

SYNTHESIS AND OPTICAL PROPERTIES OF HYDROXYAPATITE MATERIAL (HA):Er, Yb ORIENTED TOWARDS APPLICATIONS IN OPTOELECTRONICS AND BIOMEDICINE

Hoang Nhu Van¹, Nguyen Thi Lan², Le Tien Ha³, Pham Hung Vuong^{2*}

¹Phenikaa University, ²Hanoi University of Science and Technology, ³TNU - University of Sciences

ARTICLE INFO		ABSTRACT
Received:	01/8/2024	In this work, we report the intense green upconversion (UC) emission in hydroxyapatite (HA):Er, Yb phosphor synthesized using the combustion method following heat treatment at 900 °C for 3 h in air. The material was characterized for its structure, morphology, elemental composition, and luminescent properties using X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), and photoluminescence spectroscopy (PL). XRD results confirm the main phase hydroxyapatite (HA) and a tract amount of the tricalcium phosphate (β -TCP) phase with high crystallinity of the obtained material. EDS analysis shows that the presence of elements of the host lattice (Ca, P, O) and dopant ions (Er, Yb) and other impurities elements did not appear. Under 975 nm excitation, the obtained phosphor behave intense green emission at 530/554 nm and weak green emission at 660 nm of the Er^{3+} ion. The selective enhancement of red UC emission corresponds to an energy transfer from Yb^{3+} to Er^{3+} ions. The results indicate that HA:Er, Yb phosphor promising material for optoelectronics and biomedical applications.
Revised:	29/10/2024	
Published:	29/10/2024	
KEYWORDS		
Combustion method		
Green UC emission		
HA:Er, Yb phosphor		
Biomedical materials		
Optoelectronic		

TỔNG HỢP VÀ TÍNH CHẤT PHÁT QUANG CỦA VẬT LIỆU HYDROXYAPATITE (HA):Er, Yb ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG TRONG QUANG ĐIỆN TỬ VÀ Y SINH

Hoàng Như Vân¹, Nguyễn Thị Lan², Lê Tiến Hà³, Phạm Hùng Vương^{2*}

¹Trường Đại học Phenikaa, ²Đại học Bách khoa Hà Nội, ³Trường Đại học Khoa học - ĐH Thái Nguyên

THÔNG TIN BÀI BÁO	TÓM TẮT
Ngày nhận bài: 01/8/2024	Trong công trình này, chúng tôi báo cáo tính chất phát xạ chuyển đổi ngược mạnh vùng màu xanh của vật liệu hydroxyapatite (HA):Er, Yb tổng hợp bằng phương pháp đốt cháy, và xử lý nhiệt ở 900 °C trong thời gian 3 giờ, trong môi trường không khí. Cấu trúc, hình thái, thành phần nguyên tố hóa học và tính chất phát quang của vật liệu được thực hiện bằng các phép phân tích như phổ nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử quét (FE-SEM), phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS), và phổ phát xạ PL. Kết quả XRD xác nhận mẫu vật liệu tồn tại hai pha, pha chiếm hàm lượng lớn là HA có cấu trúc lục giác, và một lượng nhỏ pha tricalcium phosphate (β -TCP) có cấu trúc trực thoi, cả hai pha có độ kết tinh cao. Phân tích EDS cho thấy vật liệu có các nguyên tố cấu tạo mạng nền (Ca, P, O) và các nguyên tố pha tạp (Er, Yb) và không quan sát thấy các nguyên tố tạp chất. Với bước sóng kích thích từ nguồn laser 975 nm, bột phosphor cho phát xạ UC mạnh tại đỉnh 530 và 554 nm và phát xạ yếu vùng màu đỏ 660 nm của ion Er^{3+} . Sự phát xạ xanh là do sự truyền năng lượng từ ion Yb^{3+} sang ion Er^{3+} . Các kết quả này cho thấy vật liệu phosphor HA:Er, Yb có thể được sử dụng cho các ứng dụng trong quang điện tử và y sinh.
Ngày hoàn thiện: 29/10/2024	
Ngày đăng: 29/10/2024	
TỪ KHÓA	
Phương pháp đốt cháy	
Phát xạ chuyển đổi ngược màu xanh	
Vật liệu HA:Er, Yb	
Vật liệu y sinh	
Quang điện tử	

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.10846>

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

1. Giới thiệu

Vật liệu huỳnh quang chuyển đổi ngược (upconversion, UC) pha tạp ion đất hiếm (rare-earth, RE) đã được nghiên cứu rộng rãi cho các ứng dụng từ laser trạng thái rắn đến chụp ảnh huỳnh quang y sinh, và hiển thị hình ảnh do nó có tính chất hóa-lý, phát quang và sinh học tuyệt vời [1] – [3]. Trong vật liệu UC, việc lựa chọn mạng nền có ảnh hưởng đến hiệu suất huỳnh quang cũng như ứng dụng của vật liệu. Vật liệu nền phù hợp cho vật liệu UC cần có các đặc tính như bền nhiệt, bền với tác nhân hóa-lý, thân thiện môi trường và có năng lượng phonon thấp [4], [5]. Một số chất nền tiêu biểu như phosphates, fluorides, glasses, và oxides để tạo vật liệu huỳnh quang. Vật liệu hydroxyapatite (HA, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) pha tạp RE được nhiều nhà khoa học tập trung cho các ứng dụng như xúc tác, ảnh sinh học, dẫn thuốc, và hiển thị hình ảnh do nó có tính tương thích sinh học và hoạt tính sinh học tuyệt vời, độ bền nhiệt cao, cũng như dễ chế tạo và giá thành rẻ [6] – [8]. HA có cấu trúc rất linh hoạt, các ion đất hiếm có thể thay thế vào các vị trí của Ca^{2+} , PO_4^{3-} , và OH^- của vật liệu HA [9]. Tính chất quang của vật liệu HA pha tạp RE phụ thuộc các yếu tố như phương pháp tổng hợp, vật liệu nguồn, kích thước hạt và hình thái hạt, cũng như nồng độ ion pha tạp [10]. Các loại phương pháp được sử dụng để tổng hợp vật liệu HA pha tạp RE như phản ứng pha rắn, sol-gel, đông kết tủa, thủy nhiệt, và đốt cháy [4], [11], [12]. Trong đó, phương pháp đốt cháy có các ưu điểm như dễ chế tạo, tiết kiệm năng lượng, sản phẩm có độ sạch cao và kết tinh tốt [13], [14].

Ion Er^{3+} có vai trò là tâm phát quang cho vật liệu phát quang UC [15], [16]. Tuy nhiên, do tiết diện hấp thụ ở vùng hồng ngoại thấp, gây ra cường độ phát quang UC của Er^{3+} thấp, vì vậy nó là nhược điểm của vật liệu pha tạp Er^{3+} [17]. Trong khi đó, Yb^{3+} có tiết diện hấp thụ lớn ở vùng hồng ngoại, và mức năng lượng trạng thái kích thích của Yb^{3+} có thể cộng hưởng và truyền năng lượng cho Er^{3+} , nên Yb^{3+} được chọn làm chất tăng nhạy trong vật liệu UC [18]. Pang và cộng sự [19] đã quan sát thấy cường độ UC của Er^{3+} tăng lên nhiều trong vật liệu $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{MoO}_4:\text{Er}^{3+}$ khi đồng pha tạp Yb^{3+} . Kết quả này được cho là do quá trình truyền năng lượng từ Yb^{3+} đến Er^{3+} . Quá trình này cũng được quan sát trong nhiều công trình trước đây [20], [21]. Mặc khác, theo như chúng tôi tìm hiểu, việc tổng hợp và nghiên cứu tính chất phát quang chuyển đổi ngược của HA:Er, Yb còn rất hạn chế, nhiều vấn đề về thực nghiệm lẫn lý thuyết còn bỏ ngỏ.

Do đó, trong công trình này, chúng tôi tập trung chế tạo và nghiên cứu tính chất quang chuyển đổi ngược của HA:Er, Yb. Tính chất UC được đặc trưng bằng phép đo phổ quang phát quang. Hình thái bề mặt, cấu trúc của vật liệu được xác định thông qua các phép phân tích như hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM), giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD).

2. Thực nghiệm

2.1. Tổng hợp

Vật liệu HA:1 Er^{3+} , x Yb^{3+} (x = 0, 3, 6, và 9 % mol) được chế tạo bằng phương pháp đốt cháy, sử dụng tiền chất bao gồm các muối $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 93-95%), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (Merck, 99%), $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99%), $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99%), và ure với độ sạch cao. Quá trình tổng hợp tiến hành cụ thể như sau. Đầu tiên, các dung dịch chứa ion Ca^{2+} (1M), H_2PO_4^- (0,6M), Er^{3+} (0,1M), và Yb^{3+} (0,1M) cho hòa tan các tiền chất trong nước khử ion. Nồng độ Er^{3+} được giữ cố định là 1% mol, trong khi nồng độ Yb^{3+} thay đổi 0, 3, 6, 9 % mol (mẫu được ký hiệu tương ứng là S0, S3, S6, S9) so với Ca^{2+} . Sau đó, các ion Er^{3+} , Yb^{3+} được thêm từ từ vào hỗn hợp chứa Ca^{2+} . Tiếp theo, nhỏ từng giọt dung dịch H_2PO_4^- vào hỗn hợp trên, dung dịch được khuấy đều trong thời gian 30 phút, pH dung dịch được kiểm soát tới 10, bằng dung dịch NH_3 . Tiếp theo, cho ure (30% mol so với Ca^{2+}) vào hỗn hợp phản ứng và khuấy từ ở 80 °C trong 2 giờ. Cuối cùng, mẫu bột được thực hiện đốt cháy ở 900 °C trong môi trường không khí với thời gian 3 giờ.

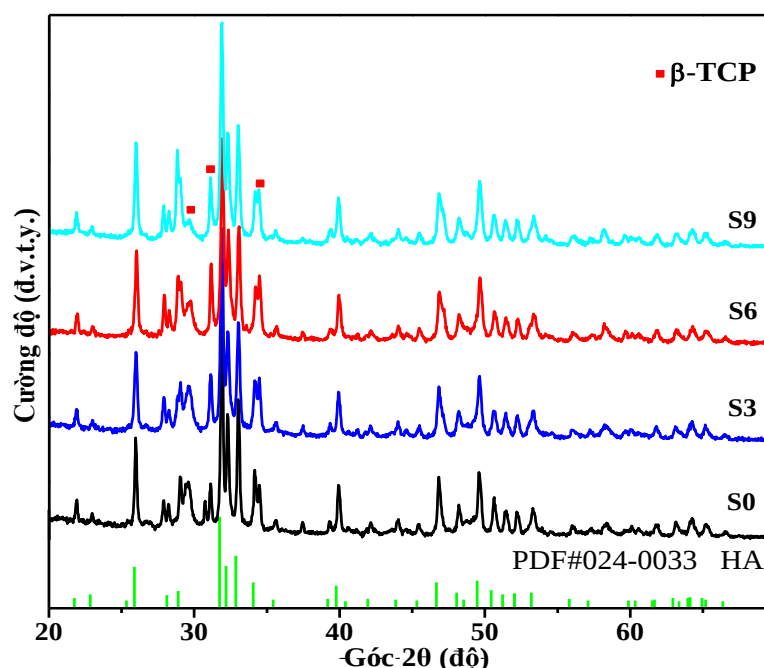
2.2. Các phương pháp phân tích

Cấu trúc tinh thể của vật liệu HA:Er³⁺, Yb³⁺ được xác định bằng cách đo nhiễu xạ tia X (XRD), máy D8-Advance (Bruker, K α Cu = 1,54060 Å). Hình thái bề mặt của vật liệu được xác định trên máy HITACHI S-4800. Trong khi đó, tính UC của vật liệu HA:Er³⁺, Yb³⁺ được tiến hành trên hệ NANOLOG (Horiba, USA) nguồn kích thích là laser 975 nm công suất 1W.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Tính chất cấu trúc của vật liệu

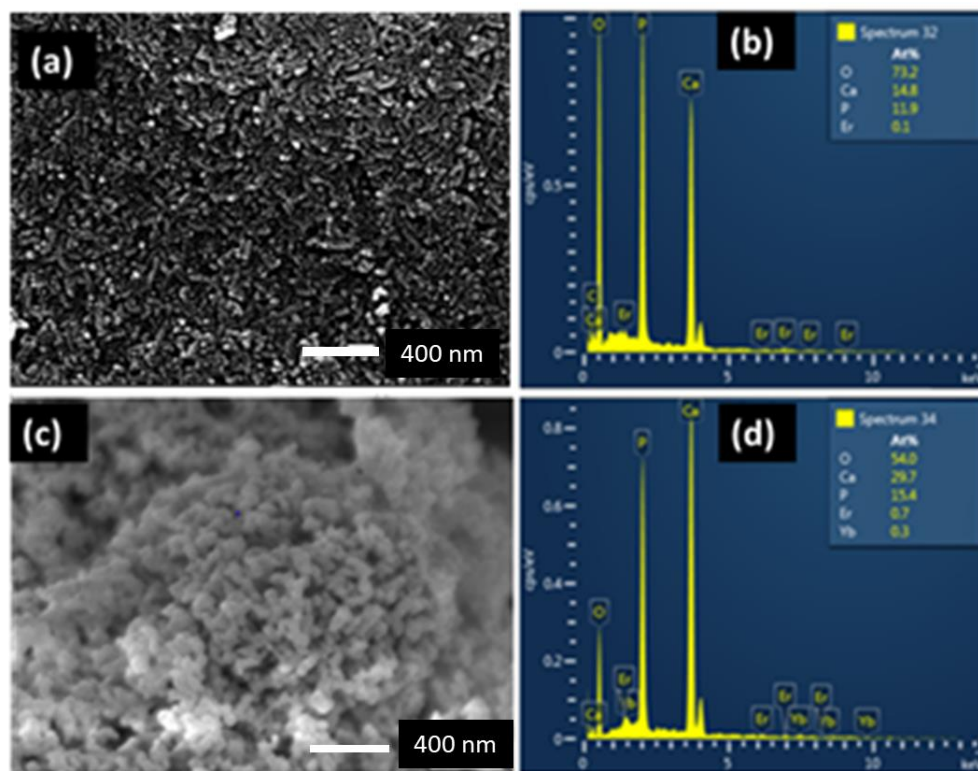
Giản đồ nhiễu xạ tia X từ các mẫu S0, S3, S6, và S9 chế tạo bằng phương pháp đốt cháy và ủ nhiệt ở 900 °C được thể hiện trên hình 1. Có thể thấy, các mẫu có đỉnh nhiễu xạ đều thuộc về hai pha: pha HA (PDF#024-0033) [2] có cấu trúc lục giác; và một lượng nhỏ pha beta-tricalcium phosphate (β -TCP) (00-009-0169) [1] với cấu trúc trực thoi. Hơn nữa, các đỉnh nhiễu xạ cho thấy cường độ cao, sắc nét, điều này chứng tỏ vật liệu thu được có độ kết tinh tốt. Đặc biệt, có thể thấy không xuất hiện các pha lạ, điều này chứng minh mẫu đã được tổng hợp thành công.



Hình 1. XRD của mẫu S0, S3, S6, và S9

3.2. Hình thái bề mặt và thành phần nguyên tố của vật liệu

Hình 2 (a, c) là ảnh SEM của mẫu S0, S6 tổng hợp bằng phương pháp đốt cháy, kết hợp ủ nhiệt ở 900 °C. Kết quả hình 2 (a) chỉ ra rằng, vật liệu thu được có dạng hình bầu dục, tương đối đồng đều kích thước khoảng 100 nm, có biên hạt rõ ràng. Hình 2 (c) ảnh SEM của mẫu S6 cho thấy, mẫu S6 có hình dạng các hạt có hình cầu, với kích thước trung bình cỡ 80–100 nm, và có thể quan sát thấy các hạt xếp chồng lên nhau. Trong khi đó, hình 2 (b) hiển thị thành phần nguyên tố hóa học của mẫu phosphor (S0). Sự hiện diện của các nguyên tố như Ca, O, P thuộc thành phần cấu tạo mạng nền, trong khi Er là nguyên tố pha tạp. Thành phần nguyên tố hóa học của mẫu đồng pha tạp Yb được thể hiện trong hình 2(d). Trong đó, các nguyên tố pha tạp là Er, Yb, bên cạnh các nguyên tố cấu tạo của mạng nền là Ca, O, P. Không quan sát thấy sự hiện diện của các nguyên tố tạp chất, khẳng định mẫu tổng hợp được có độ sạch tốt.



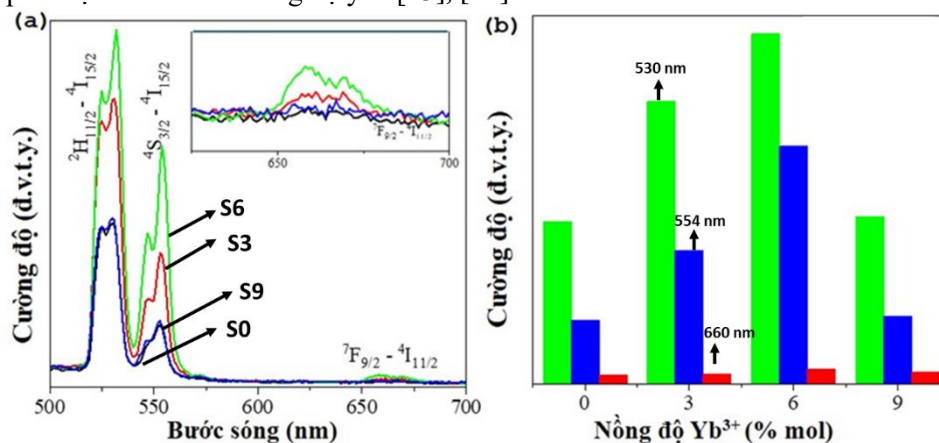
Hình 2. Ảnh SEM của mẫu (a) S0, (c) S6, và phổ EDS của các mẫu (b) S0, (d) S6

3.3. Tính chất phát quang của vật liệu

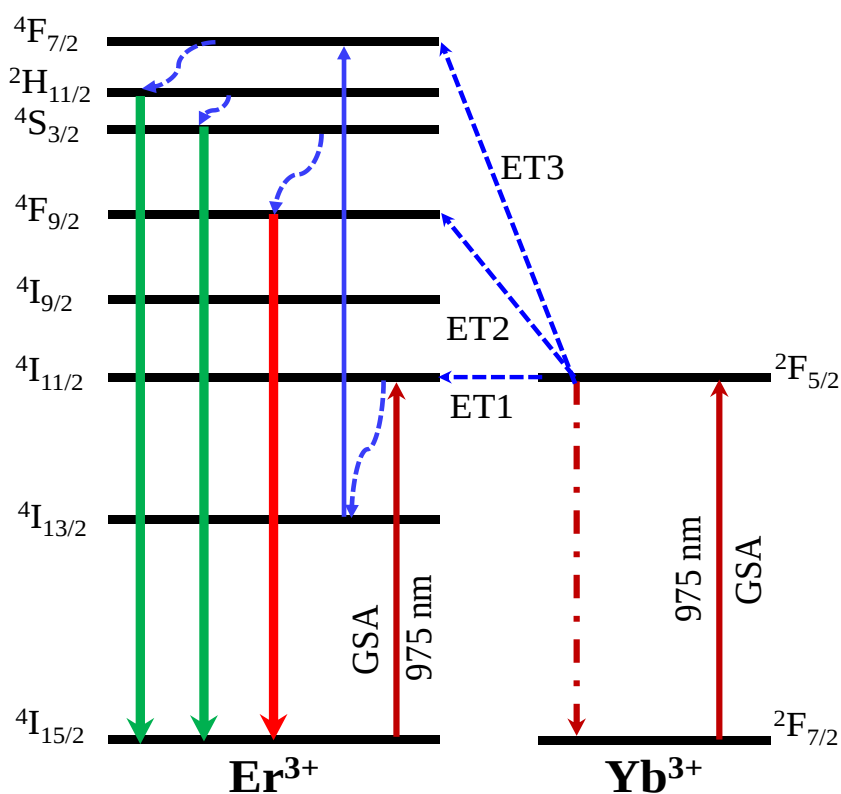
Hình 3 (a) là phổ phát quang chuyển đổi ngược của các mẫu với nồng độ pha tạp Yb^{3+} khác nhau, bước sóng kích thích 975 nm. Tất cả các mẫu đều cho phát xạ mạnh vùng màu xanh với đỉnh cực đại tại bước sóng 530 và 554 nm, tương ứng với chuyển mức $^2\text{H}_{11/2}/^4\text{S}_{3/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ và phát xạ yếu vùng màu đỏ ở 660 nm do chuyển mức $^4\text{F}_{9/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ của ion Er^{3+} . Tính chất phát xạ UC của các mẫu ảnh hưởng do nồng độ Yb^{3+} pha tạp (hình 3 (b)). Khi lượng Yb^{3+} tăng, cường độ phát quang màu xanh của mẫu tăng. Tiêu biểu, mẫu ở 6% mol Yb^{3+} cho cường độ huỳnh quang mạnh nhất, cao hơn đáng kể so với các mẫu khác, nguyên nhân là do sự truyền năng lượng từ Yb^{3+} sang Er^{3+} . Các kết quả tương tự cũng đã được báo cáo trong các nghiên cứu trước đây [2]. Khi nồng độ Yb^{3+} vượt quá giá trị tối ưu (6%), cường độ huỳnh quang của mẫu giảm, do hiệu ứng dập tắt huỳnh quang theo nồng độ. Cụ thể, khi nồng độ Yb^{3+} lớn hơn 6% mol, xảy ra quá trình truyền năng lượng giữa các cặp $\text{Er}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$ và quá trình hồi phục không phát xạ chiếm ưu thế, dẫn đến sự dập tắt huỳnh quang [15]. Kết quả cho thấy, vật liệu HA:Er, Yb cho phát xạ mạnh UC vùng màu xanh trên mạng nền tương thích sinh học HA, có tiềm năng ứng dụng trong lĩnh vực chụp ảnh huỳnh quang y sinh.

Phát xạ mạnh UC màu xanh của vật liệu HA:Er, Yb được làm sáng tỏ thông qua giản đồ năng lượng của cặp ion $\text{Er}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$, như thể hiện trên hình 4. Trong đó, ET (energy transfer) là quá trình truyền năng lượng, GSA (ground state absorption) hấp thụ ở trạng thái cơ bản. Đầu tiên, Yb^{3+} hấp thụ một photon từ nguồn laser, chuyển từ trạng thái cơ bản ($^2\text{F}_{7/2}$) lên trạng thái kích thích ($^2\text{F}_{5/2}$) thông qua quá trình GSA (hình 4). Tiếp theo, electron ở trạng thái $^2\text{F}_{5/2}$ truyền năng lượng cho Er^{3+} thông qua các quá trình ET1, ET2, và ET3. Trong đó chủ yếu là các quá trình ET3 và ET2 [22]. Quá trình truyền năng lượng ET2 giúp các ion kích thích của $^4\text{F}_{13/2}$ (Er^{3+}) có thể nâng lên $^4\text{F}_{9/2}$. Cụ thể quá trình truyền năng lượng ET2: $^4\text{I}_{13/2} (\text{Er}^{3+}) + ^2\text{F}_{5/2} (\text{Yb}^{3+}) \rightarrow ^2\text{F}_{7/2} (\text{Yb}^{3+}) + ^4\text{F}_{9/2} (\text{Er}^{3+})$. Sau đó chuyển đổi từ $^4\text{F}_{9/2}$ đến trạng thái cơ bản $^4\text{I}_{15/2}$ tạo ra phát xạ đỏ với bước sóng 665

nm. Trong trường hợp này (ET3) năng lượng từ Yb^{3+} sẽ được truyền đến mức $^4\text{F}_{7/2}$ của Er^{3+} , sau đó electron ở mức này hồi phục không phát xạ (nonradiative relaxation) xuống mức $^2\text{H}_{11/2}$ và $^4\text{S}_{3/2}$. Tiếp theo, các electron từ hai mức này chuyển về trạng thái cơ bản và tạo ra phát xạ mạnh vùng màu xanh (530/554 nm). Trong khi đó, do khoảng cách mức năng lượng lớn giữa hai mức $^4\text{S}_{3/2}$ và $^4\text{F}_{9/2}$ dẫn đến có rất ít electron hồi phục xuống mức này (mật độ electron ở mức $^4\text{F}_{9/2}$ thấp), kết quả là phát xạ màu đỏ có cường độ yếu [23], [24]



Hình 3. (a) phổ phát xạ UC của các mẫu S0, S3, S6, và S9 và (b) tỉ lệ cường độ phát xạ của các mẫu phụ thuộc vào nồng độ Yb^{3+}



Hình 4. Giản đồ các mức năng lượng của ion Yb^{3+} đến ion Er^{3+}

4. Kết luận

Vật liệu phát quang chuyển đổi ngược mạnh vùng màu xanh HA:Er, Yb được chế tạo thành công bằng phương pháp đốt cháy kết hợp xử lý ở nhiệt độ cao. Kết quả XRD khẳng định bột phosphors thu được bao gồm hai pha, trong đó pha HA chiếm thành phần chủ yếu. Kết quả từ giản đồ tia X và ảnh SEM cho thấy vật liệu thu được có độ kết tinh cao, kích thước cỡ 100 nm. Khi được kích ở nguồn 975 nm, bột phosphors cho phát xạ UC mạnh vùng màu xanh ở bước sóng 530/554 nm, tương ứng với mức chuyển đổi $^2H_{11/2}/^4S_{3/2} - ^4I_{15/2}$ và phát xạ yếu vùng màu đỏ 660 nm tương ứng với chuyển dời $^4F_{9/2} - ^4I_{15/2}$ của ion Er^{3+} trong mạng nền HA. Đặc biệt, mẫu đồng pha tạp Er-Yb cho thấy cường độ phát xạ UC tăng đáng kể, nguyên nhân là do sự truyền năng lượng từ mức $^2F_{5/2}$ của Yb^{3+} đến mức $^4F_{7/2}$ của Er^{3+} . Giản đồ các mức năng lượng của cặp ion $Er^{3+} - Yb^{3+}$ được xây dựng để giải thích cho các kết quả trên. Các kết quả chỉ ra rằng, việc sử dụng ion tăng nhạy Yb^{3+} là con đường hiệu quả để làm tăng hiệu suất phát quang UC của Er^{3+} . Kết quả này cho thấy vật liệu HA:Er, Yb phù hợp cho các ứng dụng trong quang điện tử và y sinh.

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.03.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/REFERENCES

- [1] T. T. D. Do, T. N. M. Vu, X. T. Nguyen, V. H. Pham, H. V. Pham, D. H. Nguyen, T. H. Bui, M. T. Le, and N. V. Hoang, "Dual-mode green emission and temperature sensing properties of rare-earth-element-doped biphasic calcium phosphate composite," *J. Alloy. Comp.*, vol. 871, p. 159483, 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.159483.
- [2] N. V. Hoang, M. T. Le, T. T. D. Do, H. V. Pham, D. H. Nguyen, T. H. Pham, and V. H. Hoang, "On enhancement and control of green emission of rare earth co-doped hydroxyapatite nanoparticles: synthesis and upconversion luminescence properties," *New J. Chem.*, vol. 45, no. 2, pp. 751-760, 2021, doi: 10.1039/d0nj04847j.
- [3] S. Liu, H. Ming, J. Cui, S. Liu, W. You, X. Ye, Y. Yang, H. Nie, and R. Wang, "Color-Tunable Upconversion Luminescence and Multiple Temperature Sensing and Optical Heating Properties of $Ba_3Y_4O_9:Er^{3+}/Yb^{3+}$ Phosphors," *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, no. 28, pp. 16289-16303, 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b04180.
- [4] N. V. Hoang, D. T. Phuong, V. H. Pham, D. H. Nguyen, X. T. Cao, and Q. M. Le, "Control of red upconversion emission in $Er^{3+}-Yb^{3+}-Fe^{3+}$ tri-doped biphasic calcium phosphate," *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 150, p. 110538, 2023, doi: 10.1016/j.inoche.2023.110538.
- [5] N. V. Hoang, T. C. Le, D. H. Nguyen, T. T. Le, and V. H. Pham, "Effect of Sr substituted on multifunction pure green emission of rare-earth-element doped HA/ β -TCP nanocomposite for optical thermometer," *Ceram. Int.*, July 2024, doi: 10.1016/j.ceramint.2024.07.119.
- [6] N. V. Hoang, N. H. Vu, H. V. Pham, V. H. Pham, T. H. Bui, D. H. Nguyen, and M. T. Le, "A novel upconversion emission material based on $Er^{3+} - Yb^{3+} - Mo^{6+}$ tridoped Hydroxyapatite/Tricalcium phosphate (HA/ β -TCP)," *J. Alloys Compd.*, vol. 827, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.154288.
- [7] N. V. Hoang, D. T. Phuong, D. T. K. Nguyen, T. H. Pham, and V. H. Pham, "Enhancing the luminescence of Eu^{3+}/Eu^{2+} ion-doped hydroxyapatite by fluoridation and thermal annealing," *Luminescence*, vol. 32, pp. 817-823, 2017, doi: 10.1002/bio.3257.
- [8] N. V. Hoang, T. H. Bui, T. K. Nguyen, D. T. Phuong, and H. V. Pham, "Controlling Blue and Red Light Emissions from Europium (Eu^{2+})/Manganese (Mn^{2+})-Codoped Beta-Tricalcium Phosphate [β - $Ca_3(PO_4)_2$ (TCP)] Phosphors," *J. Electron. Mater.*, vol. 47, pp. 2964-2969, 2018, doi: 10.1007/s11664-018-6114-z.
- [9] S. Gomes, A. Kaur, J. M. Grenèche, J. M. Nedelec, and G. Renaudin, "Atomic scale modeling of iron-doped biphasic calcium phosphate bioceramics," *Acta Biomater.*, vol. 50, pp. 78-88, 2017, doi: 10.1016/j.actbio.2016.12.011.
- [10] S. Basu and B. Basu, "Unravelling Doped Biphasic Calcium Phosphate: Synthesis to Application," *ACS Appl. Bio Mater.*, vol. 2, no. 12, pp. 5263-5297, 2019, doi: 10.1021/acsabm.9b00488.
- [11] Q. Xing, X. Zhang, D. Wu, Y. Han, M. N. Wickramaratne, H. Dai, and X. Wang, "Ultrasound-

- Assisted Synthesis and Characterization of Heparin-Coated Eu^{3+} Doped Hydroxyapatite Luminescent Nanoparticles,” *Colloids Interface Sci. Commun.*, vol. 29, pp. 17-25, 2019, doi: 10.1016/j.colcom.2019.01.001.
- [12] M. Gallo, B. L. G. Santoni, T. Douillard, F. Zhang, L. Gremillard, S. Dolder, W. Hofstetter, S. Meille, M. Bohner, and J. Chevalier, “Effect of grain orientation and magnesium doping on β -tricalcium phosphate resorption behavior,” *Acta Biomater.*, vol. 89, pp. 391-402, 2019, doi: 10.1016/j.actbio.2019.02.045.
- [13] V. H. Nguyen, T. H. Dinh, T. K. L. Nguyen, T. H. Bui, M. T. Nguyen, and N. V. Hoang, “Blue-excited red emission of $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$, Al^{3+} cubic phosphor: Influence of Al^{3+} ion doping and Judd-Ofelt theory,” *J. Lumin.*, vol. 263, p. 120047, 2023, doi: 10.1016/j.jlumin.2023.120047.
- [14] V. H. Nguyen, T. K. L. Nguyen, T. H. Dinh, T. H. Bui, M. T. Nguyen, H. V. Pham, D. H. Nguyen, T. A. Vu, and N. V. Hoang, “High-efficiency energy transfer in the strong orange-red-emitting phosphor $\text{CeO}_2:\text{Sm}^{3+}$, Eu^{3+} ,” *RSC Adv.*, vol. 13, no. 49, pp. 34510-34519, 2023, doi: 10.1039/d3ra07567b.
- [15] V. T. Cu, T. D. Nguyen, V. H. Nguyen, T. N. M. Vu, X. T. Nguyen, A. T. Pham, V. H. Pham, and N. V. Hoang, “Intense green upconversion emission of rare-earth-doped $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2/\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ powder: Effect of annealing temperature and temperature-sensor properties,” *Optik (Stuttg.)*, vol. 264, p. 169446, 2022, doi: 10.1016/j.ijleo.2022.169446.
- [16] B. Hou, M. Jia, P. Li, G. Liu, Z. Sun, and Z. Fu, “Multifunctional Optical Thermometry Based on the Rare-Earth-Ions-Doped Up-/Down-Conversion $\text{Ba}_2\text{TiGe}_2\text{O}_8:\text{Ln}$ ($\text{Ln}=\text{Eu}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$) Phosphors,” *Inorg. Chem.*, vol. 58, no. 12, pp. 7939-7946, 2019, doi: 10.1021/acs.inorgchem.9b00646.
- [17] G. Xiang, X. Liu, J. Zhang, Z. Liu, W. Liu, Y. Ma, S. Jiang, X. Tang, X. Zhou, L. Li, and Y. Jin, “Dual-Mode Optical Thermometry Based on the Fluorescence Intensity Ratio Excited by a 915 nm Wavelength in $\text{LuVO}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@\text{SiO}_2$ Nanoparticles,” *Inorg. Chem.*, vol. 58, no. 12, pp. 8245-8252, 2019, doi: 10.1021/acs.inorgchem.9b01229.
- [18] F. Paz-Buclatin, F. Rivera-López, O. González, I. R. Martín, L. L. Martín, and D. J. Jovanović, “ $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ nanocrystalline powder as fluorescence temperature sensor. Application to monitor the temperature of an electrical component,” *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 299, 2019, doi: 10.1016/j.sna.2019.111628.
- [19] T. Pang, W. Wan, D. Qian, and Z. Liu, “Calibration of optical temperature sensing of $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{MoO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ with intense green up-conversion luminescence,” *J. Alloys Compd.*, vol. 771, pp. 571-577, 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.08.309.
- [20] S. Sinha and K. Kumar, “Studies on up/down-conversion emission of Yb^{3+} sensitized Er^{3+} doped $\text{MLa}_2(\text{MoO}_4)_4$ ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}$ and Ca) phosphors for thermometry and optical heating,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 75, pp. 770-780, 2018, doi: 10.1016/j.optmat.2017.10.036.
- [21] M. Lin, L. Xie, Z. Wang, B. S. Richards, G. Gao, and J. Zhong, “Facile synthesis of mono-disperse sub-20 nm $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ upconversion nanoparticles: A new choice for nanothermometry,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 7, no. 10, pp. 2971-2977, 2019, doi: 10.1039/c8tc05669b.
- [22] A. Pandey, V. K. Rai, V. Kumar, V. Kumar, and H. C. Swart, “Upconversion based temperature sensing ability of $\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ codoped SrWO_4 : An optical heating phosphor,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 209, pp. 352-358, 2015, doi: 10.1016/j.snb.2014.11.126.
- [23] D. Y. Wang, P. C. Ma, J. C. Zhang, and Y. H. Wang, “Efficient Down- and Up-Conversion Luminescence in $\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ Co-doped $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9$ for Photovoltaics,” *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 1, no. 2, pp. 447-454, 2018, doi: 10.1021/acsaem.7b00093.
- [24] X. Li, P. Gao, J. Li, L. Guan, X. Li, F. Wang, D. Wang, Z. Li, and X. Li, “Enhancing upconversion emission and temperature sensing modulation of the $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ phosphor by adding alkali metal ions,” *Ceram. Int.*, vol. 46, no. 13, pp. 20664-20671, 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.04.116.