

## SINTESIS NANOKRISTAL $\text{LaPO}_4$ YANG DIDOPING LOGAM TANAH JARANG DAN SIFAT LUMINISENSINYA

Panatarani, C., Faizal, F. dan Joni, I.M.

Lab. Sistem Instrumentasi dan Pemrosesan Material Fungsional Departemen Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Padjadjaran Jl. Raya Bandung-Sumedang KM 21 Jatinangor 45363

E-mail: c.panatarani@phys.unpad.ac.id

### ABSTRAK

*Lanthanum orthophosphate* ( $\text{LaPO}_4$ ) yang didoping dengan ion logam tanah jarang ( $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  dan  $\text{Gd}^{3+}$ ) telah disintesis dengan metode larutan sederhana. Larutan prekursor yang disiapkan sebagai sumber ion logam tanah jarang berasal dari golongan garam nitrat yang mudah larut dalam air. Dalam rangka mencegah aglomerasi yang kuat antar partikel, dalam proses sintesis, *polyethylene glycol* (MW 20.000) telah ditambahkan ke dalam larutan prekursor. Struktur dan ukuran kristal dari partikel yang dihasilkan telah diinvestigasi menggunakan pola difraksi sinar-x dengan bantuan persamaan Scherrer. Derajat kekristalan yang tinggi dari nanokristal  $\text{LaPO}_4$  hasil sintesis menunjukkan kesesuaian dengan JCPDS 32-0493. Berdasarkan spektrum fotoluminisensi dapat diamati bahwa  $\text{LaPO}_4$  telah berhasil diaktivasi menjadi *phosphor* orange-merah dengan penambahan ion  $\text{Eu}^{3+}$  dan ion  $\text{Ce}^{3+}$ . Sedangkan ion  $\text{Gd}^{3+}$  tidak berhasil mengaktivasi  $\text{LaPO}_4$ .

**Kata Kunci:** Europium, Cerium, Gadolinium,  $\text{LaPO}_4$ ; Sintesis, Luminisensi.

### ABSTRACT

The synthesis of nanocrystal of lanthanum orthophosphate ( $\text{LaPO}_4$ ) doped with rare earth ( $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Gd}^{3+}$ ) has been successfully prepared using simple solution method. The solution was prepared from the precursor using rare earths ion from nitrate salt which is easily dissolved in water. In order to prevent particles agglomeration during synthesis, a polyethylene glycol (MW 20.000) was added to the precursor solution. The structure and crystal size of the as-prepared particles were investigated from x-rays diffraction pattern by applying Scherrer equation. The crystal structure of the as-prepared nanocrystal  $\text{LaPO}_4$  shows in agreement with JCPDS 32-0493. The obtained luminescence spectrum shows that the addition of  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Ce}^{3+}$  ions resulted a phosphor from orange to red. It is concluded that the  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Ce}^{3+}$  ions has successfully activate the luminescent of the  $\text{LaPO}_4$ . However the  $\text{Gd}^{3+}$  failed activate the luminescent of the  $\text{LaPO}_4$ .

**Key words:** Europium; Cerium, Gadolinium,  $\text{LaPO}_4$ ; Synthesis, Luminescence.

### PENDAHULUAN

*Lanthanum orthophosphate* ( $\text{LaPO}_4$ ) telah menjadi pusat perhatian para peneliti dan memperlihatkan banyak potensi aplikasi terutama untuk aplikasi optik sebagai *phosphor*. Ion  $\text{La}^{3+}$  tidak memiliki elektron pada tingkat energi 4f. Hal tersebut berarti bahwa tidak ada tingkat energi elektronik yang dapat menginduksi eksitasi dalam proses luminisensi di atau dekat daerah

visibel (Shionoya and Yen, 1988). Sehingga, sebagai *phosphor*, bahan tersebut membutuhkan sebuah pusat luminisensi untuk mengaktivasi sifat luminisensinya.

Ion cerium ( $\text{Ce}^{3+}$ ), ion europium ( $\text{Eu}^{3+}$ ), dan ion gadolinium ( $\text{Gd}^{3+}$ ) yang memiliki tingkat energi terluar 4f yang sebagian terisi elektron, memiliki karakteristik tingkat energi yang dapat menginduksi eksitasi dalam proses luminisensi. Ion-ion tersebut dapat digunakan sebagai pusat luminisensi dalam *phosphor* (Shionoya and Yen, 1988). Sifat luminisensi dari *phosphor* sangat bergantung pada komposisi dan struktur yang dipengaruhi oleh kondisi sintesis seperti halnya temperatur, tekanan dan kondisi lingkungan.

Secara umum, pemrosesan  $\text{LaPO}_4$  yang diaktivasi ion logam tanah jarang disintesis melalui metode padatan yang diikuti dengan proses *milling* dan *grinding*. Proses tersebut menghasilkan komposisi stoikiometri yang tidak homogen yang mempengaruhi kualitas luminisensi. Beberapa metode telah dikembangkan dalam mensintesis *phosphor* seperti *hydrothermal* (Yu *et al.*, 2004; M. Yang *et al.*, 2009), *spray pyrolysis* (Shomomura and Kijima, 2004), *solvothermal* (P. Yang *et al.*, 2009), *combustion* (Ye *et al.*, 2009; Ferhi *et al.*, 2009), *sol gel* (Taxtax *et al.*, 2009; Yu *et al.*, 2003) dan lain-lain. Metode *hydrothermal* dan metode *solvothermal* membutuhkan tekanan tertentu menggunakan alat *autoclave*. Dalam metode *spray pyrolysis*, sintesis satu step dilakukan pada temperatur tinggi (diatas  $1300^\circ\text{C}$ ). Dalam metode *combustion*, diperlukan bahan bakar untuk menciptakan api seperti *glycine* dan urea. Untuk menghindari penggunaan bahan tipe logam alkoksida yang mahal atau *organometalic* dalam proses *sol gel*, dalam tulisan ini diuraikan sintesis  $\text{LaPO}_4$  yang diaktivasi ion  $\text{Ce}^{3+}$ , ion  $\text{Eu}^{3+}$ , dan ion  $\text{Gd}^{3+}$  melalui fase larutan sederhana tanpa pemberian tekanan tertentu dan reaksi berlangsung dalam lingkungan udara.

### BAHAN DAN METODE

Fase larutan sederhana telah digunakan untuk mensintesis nanokristal  $\text{LaPO}_4$  yang diaktivasi dengan ion  $\text{Ce}^{3+}$ , ion  $\text{Eu}^{3+}$ , dan ion  $\text{Gd}^{3+}$ . *Lanthanum nitrat hexahydrate* [ $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99,99%, Merck], *cerium nitrate hexahydrate* [ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99,99%, Kanto Chemical], *europium (III) nitrate hexahydrate* [ $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99,99%, Kanto Chemical], *gadolinium nitrate hexahydrate* [ $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99,99%, Kanto Chemical] dan *phosphoric acid* [ $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 99%, Merck] dengan komposisi stoikiometrik dilarutkan dalam *aquadest* untuk menyiapkan  $\text{LaPO}_4 \cdot \text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{LaPO}_4 \cdot \text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{LaPO}_4 \cdot \text{Gd}^{3+}$ . Konsentrasi dari larutan prekursor dan kandungan ion  $\text{Ce}^{3+}$ , ion  $\text{Eu}^{3+}$ , dan ion  $\text{Gd}^{3+}$  ditetapkan pada 0.1 M dan 1at%  $\text{La}^{3+}$ . *Polyethylene glycol* [MW

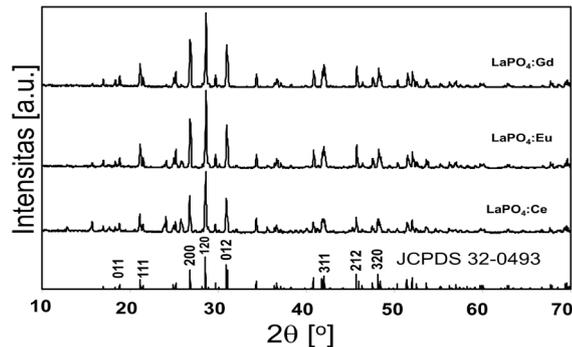
20,000, Merck] sebagai *crosslink agent* ditambahkan ke dalam larutan prekursor (25g ke dalam 100 mL larutan). Larutan dicampur pada temperatur 100 °C untuk menghilangkan sebagian besar air dalam fase gel. Gel yang kering kemudian dipanaskan selama 2 jam pada temperatur 900 °C.

Pola difraksi sinar-x dari partikel yang disintesis dideteksi dengan menggunakan X'pert PANalytical diffractometer dengan radiasi  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). Sifat luminisensi partikel yang disintesis dideteksi dengan menggunakan Fluorescence Spectrometer LS55, Perkin Elmer.

**HASIL DAN PEMBAHASAN**

Pola difraksi sinar-x dari partikel hasil sintesis diperlihatkan pada Gambar 1. Penggunaan temperatur 900°C pada metode larutan sederhana menghasilkan  $\text{LaPO}_4$  non impuritas. Pola difraksi sinar-x untuk partikel  $\text{LaPO}_4$  mengindikasikan tipe struktur *monolinic monazite* dengan kecenderungan orientasi sepanjang arah [120] yang bersesuaian dengan JCPDS 32-0439.

Ukuran nanokristal dari partikel hasil sintesis dikalkulasi dengan menggunakan persamaan Scherrer:



Gambar 1. Pola difraksi sinar-x partikel  $\text{LaPO}_4$  yang didoping dengan ion  $\text{Ce}^{3+}$ , ion  $\text{Eu}^{3+}$  dan ion  $\text{Gd}^{3+}$

$$t = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta}$$

(dengan  $t$  adalah ukuran kristal,  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$  dan  $K = 0,94$ ) diperlihatkan pada Tabel 1.

Ukuran kristal dari  $\text{LaPO}_4$  yang didoping dengan ion  $\text{Ce}^{3+}$ , ion  $\text{Eu}^{3+}$ , dan ion  $\text{Gd}^{3+}$  berturut-turut sekitar 7,31; 7,78 dan 8,15 nm.

Tabel 1. Ukuran kristal partikel hasil sintesis

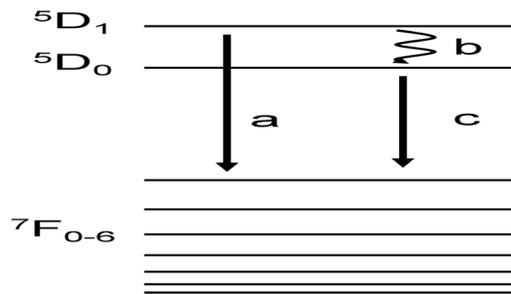
No	Jenis Dopan	Ukuran kristal (nm)
1	$\text{Ce}^{3+}$	7,31
2	$\text{Eu}^{3+}$	7,78
3	$\text{Gd}^{3+}$	8,15

Spektrum luminisensi dari partikel hasil sintesis diperlihatkan pada Gambar 2. Spektrum tersebut memperlihatkan bahwa  $\text{LaPO}_4$  telah berhasil diaktivasi menjadi *phosphor* orange-merah dengan penambahan ion  $\text{Eu}^{3+}$  dan ion  $\text{Ce}^{3+}$  sedangkan ion  $\text{Gd}^{3+}$  tidak berhasil mengaktivasi  $\text{LaPO}_4$  menjadi *phosphor*. Emisi cahaya

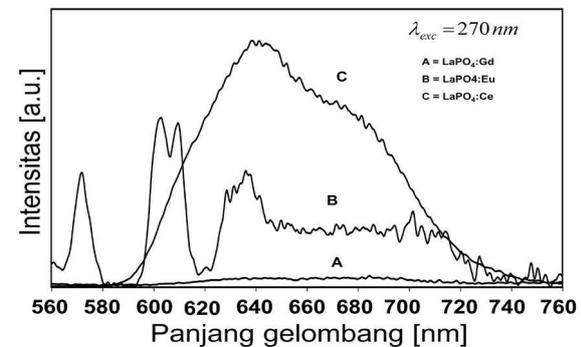
orange dan merah dari ion  $\text{Eu}^{3+}$  berkaitan dengan transisi  $^5\text{D}_1-^7\text{F}_0$ ,  $^5\text{D}_1-^7\text{F}_1$ ,  $^5\text{D}_0-^7\text{F}_1$ ,  $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$  dan  $^5\text{D}_0-^7\text{F}_4$ . Emisi di sekitar 660 nm yang berkaitan dengan garis  $^5\text{D}_0-^7\text{F}_3$  tidak tampak dalam spektrum luminisensi  $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ . Skema tingkat energi  $\text{Eu}^{3+}$  diperlihatkan pada Gambar 3. Tingkat energi  $^5\text{D}_1$  dapat meluruh secara radiatif ke tingkat energi  $^7\text{F}_j$  (skema a) atau meluruh non radiatif ke tingkat energi  $^5\text{D}_0$  (skema b). Kemudian peluruhan tersebut diikuti oleh emisi  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$  (skema c). *Splitting* yang terjadi pada transisi emisi di tingkat energi  $^7\text{F}_j$  dihasilkan dari medan kristal (Blasse and Grabmaier, 1994). Emisi cahaya orange-merah dengan pita lebar dari ion  $\text{Ce}^{3+}$  berkaitan dengan transisi  $^2\text{F}_{5/2}-^2\text{F}_{7/2}$ . Pita lebar pada spektrum luminisensi yang dihasilkan dari  $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}$  sangat baik untuk aplikasi pencahayaan warna putih. Ion  $\text{Gd}^{3+}$  tidak berhasil mengaktivasi  $\text{LaPO}_4$  menjadi *phosphor*. Hal tersebut dikarenakan ion  $\text{Gd}^{3+}$  pada tingkat energi 4f (Tabel 2) terisi setengah penuh, sehingga transfer energi dari ion  $\text{La}^{3+}$  (sebagai *host*) ke ion  $\text{Gd}^{3+}$  (sebagai aktivator) sulit terjadi.

Tabel 2. Konfigurasi elektron dari  $\text{La}^{3+}$  dan  $\text{Eu}^{3+}$  di tingkat energi dasar (Shionoya and Yen, 1988).

No Atom	Ion	Elemen yang berhubungan	Elektron pada tingkat 4f		
			S $\Sigma_s$	L $\Sigma_l$	J $\Sigma_{(L+S)}$
57	$\text{La}^{3+}$		0	0	0
58	$\text{Ce}^{3+}$	Xe	1/2	3	5/2
63	$\text{Eu}^{3+}$	Xe	3	3	0
64	$\text{Gd}^{3+}$	Xe	7/2	0	7/2



Gambar 3. Skema tingkat energi dari ion  $\text{Eu}^{3+}$ . (a) dan (c) peluruhan radiatif yang menimbulkan luminisensi dan (b) peluruhan non radiatif



Gambar 2. Spektrum fotoluminisensi dari  $\text{LaPO}_4$  yang didoping dengan ion  $\text{Ce}^{3+}$ , ion  $\text{Eu}^{3+}$  dan ion  $\text{Gd}^{3+}$

Konfigurasi elektronik dari ion  $\text{La}^{3+}$ , ion  $\text{Ce}^{3+}$ , ion  $\text{Eu}^{3+}$  dan ion  $\text{Gd}^{3+}$  dalam tingkat energi dasar dimuat dalam Tabel 2. Interaksi spin orbit akibat pencampuran

bahan (ion  $\text{La}^{3+}$  dengan ion  $\text{Ce}^{3+}$ , ion  $\text{Eu}^{3+}$  atau ion  $\text{Gd}^{3+}$ ) di sekitar tingkat energi *ground state* bernilai kecil, namun hal tersebut perlu dipertimbangkan untuk keadaan eksitasi yang memiliki bilangan J yang sama. Pengaruh pencampuran ion-ion relatif kecil pada tingkat energi tertentu, namun pengaruhnya dapat menjadi besar dalam probabilitas transisi optiknya.

### SIMPULAN

Nanokristal  $\text{LaPO}_4$  yang didoping dengan ion  $\text{Ce}^{3+}$ , ion  $\text{Eu}^{3+}$  dan ion  $\text{Gd}^{3+}$  telah berhasil disintesis melalui fase larutan sederhana. Ion  $\text{Ce}^{3+}$  dan ion  $\text{Eu}^{3+}$  telah berhasil mengaktivasi  $\text{LaPO}_4$  menjadi *phosphor* berwarna orange-merah yang memiliki puncak luminisensi yang kuat. Ukuran kristal dari partikel  $\text{LaPO}_4$  yang didoping dengan ion  $\text{Ce}^{3+}$ , ion  $\text{Eu}^{3+}$  dan ion  $\text{Gd}^{3+}$  sekitar 7,31; 7,78 dan 8,15 nm.

### UCAPAN TERIMAKASIH

Terimakasih penulis ucapkan kepada Direktorat Jendral Pendidikan Tinggi, Republik Indonesia yang telah memberi bantuan dana untuk terselenggaranya penelitian ini.

### DAFTAR PUSTAKA

- Blasse, G., & Grabmaier, B.C. 1994. Luminescent Materials, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, p. 76.
- Ferhi, M., Naifer K.H., & Ferid M. 2009. Combustion synthesis and luminescence properties of  $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$  (5%). J. Rare Earth 27(2): 182-185.
- Shimomura, Y. & Kijima, N. 2004, High-Temperature Spray Pyrolysis of  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  Red Phosphor, Electrochem. Solid State Lett., 7 (2): H1-H4.
- Shionoya, S. & Yen, W. M. 1998 Phosphor Handbook, CRC Press, Wahington D.C., p.178
- Taxtax, V.B., Khatkar, S.P., Han, S.D., Kumar R. & Kumar M. 2009. Tartaric acid assisted sol gel synthesis of  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  nanoparticles. J. Alloys and Compound 469:224-228.
- Yang, M., You, H., Jia, G., Huang, Y., Song, Y., Zheng Y., Liu, K. & Zhang, L. 2009. Selective synthesis of hexagonal and monoclinic  $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$  nanorods by a hydrothermal method. J. Cryst. Growth 311: 4753-4758.
- Yang, P., Quan, Z., Li, C., Hou, Z., Wang, W., & Lin, J. 2009. Solvothermal synthesis and luminescent properties of Monodisperse  $\text{LaPO}_4:\text{Ln}$  (Ln =  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ) particles. J. Solid State Chem. 182: 1045-1054.
- Ye, X., Zuang, W., Hu, Y., He T., Huang X., Liao, C., Zhong, S., Xu, Z., Nie, H. & Deng, G. 2009. Preparation, characterization and optical properties of nano and submicron-sized  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  phosphor. J. Appl. Phys. 105: 064302
- Yu, L., Song, H., Lu, S., Liu, Z., Yang, L., Wang, T. & Kong, X. 2004. Thermal quenching characteristics in  $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$  nanoparticles and nanowires. Mater. Res. Bull. 39: 2083-2088.
- Yu, M., Lin, J., Fu J., & Han, Y.C. 2003. Sol gel fabrication, patterning and photoluminescent properties of  $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  nanocrystalline thin films. Chem. Phys. Lett. 371:178-183.