho các quá trình chuyển hóa cơ bản của cơ thể sống như thành mạch máu, tạo xương và sửa chữa mô. Ngoài ra, Zn^{2+} tạo vi môi trường chống viêm. Ngoài ra, Zn còn được phát triển làm vật liệu cấy ghép trong hỗn hợp với hydroxyapatite cho các ứng dụng y sinh [7].

Kim loại đất hiếm Er^{3+} và Yb^{3+} đã được sử dụng để pha tạp vào vật liệu nền ZnTiO_3 . Ion Er^{3+} , và Yb^{3+} có tính chất quang chuyển đổi ngược (UC) nổi trội trong nhiều vật liệu quang [8], [9]. Vật liệu có tính chất quang UC rất phù hợp cho ứng dụng y sinh với lợi thế có nguồn kích thích ở vùng hồng ngoại được cho là an toàn với cơ thể con người [10].

$\text{ZnTiO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ cũng đã được chứng minh là một vật liệu có tính tương thích sinh học tiềm năng. Nó đã được đề xuất để thúc đẩy sự phát triển của các tinh thể như xương (apatite) trong dịch thể mô phỏng [11], [12]. Tính tương thích sinh học được thể hiện rõ qua độ bám dính của tế bào trên bề mặt mẫu trong môi trường nuôi cấy in vitro.

Mục đích của nghiên cứu này là tổng hợp thành công $\text{ZnTiO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ bằng phương pháp thủy nhiệt. Nghiên cứu làm sáng tỏ các tính chất quang chuyển đổi ngược của vật liệu khi đồng pha tạp với ion $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Tính tương thích sinh học của vật liệu $\text{ZnTiO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ được thử nghiệm qua nghiên cứu tương tác của mẫu với tế bào thận chuột (BHK) trong môi trường nuôi cấy 48h. Từ tính chất quang nổi trội và tính tương thích sinh học cho thấy vật liệu có tiềm năng ứng dụng trong đánh dấu y sinh của vật liệu cấy ghép trên cơ sở titan.

2. Thực nghiệm

2.1. Quy trình thực nghiệm

Vật liệu màng $\text{ZnTiO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt với các tiền chất gồm: vật liệu màng TiO_2 phủ trên nền titan (Ti), NaOH, $\text{ZnC}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, YbCl_3 và H_2O . Màng TiO_2 phủ trên nền Ti được chế tạo bằng phương pháp anốt hóa như được công bố ở công trình trước của nhóm [13]. Trong nghiên cứu này, chúng tôi cố định hàm lượng Er^{3+} và thay đổi hàm lượng ion Yb^{3+} để điều chỉnh hình thái và tính chất quang của vật liệu. Quy trình chế tạo được mô tả chi tiết như sau: Đầu tiên hòa tan NaOH vào 10 ml nước cất được đựng trong cốc thủy tinh 50 ml, khuấy đều bằng khuấy từ cho tan hết được cốc dung dịch 1. Sau đó, cho $\text{ZnC}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vào 40 ml nước cất khuấy đều bằng máy khuấy từ cho đến khi tan hết được cốc dung dịch 2. Tiếp theo, trộn 2 cốc dung dịch đã làm xong ở trên vào với nhau và khuấy tiếp trong vòng 5 phút thu được dung dịch hỗn hợp. Hai ion đất hiếm Er^{3+} và Yb^{3+} được sử dụng hòa tan trong H_2O với tỉ lệ 1 mg = 0,5 ml H_2O , sau đó khuấy đều cho tan hết rồi nhỏ dung dịch này vào dung dịch hỗn hợp, tiếp tục khuấy trong vòng 1h. Trong nghiên cứu này chúng tôi thay đổi khối lượng Yb^{3+} từ 60 đến 80 mg. Sau khi thu được dung dịch sau 1h khuấy, cho dung dịch vào bình teflon có bỏ sẵn tấm TiO_2 phủ lên Ti. Thủy nhiệt hỗn hợp trong lò nung ở nhiệt độ 200 °C trong vòng 24h. Cuối cùng khi thủy nhiệt xong, lấy tấm $\text{ZnTiO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ra khỏi bình teflon,

đem rửa lại bằng nước cất và rung siêu âm trong 1 phút để loại bỏ hóa chất còn dư thừa trên tấm. Tiếp đến nung tấm $\text{ZnTiO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ này trong 2h ở 800°C .

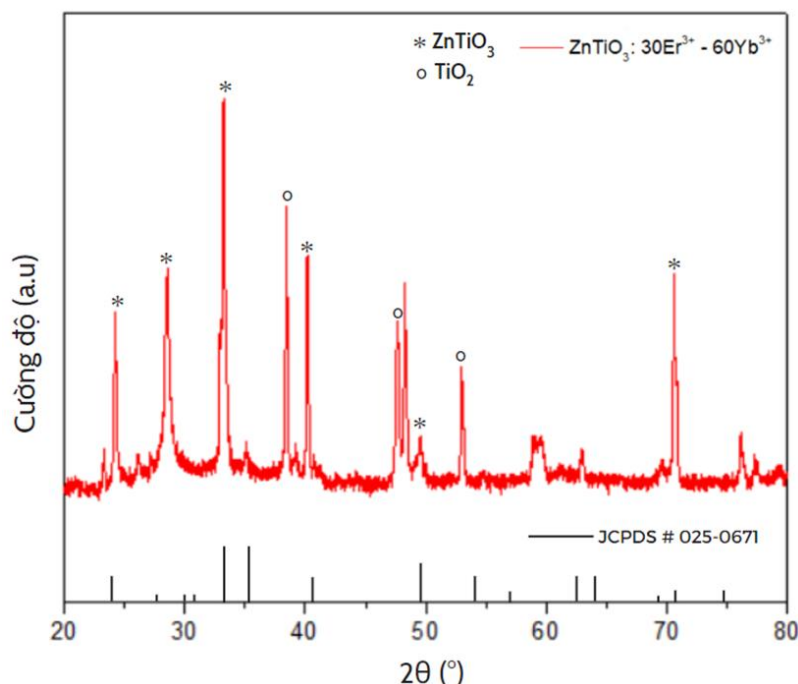
2.2. Phương pháp phân tích

Để xác định độ tinh khiết của màng vật liệu sau khi chế tạo được kiểm tra bằng phép đo XRD (D8-Advance, Bruker), micro-Raman (Renishaw). Hình thái cấu trúc của vật liệu cũng được phân tích bằng hệ máy hiển vi điện tử quét (SEM, JSM-6700F, JEOL). Tính chất quang của vật liệu được phân tích bằng thiết bị NanoLog (Horiba Jobin Yvon) sử dụng nguồn kích thích laser 980 nm. Tính chất y sinh, tính bám dính tế bào được nghiên cứu bằng cách thử nghiệm mẫu trong môi trường nuôi cấy in vitro sử dụng tế bào thận chuột (BHK) ở thời gian nuôi cấy là 48h. Mẫu sau thời gian nuôi cấy được cố định sử dụng 4% paraformaldehyde. Huỳnh quang nhân và thành tế bào của mẫu được nhuộm DAPI và phalloidin. Mẫu sau khi nhuộm được đặt lên lam kính và quan sát dưới kính hiển vi laser quét hội tụ đồng tiêu (FV3000RS, Olympus).

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Hình thái cấu trúc của vật liệu

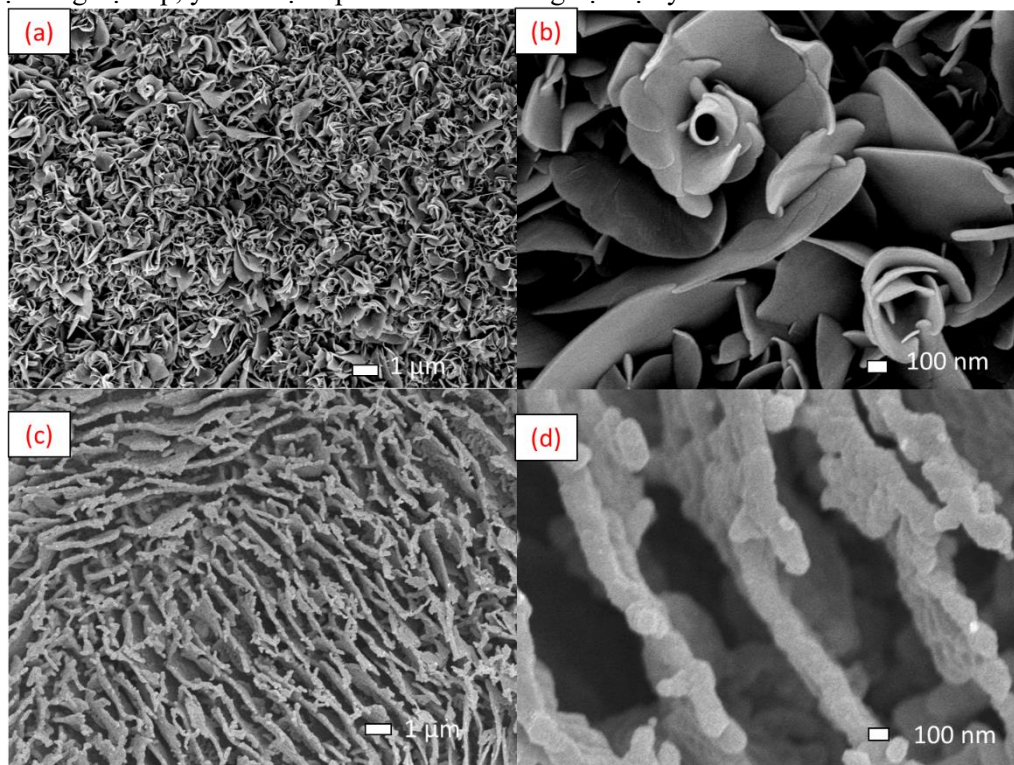
Giản đồ XRD của màng $\text{ZnTiO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ được nung ở nhiệt 800°C được trình bày trong Hình 1. Quan sát các đỉnh nhiễu xạ của các mẫu cho thấy vật liệu phù hợp với thể chuẩn ZnTiO_3 số 025-0671 có cấu trúc Rhombohedral. Vật liệu có các đỉnh nhiễu xạ ở vị trí $2\theta = 23,42^\circ, 27,37^\circ, 33,16^\circ, 40,91^\circ, 49,59^\circ, 71,07^\circ$ được quan sát sắc nét. Ngoài ra, có xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ của TiO_2 , điều này là do việc đã sử dụng vật liệu màng TiO_2 trên đế Ti để chế tạo màng $\text{ZnTiO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.



Hình 1. XRD của vật liệu $\text{ZnTiO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

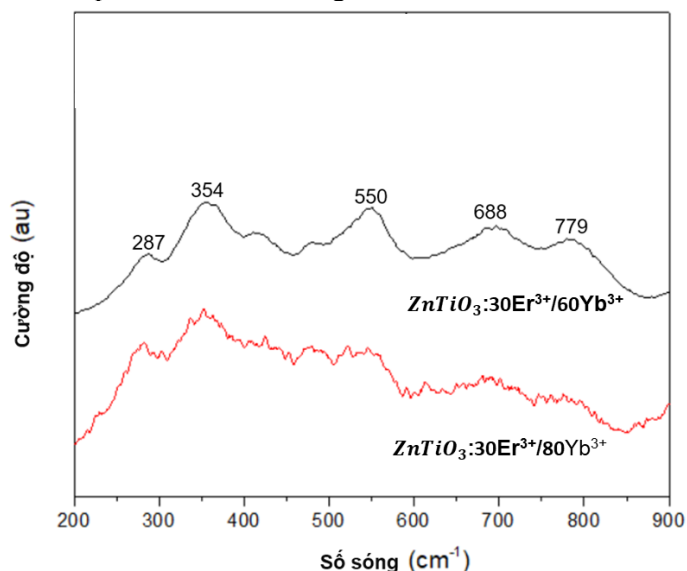
Hình thái cấu trúc vật liệu đã được tiến hành quan sát bằng kính hiển vi điện tử SEM thể hiện ở Hình 2. Từ Hình 2(a-b) cho thấy, khi chưa pha tạp đất hiếm bề mặt màng ZnTiO_3 có cấu trúc micronano dạng lá xếp sát nhau, kích thước đồng đều trung bình khoảng 500 nm. Chúng xếp chồng lên nhau tạo thành những khe, lỗ tương đối lớn. Hình 2(b-c) sau khi đồng pha tạp $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ trên mạng nền ZnTiO_3 thì bắt đầu xuất hiện các cấu trúc mới so với lúc chưa pha tạp. Các cấu trúc dạng lá trở thành các hạt kết đám lại với nhau trên màng tạo thành cấu trúc có dạng

xốp. Các hạt tương đối đồng đều, kích thước khoảng 100 nm. Với cấu trúc đặc biệt này sẽ giúp vật liệu tăng độ xốp, yếu tố độ xốp rất cần thiết trong vật liệu y sinh.



Hình 2. SEM của vật liệu (a-b) màng ZnTiO_3 , (c-d) $\text{ZnTiO}_3:30\text{Er}^{3+}/60\text{Yb}^{3+}$

Để khẳng định thêm đã chế tạo thành công vật liệu $\text{ZnTiO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ mẫu nghiên cứu được tiến hành đo Raman nhằm quan sát các dao động liên kết của vật liệu.



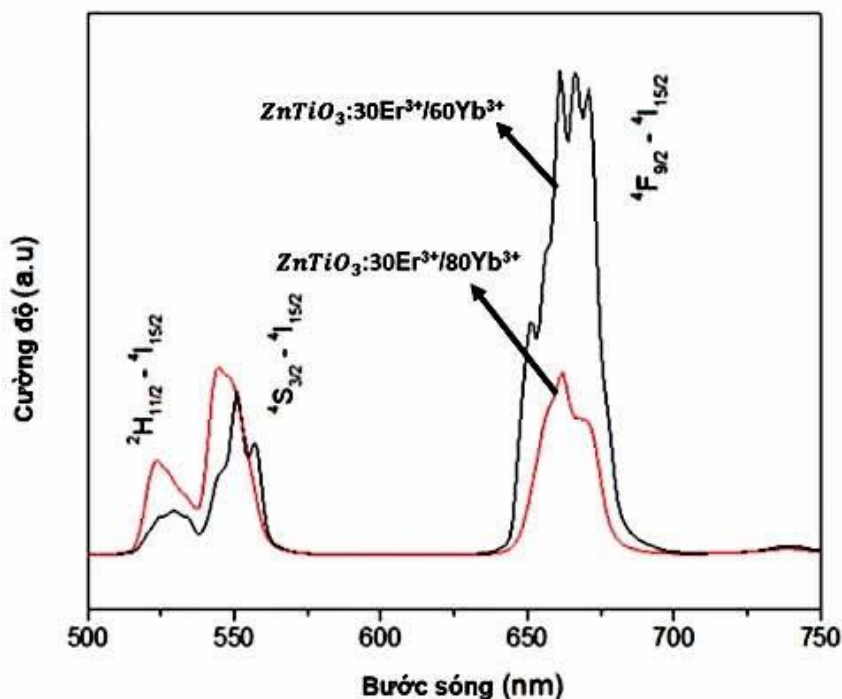
Hình 3. Phổ Raman của màng $\text{ZnTiO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ với lượng Yb^{3+} pha tạp khác nhau

Hình 3 cho thấy phổ Raman của mẫu $\text{ZnTiO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ được đo trong vùng từ 200 cm^{-1} đến 900 cm^{-1} cho thấy phổ Raman của các mẫu đều có 5 đỉnh tại số sóng 287, 354, 550, 688, 779 cm^{-1} , ngoài ra còn có các chế độ hoạt động khác của Raman nhưng khả năng phân cực thấp của chúng

nên trong điều kiện thường không thể quan sát thấy. Hình dạng và các đỉnh của phổ Raman tương ứng với các một dao động kéo dài trong pha của (Zn-TiO₃) tại vùng 287 và 354 cm⁻¹ [14]. Ngoài ra, các dải được quan sát ở ~550 và 688 cm⁻¹ có thể là do chế độ rung uốn O-Ti-O. Đối với đỉnh phổ còn lại ở 779 cm⁻¹ tương ứng với dao động xoắn TiO₆ [14].

3.2. Tính chất quang của vật liệu

Để hiểu rõ về tính chất quang của vật liệu chúng tôi đã tiến hành đo phổ phát xạ chuyển đổi ngược với bước sóng kích thích ở 980 nm đối với 2 mẫu có định khối lượng Er³⁺ và thay đổi khối lượng pha tạp Yb³⁺. Từ Hình 4 cho thấy, khi thay đổi khối lượng pha tạp Yb³⁺ thì cường độ phát quang của vật liệu cũng thay đổi. Cụ thể, khi tăng khối lượng pha tạp Yb³⁺ từ 60 lên 80 mg, cường độ phát quang giảm, hiện tượng này được cho là sự dập tắt huỳnh quang theo nồng độ. Cả 2 mẫu đều cho phát quang ở hai dải bước sóng là 523-550 nm (phát xạ màu xanh lục) tương ứng với các chuyển đổi $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ và $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ và 650 – 680 nm (phát xạ màu đỏ) tương ứng với quá trình chuyển đổi $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ của ion Er³⁺ và Yb³⁺. Sự tăng phát xạ xanh lục và đỏ thể hiện trong hình là do sự truyền năng lượng hiệu quả của Er³⁺ và Yb³⁺ trong ZnTiO₃. Tính chất quang chuyển đổi ngược với bước sóng kích thích ở 980 nm này, có thể đáp ứng được mục tiêu ứng dụng trong y sinh, đặc biệt là đánh dấu huỳnh quang y sinh của vật liệu cấy ghép trên cơ sở titan giúp các bác sỹ nhận biết được vị trí chi tiết cấy ghép trong quá trình phẫu thuật và kiểm tra hậu phẫu.

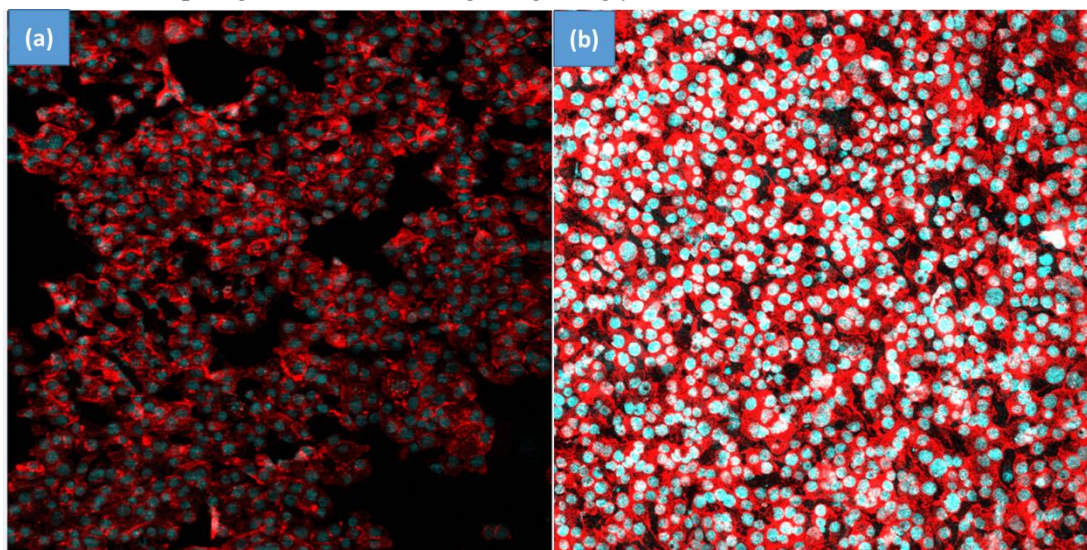


Hình 4. Phổ UC của vật liệu ZnTiO₃:Er³⁺/Yb³⁺ với lượng Yb³⁺ pha tạp khác nhau

3.3. Tính chất y sinh của vật liệu

Để biết rằng vật liệu có độ tương thích sinh học, và có khả năng đáp ứng nhu cầu ứng dụng trong y sinh, tiến hành nuôi thử nghiệm tế bào thận BHK trong vòng 48h. Trên cơ sở kết quả ở trên, mẫu ZnTiO₃: 30Er³⁺/60Yb³⁺ được chọn làm mẫu đại diện để thử nghiệm tính tương thích sinh học. Sau khi nuôi tế bào thành công, tế bào bám dính lên vật liệu ZnTiO₃:Er³⁺/Yb³⁺ được quan sát bằng kính hiển vi laser quét hội tụ đồng tiêu. Hình 5 cho thấy rằng tế bào sống và phát triển tốt trên bề mặt vật liệu Ti và ZnTiO₃:Er³⁺/Yb³⁺. Bên cạnh đó, cũng có thấy rằng đối với vật liệu ZnTiO₃:Er³⁺/Yb³⁺ tế bào phát triển tốt hơn, bám trên toàn bộ bề mặt vật liệu. Kết quả này

cho thấy vật liệu $\text{ZnTiO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ không có độc tính. Vật liệu $\text{ZnTiO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ có độ tương thích sinh học cao, đáp ứng được mục tiêu ứng dụng trong y sinh.



Hình 5. Tế bào nuôi cấy trên mẫu sau 48h. (a) Ti và (b) $\text{ZnTiO}_3:30\text{Er}^{3+}/60\text{Yb}^{3+}$.

4. Kết luận

Vật liệu của màng $\text{ZnTiO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ được chế tạo thành công lên đế Ti bằng phương pháp thủy nhiệt kết hợp với nung ở nhiệt độ 800°C cho ứng dụng trong y sinh. Vật liệu chế tạo được có cấu trúc các dạng hạt kết đám khá đồng đều, các hạt có kích thước khoảng từ 100 nm. Phổ raman của vật liệu $\text{ZnTiO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ có 5 đỉnh đặc trưng tại số sóng 287, 354, 550, 688, 779 cm^{-1} tương ứng với các dao động của Zn-TiO_3 , O-Ti-O, TiO_6 . Bên cạnh đó, vật liệu có tính chất quang chuyển đổi ngược với 2 dải phát xạ là 523-550 nm (màu xanh) và 650-680 nm (màu đỏ). Tế bào thận chuột (BHK) bám dính tốt trên mẫu thử nghiệm sau 48h nuôi cấy. Từ các kết quả trên cho thấy vật liệu $\text{ZnTiO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ có tính tương thích sinh học cao và có tiềm năng ứng dụng trong đánh dấu y sinh của vật liệu cấy ghép trên cơ sở titan.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ Giáo dục và Đào tạo trong chương trình đề tài khoa học và công nghệ cấp bộ mã số CT2022.03/CT2022.03.BKA.01.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] S. Kumar, M. Nehra, D. Kedia, N. Dilbaghi, K. Tankeshwar, and K. H. Kim, "Nanotechnology-based biomaterials for orthopaedic applications: Recent advances and future prospects," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 106, p. 110154, 2020.
- [2] S. Lei, H. Fan, X. Ren, J. Fang, L. Ma, and Z. Liu, "Novel sintering and band gap engineering of ZnTiO_3 ceramics with excellent microwave dielectric properties," *J. Mater. Chem. C*, vol. 5, no. 16, pp. 4040-4047, 2017.
- [3] T. Surendar, S. Kumar, and V. Shanker, "Influence of La-doping on phase transformation and photocatalytic properties of ZnTiO_3 nanoparticles synthesized via modified sol-gel method," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 2, pp. 728-735, 2014.
- [4] A. Unique, "Cu(C₃H₃N₃S₃)₃ Adsorption onto $\text{ZnTiO}_3/\text{TiO}_2$ for Coordination-Complex Sensitized Photochemical Applications," *Materials*, vol. 15, no. 9, pp. 1-23, 2016.
- [5] S. A. Ruffolo, M. F. La Russa, M. Malagodi, C. Oliviero Rossi, A. M. Palermo, and G. M. Crisci, "ZnO and ZnTiO_3 nanopowders for antimicrobial stone coating," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 100, no. 3, pp. 829-834, 2010.
- [6] N. Thi et al., "Influence of Calcium on the Structure and Hydrophilic of CaTiO_3 Coating on Titanium

- Implants,” *VNU Journal of Science: Mathematics-Physics*, vol. 39, no. 3, pp. 89–96, 2023.
- [7] A. K. Dubey, B. Basu, K. Balani, R. Guo, and A. S. Bhalla, “Multifunctionality of perovskites BaTiO₃ and CaTiO₃ in a composite with hydroxyapatite as orthopedic implant materials,” *Integr. Ferroelectr.*, vol. 131, no. 1, pp. 119-126, 2011.
- [8] D. Przybylska, A. Ekner-Grzyb, B. F. Grześkowiak, and T. Grzyb, “Upconverting SrF₂ nanoparticles doped with Yb³⁺/Ho³⁺, Yb³⁺/Er³⁺ and Yb³⁺/Tm³⁺ ions – optimisation of synthesis method, structural, spectroscopic and cytotoxicity studies,” *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, pp. 1-12, 2019.
- [9] H. Desirena, E. D. L. Rosa, L. A. Díaz-Torres, and G. A. Kumar, “Concentration effect of Er³⁺ ion on the spectroscopic properties of Er³⁺ and Yb³⁺/Er³⁺ co-doped phosphate glasses,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 28, no. 5, pp. 560-568, 2006.
- [10] N. T. T. Tuyen *et al.*, “Synthesis of Up-Conversion CaTiO₃:Er³⁺ Films on Titanium by Anodization and Hydrothermal Method for Biomedical Applications,” *Materials*, vol. 3376, no. 17, pp. 1-12, 2024.
- [11] Y. L. Yang and N. Guo, “In situ fabrication and wettability of Ca₂SiO₄/CaTiO₃ biocoating by laser cladding technology on Ti-6Al-4V alloy,” *Mater. Sci. Technol. (United Kingdom)*, vol. 29, no. 5, pp. 598-604, 2013.
- [12] M. Kon, R. Sultana, E. Fujihara, K. Asaoka, and T. Ichikawa, “Calcium Titanate Film-Coating on Titanium with Hydrothermal Treatments,” *Key Eng. Mater.*, vol. 330-332, pp. 737-740, 2007.
- [13] D. H. Quan *et al.*, “Synthesis of TiO₂ Nanotubes for Improving the Corrosion Resistance Performance of the Titanium Implants,” *VNU J. Sci. Math. - Phys.*, vol. 38, no. 4, pp. 61-68, 2022.
- [14] J. Dutta, M. Chakraborty, and V. K. Rai, “Investigation on ZnTiO₃ codoped Er³⁺/Yb³⁺ nanophosphors with enhanced upconversion emission and in temperature sensing application,” *Optik (Stuttg.)*, vol. 233, p. 166558, 2021.