

## SYNTHESIS AND OPTICAL TEMPERATURE SENSING PROPERTIES OF ZrO<sub>2</sub>: Er-Yb-Mo MATERIAL

Nguyen Sy Vo<sup>1</sup>, Vu Tuan Anh<sup>1</sup>, Nguyen Van Hai<sup>1</sup>, Hoang Tuan Nam<sup>2</sup>, Le Tien Ha<sup>3</sup>, Hoang Nhu Van<sup>4,5\*</sup>

<sup>1</sup>Hanoi National University of Education, <sup>2</sup>Luong Son High school - Hoa Binh, <sup>3</sup>TNU – University of Sciences,

<sup>4</sup>Phenikaa University, <sup>5</sup>Phenikaa Research and Technology Institute (PRATI) - A&A Green Phoenix Group JSC

ARTICLE INFO	ABSTRACT
Received: 12/9/2021	ZrO <sub>2</sub> : 1Er-10Yb-xMo (x=0 and 3% mol) phosphors were successfully synthesized by hydrothermal method combined with heat treatment at 1000°C for 1 hour. Structure, morphology, and up-conversion luminescence properties of the phosphor were investigated in detail. The X-ray diffraction results show tetragonal phase of ZrO <sub>2</sub> . The phase transition from monoclinic to tetragonal of ZrO <sub>2</sub> was obtained due to the Mo <sup>6+</sup> doping into the host lattice. Field emission scanning electron microscopy shows the phosphor with an average particle size of about 200 nm and the particles show agglomeration when annealed of the phosphor at high temperature. Under the excitation wavelength of 975 nm, the ZrO <sub>2</sub> : Er-Yb-Mo phosphor exhibit typical band of Er <sup>3+</sup> ion: intense green emission band (520/560 nm) and weak red emission band (680 nm), corresponding to the transitions <sup>2</sup> H <sub>11/2</sub> / <sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> – <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> and <sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> – <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> of Er <sup>3+</sup> ions, respectively. Especially, the green emission intensity (520 nm) of the sample doped with Mo <sup>6+</sup> was 9 times higher than that of the sample without Mo <sup>6+</sup> . Furthermore, the synthesis material shows high temperature sensitivity (1.23% K <sup>-1</sup> ) at 303 K, and excellent thermal stability. The results show that the ZrO <sub>2</sub> : Er-Yb-Mo material suitable for potential applications in optical temperature sensors.
Revised: 08/11/2021	
Published: 08/11/2021	

### KEYWORDS

Optical temperature sensing  
Hydrothermal method  
Up-conversion emission  
Thermosensor  
ZrO<sub>2</sub>

## TỔNG HỢP VÀ TÍNH CHẤT CẢM BIẾN NHIỆT ĐỘ QUANG HỌC CỦA VẬT LIỆU ZrO<sub>2</sub>: Er-Yb-Mo

Nguyễn Sỹ Võ<sup>1</sup>, Vũ Tuấn Anh<sup>1</sup>, Nguyễn Văn Hải<sup>1</sup>, Hoàng Tuấn Nam<sup>2</sup>, Lê Tiến Hà<sup>3</sup>, Hoàng Như Vân<sup>4,5\*</sup>

<sup>1</sup>Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, <sup>2</sup>Trường Trung học Phổ thông Lương Sơn - Hòa Bình,

<sup>3</sup>Trường Đại học Khoa học – ĐH Thái Nguyên, <sup>4</sup>Trường Đại học Phenikaa,

<sup>5</sup>Viện Nghiên cứu và Công nghệ Phenikaa - A&A Green Phoenix Group

THÔNG TIN BÀI BÁO	TÓM TẮT
Ngày nhận bài: 12/9/2021	Vật liệu ZrO <sub>2</sub> : 1Er-10Yb-xMo (x= 0 và 3% mol) được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt kết hợp với xử lý nhiệt ở 1000 °C trong 1 giờ. Cấu trúc, hình thái bề mặt và tính chất phát quang chuyển đổi ngược của vật liệu được nghiên cứu chi tiết. Kết quả gián đồ tia X cho thấy, vật liệu ZrO <sub>2</sub> : Er-Yb-Mo tồn tại ở pha tetragonal, sự pha tạp Mo <sup>6+</sup> vào mạng nền ZrO <sub>2</sub> đã gây ra sự chuyển pha từ monoclinic sang tetragonal. Ảnh hiển vi điện tử quét phát xạ trường cho thấy vật liệu có kích thước hạt trung bình cỡ 200 nm và các hạt cho thấy sự kết tụ với nhau, đây là kết quả của việc xử lý mẫu ở nhiệt độ cao. Khi được kích thích bởi bước sóng 975 nm, vật liệu ZrO <sub>2</sub> : Er-Yb-Mo cho phát xạ chuyển đổi ngược tại 2 vùng: vùng màu xanh da trời (520/560 nm) có cường độ mạnh và vùng màu đỏ (680 nm) có cường độ yếu, tương ứng với các chuyển mức <sup>2</sup> H <sub>11/2</sub> , <sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> – <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> và <sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> – <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> của ion Er <sup>3+</sup> . Điều đặc biệt, khi pha tạp Mo <sup>6+</sup> vào vật liệu ZrO <sub>2</sub> : Er-Yb làm tăng cường phát xạ màu xanh lên 9 lần cũng như điều khiển vùng phát xạ của vật liệu. Hơn nữa, vật liệu cho thấy độ nhạy nhiệt độ cao (1,23% K <sup>-1</sup> ) ở 303 K, và độ bền nhiệt tuyệt vời. Các kết quả cho thấy, vật liệu ZrO <sub>2</sub> : Er-Yb-Mo có tiềm năng ứng dụng chế tạo cảm biến nhiệt độ quang học.
Ngày hoàn thiện: 08/11/2021	
Ngày đăng: 08/11/2021	

### TỪ KHÓA

Cảm biến nhiệt độ quang học  
Phương pháp thủy nhiệt  
Phát quang chuyển đổi ngược  
Cảm biến nhiệt độ  
ZrO<sub>2</sub>

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.5000>

\* Corresponding author. Email: van.hoangnhu@phenikaa-uni.edu.vn

## 1. Giới thiệu

Vật liệu phát quang chuyển đổi ngược (up-conversion, UC) là loại vật liệu có thể chuyển đổi từ ánh sáng có năng lượng thấp (bước sóng dài) thành ánh sáng có năng lượng cao (bước sóng ngắn) thông qua quá trình hấp thụ hai hoặc nhiều photon [1]-[3]. Vật liệu UC đã được sử dụng rộng rãi trong các lĩnh vực hiển thị, dẫn thuốc, chụp ảnh huỳnh quang y - sinh, xúc tác, cảm biến, do chúng có các đặc tính lý hóa, quang học và y sinh nổi bật [2], [4]-[6]. Đặc biệt, đối với cảm biến nhiệt độ không tiếp xúc, vật liệu UC pha tạp ion đất hiếm (RE) ngày càng được nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi do độ nhạy nhiệt độ cao, dải hoạt động nhiệt độ rộng [4], [7]. Các thông số trong cảm biến nhiệt độ quang học được xác định thông qua quan sát sự thay đổi cường độ phát quang của hai mức năng lượng gần nhau (có khoảng cách mức năng lượng từ 200 – 2000  $\text{cm}^{-1}$  [8]) từ tâm phát quang của vật liệu [8]. Trong đó, tỉ lệ cường độ huỳnh quang (Fluorescence intensity ratio, FIR) là phương pháp được sử dụng phổ biến, để xác định độ nhạy nhiệt độ của vật liệu. Đối với  $\text{Er}^{3+}$  hai mức  ${}^2\text{H}_{11/2}$  và  ${}^4\text{S}_{3/2}$  có sự chênh lệch mức năng lượng cỡ 780  $\text{cm}^{-1}$  [9], do đó mức  ${}^2\text{H}_{11/2}$  có thể được tạo thành từ mức  ${}^4\text{S}_{3/2}$  bằng quá trình kích thích nhiệt. Do vậy,  $\text{Er}^{3+}$  là nguyên tố đất hiếm phổ biến nhất được sử dụng làm tâm phát quang để nghiên cứu tính chất cảm biến nhiệt độ quang học trên nhiều mạng nền khác nhau [9], [10]. Các nghiên cứu trước đây đã chỉ ra rằng, mạng nền ảnh hưởng rất lớn đến hiệu suất phát quang và độ nhạy nhiệt độ của  $\text{Er}^{3+}$  [11]-[13]. Vì vậy, việc lựa chọn mạng nền trong vật liệu huỳnh quang là rất quan trọng, quyết định đến tính chất phát xạ và ứng dụng của vật liệu [13], [14].

Zirconium oxide ( $\text{ZrO}_2$ ) là mạng nền đã được nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực [15], [16], do chỉ số khúc xạ cao, hằng số điện môi cao, độ cứng cực cao, độ dẫn nhiệt thấp, hệ số giãn nở nhiệt tương đối thấp và tính trơ hóa học [17], [18].  $\text{ZrO}_2$  có năng lượng phonon thấp (470  $\text{cm}^{-1}$ ) dẫn đến làm tăng xác suất chuyển dời phát xạ của ion đất hiếm, tăng cường độ huỳnh quang của vật liệu. Do đó,  $\text{ZrO}_2$  là mạng nền phù hợp đã được sử dụng rộng rãi trong vật liệu phát quang [19], [20].  $\text{ZrO}_2$  tồn tại chủ yếu là pha đơn tà, tứ giác và lập phương [17]. Trong đó, thành phần pha, hình dạng của tinh thể ảnh hưởng rất mạnh đến tính chất của vật liệu trên nền  $\text{ZrO}_2$  [17], [21].  $\text{ZrO}_2$  đơn tà cho thấy tính xúc tác tuyệt vời, trong khi  $\text{ZrO}_2$  tứ giác và lập phương cho thấy thích hợp với các ứng dụng như vật liệu nha khoa, lớp phủ quang học [17], [22], [23]. Do vậy, sự kết hợp các tâm phát quang Er-Yb-Mo trên nền  $\text{ZrO}_2$  tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt hứa hẹn những tính chất phát quang mới. Tuy nhiên, theo hiểu biết của chúng tôi, nghiên cứu tổng hợp và tính chất cảm biến nhiệt độ quang học trên cơ sở vật liệu  $\text{ZrO}_2$ : Er-Yb-Mo còn rất hạn chế và chưa được hiểu biết đầy đủ.

Do vậy, nghiên cứu này tập trung tổng hợp, nghiên cứu tính chất cảm biến nhiệt độ quang học của vật liệu  $\text{ZrO}_2$ : Er-Yb-Mo được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt và xử lý nhiệt ở 1000°C trong thời gian 1 giờ. Ảnh hưởng của sự pha tạp  $\text{Mo}^{6+}$  đến cấu trúc, hình thái và tính chất phát quang chuyển đổi ngược của vật liệu  $\text{ZrO}_2$ : Er-Yb-Mo cũng được thảo luận chi tiết.

## 2. Quy trình tổng hợp

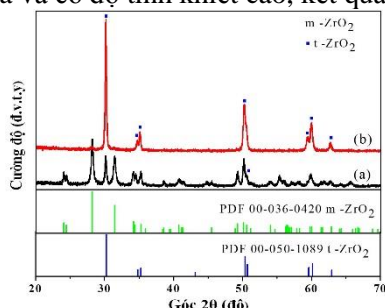
Vật liệu  $\text{ZrO}_2$ :  $1\text{Er}-10\text{Yb}-x\text{Mo}$  ( $x=0$  và 3% mol) được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt, kết hợp với xử lý nhiệt độ cao.  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (99,9%),  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (99,9%),  $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (99,9%),  $(\text{NH}_4)_7\text{Mo}_6\text{O}_{24}$  (99,9%), dung dịch  $\text{NH}_3$  (99,9%) có độ sạch cao, được sử dụng làm hóa chất đầu vào. Ban đầu 100 ml dung dịch  $\text{Zr}^{4+}$  0.5M được điều chế bằng cách hòa tan  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  vào nước. Sau đó, 50 ml hỗn hợp các ion pha tạp có nồng độ tương ứng (1%  $\text{Er}^{3+}$ , 10%  $\text{Yb}^{3+}$ , 3%  $\text{Mo}^{6+}$ ) được điều chế bằng cách hòa tan các muối tương ứng vào nước. Tiếp theo, hỗn hợp ion pha tạp ( $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ) được nhỏ từ từ từng giọt vào dung dịch chứa  $\text{Zr}^{4+}$ , sau đó khuấy từ 60 phút. pH dung dịch được nâng lên pH10 bằng cách sử dụng dung dịch  $\text{NH}_3$ , sau đó cho vào bình teflon và thủy nhiệt ở 200°C trong 12 giờ. Tiếp theo, kết tủa được lọc 3 lần với nước cất và sau đó xử lý nhiệt ở 1000°C trong 1 giờ.

Cấu trúc tinh thể của vật liệu  $ZrO_2: Er-Yb-Mo$  được xác định bằng giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị Bruker D8 Advance. Hình thái của vật liệu  $ZrO_2: Er-Yb-Mo$  được nghiên cứu bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường FE-SEM (JEOL, JEM 1010, JEOL Techniques, Tokyo, Nhật Bản). Tính chất phát quang của  $Mo$  pha tạp  $ZrO_2: Er, Yb$  được xác định bằng cách sử dụng máy quang phổ NANO LOG (Horiba, Hoa Kỳ) với nguồn kích thích là diode laser (975 nm), kết hợp với bộ điều khiển nhiệt độ.

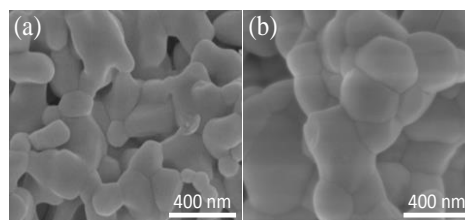
### 3. Kết quả và thảo luận

#### 3.1. Phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của vật liệu

Hình 1 cho thấy kết quả giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu (a),  $ZrO_2: Er-Yb$  và (b)  $ZrO_2: Er-Yb-Mo$  tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt và xử lý nhiệt ở  $1000^\circ C$  trong thời gian 1 giờ. Có thể thấy rằng, so sánh với thể chuẩn của pha monoclinic –  $ZrO_2$  (PDF # 00-036-0420), tetragonal –  $ZrO_2$  (PDF # 00-050-1089), các đỉnh nhiễu xạ của 2 mẫu trùng khớp với thể chuẩn, ngoài ra không thấy xuất hiện đỉnh nhiễu xạ lạ. Với mẫu không pha tạp  $Mo^{6+}$ , vật liệu tồn tại hai pha, với pha chính là monoclinic ( $ZrO_2$ ) và một phần nhỏ pha tetragonal ( $ZrO_2$ ). Trong đó, các đỉnh nhiễu xạ cho thấy cường độ thấp và bán độ rộng của đỉnh nhiễu xạ lớn, chứng tỏ độ kết tinh thấp của vật liệu tạo thành. Kết quả này có thể dẫn đến cường độ phát xạ của vật liệu thấp, hiện tượng tương tự cũng được quan sát trong các công trình trước đây [24], [25]. Với mẫu pha tạp  $Mo^{6+}$ , vật liệu thu được là đơn pha tetragonal- $ZrO_2$  với cường độ đỉnh nhiễu xạ cao, sắc nét và bán độ rộng của đỉnh nhiễu xạ nhỏ. Kết quả này chỉ ra rằng, vật liệu có độ kết tinh cao và chúng tôi đã tổng hợp vật liệu  $ZrO_2: Er-Yb-Mo$  thành công bằng phương pháp thủy nhiệt. Sự kết tinh cao của vật liệu có thể tăng cường cường độ phát xạ của tâm phát quang trong vật liệu [26]. Hơn nữa, so sánh với thể chuẩn, chúng tôi không quan sát thấy đỉnh nhiễu xạ của pha lạ, điều đó chứng tỏ mẫu thu được có độ tinh khiết cao, cũng như vật liệu đã được tổng hợp thành công. Như vậy, pha tạp  $Mo^{6+}$  vào mạng nền  $ZrO_2: Er-Yb$  ảnh hưởng đến sự chuyển pha của vật liệu, vật liệu thu được là đơn pha và có độ tinh khiết cao, kết quả này có thể làm tăng cường độ phát xạ của vật liệu.



**Hình 1.** Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu (a),  $ZrO_2: Er-Yb$  và (b),  $ZrO_2: Er-Yb-Mo$



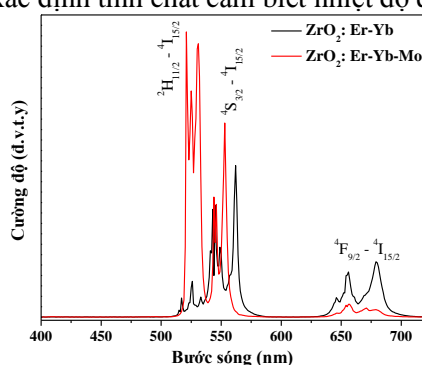
**Hình 2.** Ảnh quét phát xạ trường (SEM) của các mẫu (a),  $ZrO_2: Er-Yb$  và (b),  $ZrO_2: Er-Yb-Mo$

#### 3.2. Ảnh hiển vi điện tử quét phát xạ trường (SEM) của vật liệu

Hình 2 cho thấy ảnh hiển vi điện tử quét phát xạ trường của mẫu không pha tạp và mẫu pha tạp  $Mo$  của vật liệu  $ZrO_2: Er-Yb$ . Kết quả hình 2 cho thấy có sự khác nhau giữa hai mẫu không pha tạp và pha tạp  $Mo$ . Với mẫu không pha tạp  $Mo$  cho thấy, cấu trúc hạt với kích thước trung bình cỡ 100 nm và dải phân bố kích thước rộng. Ngược lại, với mẫu pha tạp  $Mo$ , cấu trúc dạng hạt được quan sát rõ hơn, với kích thước trung bình cỡ 200 nm và dải phân bố kích thước hẹp hơn. Kết quả ảnh SEM khá tương đồng với kết quả từ phổ XRD, khi mẫu không pha tạp cho thấy bán độ rộng của đỉnh nhiễu xạ lớn đồng nghĩa với kích thước hạt nhỏ. Ngược lại, mẫu pha tạp  $Mo$  cho thấy bán độ rộng của đỉnh nhiễu xạ nhỏ, dẫn đến kích thước hạt lớn hơn. Sự khác nhau về hình thái bề mặt, kích thước của vật liệu chứng tỏ sự hiện diện của  $Mo^{6+}$  trong mạng nền  $ZrO_2: Er-Yb$ , điều này có thể ảnh hưởng đến tính chất phát quang của vật liệu [17], [26].

### 3.3. Phổ phát xạ chuyển đổi ngược của vật liệu $ZrO_2: 1Er-10Yb-xMo$ ( $x = 0$ và 3% mol)

Phổ phát xạ chuyển đổi ngược của vật liệu  $ZrO_2: Er-Yb$  và  $ZrO_2: Er-Yb-Mo$  tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt, sau đó xử lý nhiệt ở  $1000^\circ C$  trong 1 giờ được hiển thị trên hình 3. Khi được kích thích bởi bước sóng 975 nm từ nguồn laser, tất cả các mẫu đều hiển thị 2 vùng phát xạ đặc trưng của  $Er^{3+}$ : i) vùng màu xanh lá cây có cường độ phát xạ mạnh, với đỉnh tại 520 và 560 nm, tương ứng với chuyển dời  ${}^2H_{11/2}, {}^4S_{3/2} - {}^4I_{15/2}$ ; ii) vùng phát xạ màu đỏ có cường độ yếu, với đỉnh tại 680 nm, tương ứng với chuyển dời  ${}^4F_{9/2} - {}^4I_{15/2}$  của ion  $Er^{3+}$ . Đặc biệt, mẫu pha tạp  $Mo^{6+}$  cho thấy cường độ phát xạ tại vùng màu xanh (520 nm) lớn hơn 9 lần và cường độ phát xạ vùng màu đỏ (680 nm) giảm 8 lần, so với mẫu không pha tạp. Điều đó cho thấy, sự hiện diện của  $Mo^{6+}$  trong mạng nền  $ZrO_2: Er-Yb$  có thể điều khiển và tăng cường độ phát xạ chuyển đổi ngược của vật liệu. Nguồn gốc của hiện tượng này được giải thích là do quá trình truyền năng lượng từ mức  ${}^2F_{7/2}, {}^3T_2$  của cặp  $Yb^{3+} - MoO_4^{2-}$  đến mức  ${}^4F_{7/2}$  của ion  $Er^{3+}$  [27]. Điều này dẫn đến kết quả là quá trình hồi phục không phát xạ ở trạng thái năng lượng thấp của  $Er^{3+}$  bị hạn chế, do đó phát xạ màu xanh chiếm ưu thế [28]. Bên cạnh đó, theo chúng tôi, sự đổi từ pha monoclinic (m- $ZrO_2$ ) sang pha tetragonal (t- $ZrO_2$ ), kết quả phổ XRD trên hình 1, cũng là một phần nguyên nhân trong việc điều khiển vùng phát xạ của vật liệu. Hiện tượng này cũng được quan sát bởi Avram và cộng sự [29]. Mẫu  $ZrO_2: Er-Yb-Mo$  cho phát xạ chuyển đổi ngược mạnh, được lựa chọn để tiến hành các phân tích tiếp theo nhằm xác định tính chất cảm biến nhiệt độ quang học của vật liệu.



Hình 3. Phổ phát xạ chuyển đổi ngược của vật liệu  $ZrO_2: Er-Yb$  và  $ZrO_2: Er-Yb-Mo$

### 3.4. Tính chất cảm biến nhiệt độ quang học của vật liệu $ZrO_2: Er-Yb-Mo$

Phổ phát xạ chuyển đổi ngược của vật liệu  $ZrO_2: 1Er-10Yb-3Mo$ , bước sóng kích thích 975 nm, đo ở các nhiệt độ khác nhau từ 303 K đến 528 K được hiển thị trên hình 4a. Có thể thấy rằng, cường độ phát xạ cả hai chuyển mức  ${}^2H_{11/2} - {}^4I_{15/2}$  (520 nm) và  ${}^4S_{3/2} - {}^4I_{15/2}$  (560 nm) của vùng màu xanh giảm dần với sự tăng lên của nhiệt độ. Tuy nhiên, cường độ phát xạ của chuyển mức  ${}^4S_{3/2} - {}^4I_{15/2}$  giảm với tốc độ nhanh hơn so với cường độ phát xạ của chuyển mức  ${}^2H_{11/2} - {}^4I_{15/2}$  của ion  $Er^{3+}$ . Điều này được quan sát rõ trên hình 4b, khi so sánh cường độ phát xạ chuyển đổi ngược của vật liệu  $ZrO_2: 1Er-10Yb-3Mo$  ở ba nhiệt độ 303 K, 408 K và 528 K. Khoảng cách mức năng lượng giữa mức  ${}^2H_{11/2}$  và  ${}^4S_{3/2}$  cỡ  $780\text{ cm}^{-1}$  [9], nó có thể thu được từ phổ phát xạ chuyển đổi ngược màu xanh. Vì thế, thông qua kích thích nhiệt, mức  ${}^2H_{11/2}$  có thể được tạo thành từ mức  ${}^4S_{3/2}$  và sự cân bằng nhiệt được tạo thành từ hai mức này [30]. Điều này dẫn đến sự thay đổi cường độ của các chuyển mức  ${}^2H_{11/2} - {}^4I_{15/2}$  và  ${}^4S_{3/2} - {}^4I_{15/2}$  ở nhiệt độ cao. Tỷ lệ cường độ huỳnh quang (fluorescence intensity ratio, FIR) giữa chuyển mức  ${}^2H_{11/2} - {}^4I_{15/2}$  và  ${}^4S_{3/2} - {}^4I_{15/2}$  theo nhiệt độ (303 – 528 K) được tính toán để xác định các tính chất cảm biến nhiệt độ quang học của vật liệu. Tỷ lệ FIR có thể được tính theo công thức như sau [31]:

$$FIR = I_H / I_S = A \cdot \exp(-\Delta E / kT) \quad (1)$$

Trong đó,  $I_H$ ,  $I_S$  tương ứng với cường độ của các chuyển dời phát xạ  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  và  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  của ion  $Er^{3+}$ .  $A$  là hệ số trước hàm mũ, phụ thuộc vào mạng nền.  $\Delta E$  là khoảng cách

mức năng lượng giữa hai mức  ${}^2H_{11/2}$  và  ${}^4S_{3/2}$ .  $k$  là hằng số Boltzmann ( $0.6950348 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ ).  $T$  là nhiệt độ tuyệt đối.

Lấy logarit hai vế của phương trình (1) ta được:

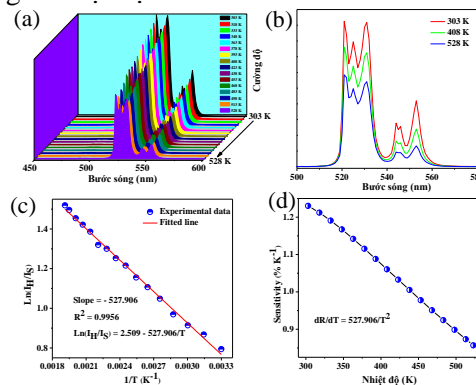
$$\ln FIR = \ln A - \Delta E / kT \quad (2)$$

Bởi sử dụng hàm fit phù hợp về mối quan hệ tuyến tính giữa  $\ln FIR$  và  $1/T$  của phương trình (2), ta có thể tính được giá trị  $\Delta E = 367 \text{ cm}^{-1}$  và  $A = 12,2$ , kết quả fit được trình bày trên hình 4c.

Sử dụng các giá trị vừa tìm được ở phương trình (2), ta có thể tính độ nhạy nhiệt độ tuyệt đối (absolute sensitivity,  $S_a$ ). Đây là thông số quan trọng đánh giá tính chất nhạy nhiệt độ của vật liệu, có thể được tính theo phương trình (3) [32]:

$$Sensitivity = dFIR / dT = FIR.(\Delta E / kT^2) \quad (3)$$

Kết quả tính toán độ nhạy nhiệt độ (theo phương trình số 3) của vật liệu  $ZrO_2: 1Er-10Yb-3Mo$  được hiển thị trên hình 4d. Có thể thấy rõ ràng, giá trị lớn nhất của độ nhạy tuyệt đối là  $1,23\% \text{ K}^{-1}$  đạt được ở  $303 \text{ K}$ . Độ nhạy nhiệt độ quang học của vật liệu  $ZrO_2: Er-Yb-Mo$  cao hơn so với các vật liệu như  $Er^{3+}$  doped fluorotellurite glass [31],  $Y_2O_3: Er$  [8],  $CaMoO_4: Er/Yb$  [33],  $Gd_2O_3: Er/Yb$  [34]. Điều đó chứng tỏ vật liệu  $ZrO_2: Er-Yb-Mo$  có tiềm năng ứng dụng trong lĩnh vực cảm biến nhiệt độ. Bên cạnh đó, cường độ phát xạ của mẫu đo ở  $528 \text{ K}$  bằng 70% so với cường độ của mẫu đo ở nhiệt độ phòng ( $303 \text{ K}$ ), chứng tỏ tính chất ổn định nhiệt tuyệt vời của vật liệu. Tính chất này cho thấy, vật liệu  $ZrO_2: 1Er-10Yb-3Mo$  có thể được sử dụng để chế tạo cảm biến nhiệt độ quang học hoạt động ở nhiệt độ cao.



**Hình 4.** a) Phổ phát xạ chuyển đổi ngược của vật liệu  $ZrO_2: Er-Yb-Mo$  từ  $303 \text{ K}$  đến  $523 \text{ K}$ , b) So sánh phổ phát xạ của mẫu  $ZrO_2: Er-Yb-Mo$  ở các nhiệt độ  $303, 403$  và  $523 \text{ K}$ , c)  $\ln(I_H/I_S)$  là hàm của  $1/T$ , d) Độ nhạy cảm biến là hàm của nhiệt độ ( $303 - 523 \text{ K}$ ).

Kết quả cũng cho thấy, vật liệu  $ZrO_2: 1Er-10Yb-3Mo$  có thể hoạt động trong dải nhiệt độ rộng ( $303 - 528 \text{ K}$ ) với độ nhạy cao ( $1,23\% \text{ K}^{-1}$ ); do vậy, vật liệu này có triển vọng cho các ứng dụng cảm biến nhiệt độ.

#### 4. Kết luận

Vật liệu phát quang chuyển đổi ngược trên cơ sở  $ZrO_2: Er-Yb-Mo$  đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt. Sự hiện diện của ion  $Mo^{6+}$  trong vật liệu  $ZrO_2: Er-Yb-Mo$  đã ảnh hưởng đến cấu trúc, hình thái và tính chất phát quang chuyển đổi ngược của vật liệu, điều này được xác nhận qua phép phân tích giản đồ XRD, ảnh SEM và phổ phát xạ UC. Sự hiện diện của  $Mo^{6+}$  trong mạng nền  $ZrO_2: Er-Yb$  ảnh hưởng mạnh đến quá trình chuyển pha từ monoclinic sang tetragonal ( $ZrO_2$ ), dẫn đến thu được vật liệu đơn pha ( $t-ZrO_2$ ). Đặc biệt, mẫu  $ZrO_2: Er-Yb-Mo$  có cường độ phát xạ màu xanh ( $520 \text{ nm}$ ) lớn hơn 9 lần và cường độ phát xạ vùng màu đỏ ( $680 \text{ nm}$ ) giảm 8 lần so với mẫu  $ZrO_2: Er-Yb$ . Điều này là do quá trình truyền năng lượng từ mức  ${}^2F_{7/2}, {}^3T_2$  của cặp  $Yb^{3+} - MoO_4^{2-}$  đến mức  ${}^4F_{7/2}$  của ion  $Er^{3+}$  trong mạng nền  $ZrO_2$ . Hơn nữa, vật liệu  $ZrO_2: Er-Yb-Mo$  cho thấy độ nhạy nhiệt độ cao ( $1,23\% \text{ K}^{-1}$ ) ở  $303 \text{ K}$  và độ bền nhiệt tuyệt vời (cường độ đạt

70% ở 528 K). Các kết quả đã chỉ ra rằng, vật liệu phát quang chuyển đổi ngược  $ZrO_2$ : Er-Yb-Mo có thể được sử dụng trong chế tạo cảm biến quang nhiệt và trong pin mặt trời.

### Lời cảm ơn

Công trình này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia Việt Nam (NAFOSTED) theo mã số 103.03-2019.27

### TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] K. Trejgis, A. Bednarkiewicz, and L. Marciniak, "Engineering excited state absorption based nanothermometry for temperature sensing and imaging," *Nanoscale*, vol. 12, pp. 4667-4675, 2020, doi: 10.1039/c9nr09740f.
- [2] X. Li, L. Guan, Y. Li, H. Sun, Q. Zhang, and X. Hao, "Optical control of  $Er^{3+}$ -doped  $M_{0.5}Bi_{2.5}Nb_2O_9$  ( $M = Li, Na, K$ ) materials for thermal stability and temperature sensing using photochromic reactions," *J. Mater. Chem. C*, vol. 8, pp. 15685-15696, 2020, doi: 10.1039/d0tc03894f.
- [3] D. Stefańska, B. Bondzior, T. H. Q. Vu, N. Miniajluk-Gaweł, and P. J. Dereń, "The influence of morphology and  $Eu^{3+}$  concentration on luminescence and temperature sensing behavior of  $Ba_2MgWO_6$  double perovskite as a potential optical thermometer," *J. Alloys Compd.*, vol. 842, pp. 3-12, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.155742.
- [4] J. Zhang, J. Chen, and Y. Zhang, "Temperature-sensing luminescent materials  $La_{9.67}Si_6O_{26.5}:Yb^{3+}-Er^{3+}/Ho^{3+}$  based on pump-power-dependent upconversion luminescence," *Inorg. Chem. Front.*, vol. 7 pp. 4892-4901, 2020, doi: 10.1039/d0qi01058h.
- [5] P. Liu, J. Liu, Y. Zhang, Z. Xia, and Y. Xu, "Morphology controlled synthesis of  $Ba_4Bi_3F_{17}:Er^{3+}, Yb^{3+}$  and the dual-functional temperature sensing and optical heating applications," *J. Alloys Compd.*, vol. 844, 2020, Art. no. 156116, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.156116.
- [6] X. Chai, J. Li, X. Wang, Y. Li, and X. Yao, "Upconversion luminescence and temperature-sensing properties of  $Ho^{3+}/Yb^{3+}$ -codoped  $ZnWO_4$  phosphors based on fluorescence intensity ratios," *RSC Adv.*, vol. 7, pp. 40046-40052, 2017, doi: 10.1039/c7ra05846b.
- [7] X. Cheng, X. Dong, K. Peng, H. Zhang, Y. Su, and L. Jiang, "Upconversion Luminescence and Optical Temperature-Sensing Properties of  $LaNbO_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$  Phosphors," *J. Electron. Mater.*, vol. 49, pp. 518-523, 2020, doi: 10.1007/s11664-019-07776-5.
- [8] J. Liu, W. Huang, Z. Xia, and Y. Xu, "Facile synthesis of accordion-like  $Y_2O_3:Er^{3+}$  nanothermometers for ratiometric temperature sensing applications," *J. Lumin.*, vol. 223, 2020, Art. no. 117207, doi: 10.1016/j.jlumin.2020.117207.
- [9] D. T. T. Dung, H. N. Van, V. T. N. Minh, N. X. Truong, P. V. Huan, B. T. Hoan, P. H. Vuong, L. M. Tu, and N. D. Hung, "Dual-mode green emission and temperature sensing properties of rare-earth-element-doped biphasic calcium phosphate composites," *J. Alloys Compd.*, vol. 871, 2021, Art. no. 159483, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.159483.
- [10] K. Li, D. Zhu, and H. Lian, "Up-conversion luminescence and optical temperature sensing properties in novel  $KBaY(MoO_4)_3:Yb^{3+}, Er^{3+}$  materials for temperature sensors," *J. Alloys Compd.*, vol. 816, 2020, Art. no. 152554, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.152554.
- [11] L. Nie, J. Suo, P. Zou, and S. Feng, "Preparation and properties of biphasic calcium phosphate scaffolds multiply coated with HA/PLLA nanocomposites for bone tissue engineering applications," *J. Nanomater.*, 2012, doi: 10.1155/2012/213549.
- [12] Y. Tong, W. N. Zhang, R. F. Wei, L. P. Chen, and H. Guo, " $Na_2YMg_2(VO_4)_3:Er^{3+}, Yb^{3+}$  phosphors: Up-conversion and optical thermometry," *Ceram. Int.*, vol. 47, pp. 2600-2606, 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.09.106.
- [13] G. Chen, H. Ågren, T. Y. Ohulchanskyy, and P. N. Prasad, "Light upconverting core-shell nanostructures: Nanophotonic control for emerging applications," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, pp. 1680-1713, 2015, doi: 10.1039/c4cs00170b.
- [14] F. He, L. Feng, P. Yang, B. Liu, S. Gai, G. Yang, Y. Dai, and J. Lin, "Enhanced up/down-conversion luminescence and heat: Simultaneously achieving in one single core-shell structure for multimodal imaging guided therapy," *Biomaterials*, vol. 105, pp. 77-88, 2016, doi: 10.1016/j.biomaterials.2016.07.031.
- [15] H. N. Van, P. Van Huan, D. H. Nguyen, N. H. Vu, and V. H. Pham, "Up/Down-Conversion

- Luminescence of Er<sup>3+</sup> Doped ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Powder,” *J. Electron. Mater.*, vol. 48, pp. 8054-8060, 2019, doi: 10.1007/s11664-019-07644-2.
- [16] G. Chen, G. Somesfalean, Y. Liu, Z. Zhang, Q. Sun, and F. Wang, “Upconversion mechanism for two-color emission in rare-earth-ion-doped ZrO<sub>2</sub> nanocrystals,” *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 75, 2007, Art. no. 195204, doi: 10.1103/PhysRevB.75.195204.
- [17] Y. Xia, J. Shi, Q. Sun, D. Wang, X. Zeng, J. Wang, and J. Chen, “Controllable synthesis and evolution mechanism of monodispersed Sub- 10 nm ZrO<sub>2</sub> nanocrystals,” *Chemi. Eng. J.*, vol. 394, 2020, Art. no. 124843, doi: 10.1016/j.cej.2020.124843.
- [18] C. Minh and H. Chen, “Single colour luminescence In R<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>/W<sup>6+</sup>(R=Tm, Ho, Er)-Doped ZrO<sub>2</sub> Nanoparticles,” *J. Mod. Opt.*, vol. 67, pp. 537-541, 2020, doi:10.1080/09500340.2020.1762007.
- [19] J. Zhou, R. Lei, H. Wang, C. Chen, B. Chen, E. Pan, and S. Zhao, “Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>-Codoped ZrO<sub>2</sub> Nanocrystals as Ratiometric Luminescence Nanothermometers that Cover Three Biological Windows,” *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 3, pp. 186-194, 2020, doi: 10.1021/acsnm.9b01895.
- [20] L. Pihlgren, T. Laihininen, L. Rodrigues, S. Carlson, K. Eskola, A. Kotlov, M. Lastusaari, T. Soukka, H. Brito, and J. Hölsä, “On the mechanism of persistent up-conversion luminescence in the ZrO<sub>2</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup> nanomaterials,” *Opt. Mater.*, vol. 36, pp. 1698-1704, 2014, doi: 10.1016/j.optmat.2014.01.027.
- [21] I. A. A. Terra, L. J. Borrero-González, J. M. Carvalho, M. C. Terrile, M. C. F. C. Felinto, H. F. Brito, and L. A. O. Nunes, “Spectroscopic properties and quantum cutting in Tb<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> co-doped ZrO<sub>2</sub> nanocrystals,” *J. Appl. Phys.*, vol. 113, 2013, Art. no. 073105, doi: 10.1063/1.4792743.
- [22] T. Yamamoto and A. Kurimoto, “Ga ion-doped ZrO<sub>2</sub> Catalyst Characterized by XRD, XAFS, and 2-Butanol Decomposition,” *Anal. Sci.*, vol. 10, pp. 41-46, 2020, doi: 10.2116/analsci.19SAP03.
- [23] L. Z. Z. Xingshuang Zhang, D. Xu, G. Zhou, X. Wang, H. Liu, Z. Yu, and G. Zhang, “Color Tunable Up-conversion Emission from ZrO<sub>2</sub>: Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> Textile Fibers,” *RSC Adv*, vol 6, pp.103973-103980, 2016, doi: 10.1039/C6RA20388D.
- [24] H. N. Van, P. D. Tam, N. D. T. Kien, P. T. Huy, and V. H. Pham, “Enhancing the luminescence of Eu<sup>3+</sup>/Eu<sup>2+</sup> ion-doped hydroxyapatite by fluoridation and thermal annealing,” *Luminescence*, vol. 32 pp. 817-823, 2017, doi: 10.1002/bio.3257.
- [25] H. Zhang, S. Zhao, X. Wang, X. Ren, J. Ye, L. Huang, and S. Xu, “The enhanced photoluminescence and temperature sensing performance in rare earth doped SrMoO<sub>4</sub> phosphors by aliovalent doping: From material design to device applications,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 7, pp. 15007-15013, 2019, doi: 10.1039/c9tc04965g.
- [26] H. N. Van, D. T. T. Dung, P. T. H. Diep, L. M. Tu, P. H. Vuong, N. D. Hung, and H. V. Hung, “On enhancement and control of green emission of rare earth co-doped hydroxyapatite nanoparticles: synthesis and upconversion luminescence properties,” *New J. Chem.*, vol. 45, pp. 751-760, 2021, doi: 10.1039/d0nj04847j.
- [27] Y. Cong, D. Liu, N. Yu, Y. Xiao, Q. Yang, and Y. Fu, “Strong green upconversion emission from Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup>-Mo<sup>6+</sup> tridoped ZrO<sub>2</sub>,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 144, pp. 440-443, 2014, doi: 10.1016/j.matchemphys.2014.01.017.
- [28] X. Yang, Z. Fu, Y. Yang, C. Zhang, Z. Wu, and T. Sheng, “Optical Temperature Sensing Behavior of High-Efficiency Upconversion: Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> Co-Doped NaY(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Phosphor,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 98, pp. 2595-2600, 2015, doi: 10.1111/jace.13624.
- [29] D. Avram, C. Colbea, M. Florea, S. Lazar, D. Stroppac, and C. Tiseanu, “Imaging dopant distribution across complete phase transformation by TEM and upconversion emission,” *Nanoscale*, vol. 11, pp. 16743-16754, 2019, <https://doi.org/10.1039/C9NR04345D>.
- [30] O. Kıbrıslı, E. Erol, N. Vahedigharehchopogh, E. S. Yousef, M. Çelikbilek Ersundu, and A. E. Ersundu, “Noninvasive optical temperature sensing behavior of Ho<sup>3+</sup> and Ho<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> doped tellurite glasses through up and down-converted emissions,” *Sensors Actuators, A Phys*, vol. 315, 2020, doi: 10.1016/j.sna.2020.112321.
- [31] G. Xiang, X. Liu, Q. Xia, S. Jiang, X. Zhou, L. Li, Y. Jin, L. Ma, X. Wang, and J. Zhang, “Deep-Tissue Temperature Sensing Realized in BaY<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> with Ultrahigh Sensitivity and Extremely Intense Red Upconversion Luminescence,” *Inorg. Chem.*, vol. 59, pp. 11054-11060, 2020, doi: 10.1021/acs.inorgchem.0c01543.
- [32] S. F. León-Luis, U. R. Rodríguez-Mendoza, E. Lalla, and V. Lavín, “Temperature sensor based on the Er<sup>3+</sup> green upconverted emission in a fluorotellurite glass,” *Sensors Actuators, B Chem*, vol. 158 pp.

- 208-213, 2011, doi: 10.1016/j.snb.2011.06.005.
- [33] F. Huang, Y. Gao, J. Zhou, J. Xu, Y. Wang, “Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> co-doped CaMoO<sub>4</sub>: A promising green upconversion phosphor for optical temperature sensing,” *J. Alloys Compd.*, vol. 639, pp. 325-329, 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.02.228.
- [34] W. Zheng, B. Sun, Y. Li, T. Lei, R. Wang, and J. Wu, “Low Power High Purity Red Upconversion Emission and Multiple Temperature Sensing Behaviors in Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup> Codoped Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Porous Nanorods,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 8, pp. 9578-9588, 2020, doi: 10.1021/acssuschemeng.0c03064.