

## Kajian terhadap Sifat Optik Titik Kuantum Kadmium Sulfida pada Pelbagai Nilai pH dan Modifikasi Permukaan dengan Asid Tioglikolik (Study on Optical Properties of Cadmium Sulphide Quantum Dots in Various pH Values and Surface Modification by Thioglycolic Acid)

SITI AISYAH SHAMSUDIN\* & JENNIVER JUNAS

### ABSTRAK

Pengimejan tradisi mempunyai banyak kekurangan seperti mempunyai jangka hayat yang pendek serta bersaiz besar kerana sifat pendafluornya tidak tahan lama atau berlakunya pelunturanfotofluorescence. Melalui kajian ini, nanohablur kadmium sulfida dihasilkan dan berfungsi sebagai pengimejan titik kuantum yang sesuai dengan sifat optiknya yang pelbagai mengikut saiz zarahnya. Sifat optik titik kuantum kadmium sulfida (TK CdS) boleh dipengaruhi oleh saiz dan juga komposisi kimia TK seperti perubahan pH. Dalam kajian ini, sifat optik TK CdS dikaji terhadap perubahan nilai pH dengan menghasilkan TK CdS melalui kaedah koloidal. Kadmium asetat dihidrat ( $C_4H_6CdO_4 \cdot 2H_2O$ ) dan natrium sulfida ( $Na_2S$ ) digunakan sebagai bahan pemula bagi menghasilkan TK CdS. Nilai pH diubah suai dengan menitiskan natrium hidroksida (NaOH) ke dalam larutan TK CdS. Lima jenis larutan disediakan iaitu pada nilai pH5, pH7, pH8, pH9 dan pH10. Masalah penggumpalan sering berlaku semasa proses sintesis CdS. Oleh itu, kajian ini menggunakan asid tioglikolik ( $HSCH_2CO_2H$ ) sebagai agen penstabil kepada TK CdS. Spektra keserapan UV memberi anjakan biru apabila TK CdS pada pH alkali kerana saiz nanohablur mengecil. Hasil daripada spektroskopi pendarfluor mendapati larutan yang mempunyai nilai pH8 memberi puncak yang tertinggi. Hal ini adalah kerana pada pH ini nanohablur mampu berubah pada posisi yang tepat dan membentuk TK CdS pada kehabluran yang tinggi. Oleh itu, mekanisme ini dapat membentuk perangkap lubang dan seterusnya eksiton terbentuk.

**Kata kunci:** Asid tioglikolik; nilai pH; sifat optik; titik kuantum kadmium sulfida

### ABSTRACT

Traditional imaging has many drawbacks such as a short lifetime and larger particles' sizes as the result the fluorescence property does not long lasting due to the photo-bleaching phenomenon. Via this study, nanocrystal cadmium sulphide has been synthesized and functioned as a quantum dot imaging corresponding to optical properties that vary with particle size. Optical properties of the quantum dots of cadmium sulphide (CdS QDs) can be changed by particles' size and also of the chemical composition while synthesis such as pH values. In this study, the optical properties of CdS QDs were studied against the change in the pH values by preparing CdS QDs via the colloidal method. Cadmium acetate dehydrated ( $C_4H_6CdO_4 \cdot 2H_2O$ ) and sodium sulphide ( $Na_2S$ ) are used as the precursors for producing CdS QDs. The pH values are modified by titrating sodium hydroxide (NaOH) into CdS QDs' aqueous solution. Five pH values of aqueous solutions at pH5, pH7, pH8, pH9 and pH10 were prepared however, agglomeration often occurs during the synthesising process. Therefore, thioglycolic acid ( $HSCH_2CO_2H$ ) was used as a stabilizer agent for CdS QDs. UV-vis Spectra have shown blue-shifted when CdS QDs on the alkaline medium due to the nanocrystals' sizes are decreased. The result from fluorescence spectroscopy has given the CdS QDs in pH8 gives the highest peak compared to others pH values. This happened because at this pH value, the nanocrystalline is able to change to the right position and formed the CdS QDs with high crystallization. Thus, this mechanisms of the occurrence of the trap hole obtained and caused the exciton.

**Keywords:** CdS quantum dot; optical properties; pH value; thioglycolic acid

### PENGENALAN

Sejak daripada 1980-an lagi, penyelidikan berkenaan nanohablur semikonduktor koloid atau titik kuantum (TK) menjadi tumpuan ramai penyelidik kerana sifat optik dan elektroniknya yang sangat bagus yang terhasil daripada kesan pengurangan kuantum (Xu et al. 2011). TK ini boleh diterbitkan daripada pelbagai kumpulan semikonduktor daripada jadual berkala seperti kumpulan I-VII, II-VI, III-V dan IV (Chen & Hou 2007; Unni et al.

2008). Bahan-bahan ini boleh menjadi pengesan yang lebih baik berbanding pengesan fosforus tradisi dan juga dai organik ataupun pewarna bukan organik tradisi kerana mempunyai keserapan yang lebar, efektif dan juga bersifat foto oksida yang rendah (Singh et al. 2013). Oleh kerana TK adalah sangat kecil, sifat fizikal, kimia dan elektroniknya boleh diubah suai. Memandangkan TK ini boleh terkesan dengan kesan pengurangan kuantum, maka sifatnya adalah jauh berbeza berbanding sifat bahan pual asalnya yang

bukan pada skalanano (Chen & Hou 2007; Unni et al. 2008). Bahan semikonduktor daripada kumpulan II-VI mempunyai tenaga jurang jalur terus dan sesuai untuk sebarang aplikasi berkenaan pemancaran cahaya. Sifat-sifat TK ini boleh dimanipulasi bagi membina aplikasi tertentu dengan cara mengawal parameter ketika proses sintesis dijalankan (Hasanzadeh et al. 2014; Rezagholipour Dizaji & Parand 2014).

Antara semikonduktor daripada kumpulan II-VI, CdS adalah bahan yang mempunyai sifat transmisi optik yang unik dengan tenaga jurang jalur yang lebar iaitu 2.4 eV pada suhu bilik (Rezagholipour Dizaji & Parand 2014; Unni et al. 2008). CdS pukal sering digunakan untuk menghasil bahan skrin laser, pemapar TV berwarna, pengesan sinaran nuklear dan juga diod pemancar cahaya (Unni et al. 2008). Namun begitu, TK CdS pula mempunyai kemampuan untuk menyelaraskan sifat keserapan/pemancaran optik dengan mengawal saiz TK lalu akan mengubah tenaga jurang jalur kepada lebih tinggi (Gupta & Ramrakhiani 2009). Oleh itu TK CdS boleh digunakan sebagai pengesan bio-organik untuk protein dan DNA, solar sel, melabel bahan biologi, pengesan bio, sumber laser dan pengesan UV-NIR (Hasanzadeh et al. 2014; Rezagholipour Dizaji & Parand 2014; Unni et al. 2008). Sehingga kini, pelbagai pendekatan digunakan untuk menghasil dan mengawal saiz, bentuk, sifat permukaan dan struktur hablur TK tersebut agar sifat elektronik, optik, magnet, fotofizikal dan fotokimia dapat dikawal (Gupta & Ramrakhiani 2009; Singh et al. 2013).

Saiz nanohablur TK dalam ketiga-tiga dimensi adalah lebih kecil berbanding saiz panjang gelombang de Broglie bagi subsistem pengujaan elektronik (Gupta & Ramrakhiani 2009). Oleh itu, kebanyakan sifat bahan ini adalah sangat bergantung kepada kesan pengurangan kuantum. Daripada asas sains, didapati nanohablur adalah merupakan bahan pada keadaan pertengahan antara kluster seperti-molekul dan hablur pukal (Gupta & Ramrakhiani 2009). Oleh itu, menjadikannya mampu berubahan sifat elektronik dan optik daripada keadaan kluster atomik kepada pepejal pukal (Gupta & Ramrakhiani 2009). Pembawa cas (elektron dan lubang) memainkan peranan yang penting dalam menentukan sifat nanohablur ini termasuk pengangkutan, penggabungan semula dan perangkap. Dilaporkan oleh Patel et al. (2000), proses pembawa cas secara dinamik dan pembawa cas secara rehat adalah sangat bergantung kepada saiz zarah, sifat permukaan zarah dan pancaran pengujaan walaupun tenaga transisi HOMO-LUMO antara orbital molekul dapat menentukan panjang gelombang keserapan dan pendarfluor optik bagi TK semikonduktor tersebut (Singh et al. 2013). Kadangkala sifat pendarfluor bagi TK adalah tidak bagus kerana sukar untuk menghasilkan nanohablur dengan saiz yang homogeni (Singh et al. 2013). Oleh itu, nanohablur akan terkurung sebagai zarah berbentuk sfera dan mempunyai diameter yang sekata adalah sangat diperlukan (Chen & Hou 2007; Rezagholipour Dizaji & Parand 2014; Unni et al. 2008).

Bagi TK CdS, kesan saiz kuantum dilihat pada dimensi kehabluran di bawah 5 nm iaitu menghampiri diameter eksiton Bohr dengan eksiton dijangkakan menghasilkan taburan saiz yang sempit pada spektra UV-vis. Tiwari dan Tiwari (2006) mendapati perubahan tenaga jurang jalur bagi CdS pukal kepada TK CdS adalah daripada 2.4 kepada 3.1eV dan tepian-jalur UV terhasil pada 396 nm apabila CdS disaluti thiophenol dan CdS memberi saiz 2 nm. Oleh yang demikian, menyalut nanohablur CdS dengan bahan kimia lain boleh menstabilkan nanohablur tersebut (Singh et al. 2013). Bagi nanohablur koloidal, menyalut permukaannya dengan molekul organik yang sesuai akan meningkatkan tahap pancaran tenaga jurang jalur yang disebabkan oleh kesan terhadap muka (Chen & Hou 2007; Gupta & Ramrakhiani 2009; Rezagholipour Dizaji & Parand 2014).

Daripada kajian lepas, didapati untuk menghasilkan TK CdS dibahagikan kepada tiga kaedah yang bergantung kepada tindak balas kimia. Pertama adalah kaedah nanoakues trioktil fosfin/trioktil fosfin oksida (TOP/TOPO), kedua adalah kaedah misel songsang dan ketiga adalah menggunakan tiol sebagai ejen penstabil dalam larutan akues (Wang et al. 2011). TK CdS yang larut air dihasilkan dalam larutan akues menggunakan agen tiol sebagai penstabil dilaporkan buat pertama kalinya oleh kumpulan penyelidikan Weller pada tahun 1994 (Wang et al. 2011). Sehingga kini, pelbagai kaedah telah digunakan untuk penyediaan TK CdS dalam larutan akues telah dibangunkan dan didapati TK CdS yang disintesis menggunakan medium akues merupakan kaedah yang murah dan mesra alam (Shamsudin et al. 2009). Kajian lepas menunjukkan perubahan nilai pH dilihat dapat mempengaruhi saiz TK dan seterusnya memberi kesan terhadap sifat optiknya (Hasanzadeh et al. 2014). Oleh itu, kajian ini akan melihat sejauh mana perubahan pH akan mengubah saiz TK CdS yang secara tidak langsung memberi perubahan kepada sifat optiknya.

#### BAHAN DAN KAEDAH

Dalam kajian ini, bahan yang digunakan ialah kadmium asetat dihidrat ( $C_4H_6CdO_4 \cdot 2H_2O$ ), natrium hidroksida (NaOH), natrium sulfida ( $Na_2S \cdot H_2O$ ) dan asid tioglikolik (TGA) dengan penulinan  $\geq 99\%$  yang dibeli daripada Sigma-Aldrich.

Proses sintesis dimulakan dengan kadmium asetat dihidrat ( $C_4H_6CdO_4 \cdot 2H_2O$ ) ditimbangkan seberat 0.0208 g dan dilarutkan ke dalam 80 mL air suling di dalam bikar. Manakala 0.0068 g natrium sulfida ( $Na_2S$ ) dilarutkan ke dalam 44 mL air suling. Di dalam kebuk wasap, 10  $\mu$ L TGA ditambah pada larutan kadmium asetat dihidrat. Kemudian, pH larutan diubah kepada pH5, pH7, pH8, pH9 dan pH10 dengan menitikkan 0.1 M NaOH. Oksigen pada larutan disingkirkan dengan mengalirkan gas nitrogen, natrium sulfida ( $Na_2S$ ) ditambah dengan perlahan-lahan dalam keadaan kerap dikacau. Campuran tindak balas tersebut dibiarkan dikacau selama 24 jam pada suhu bilik. Selepas

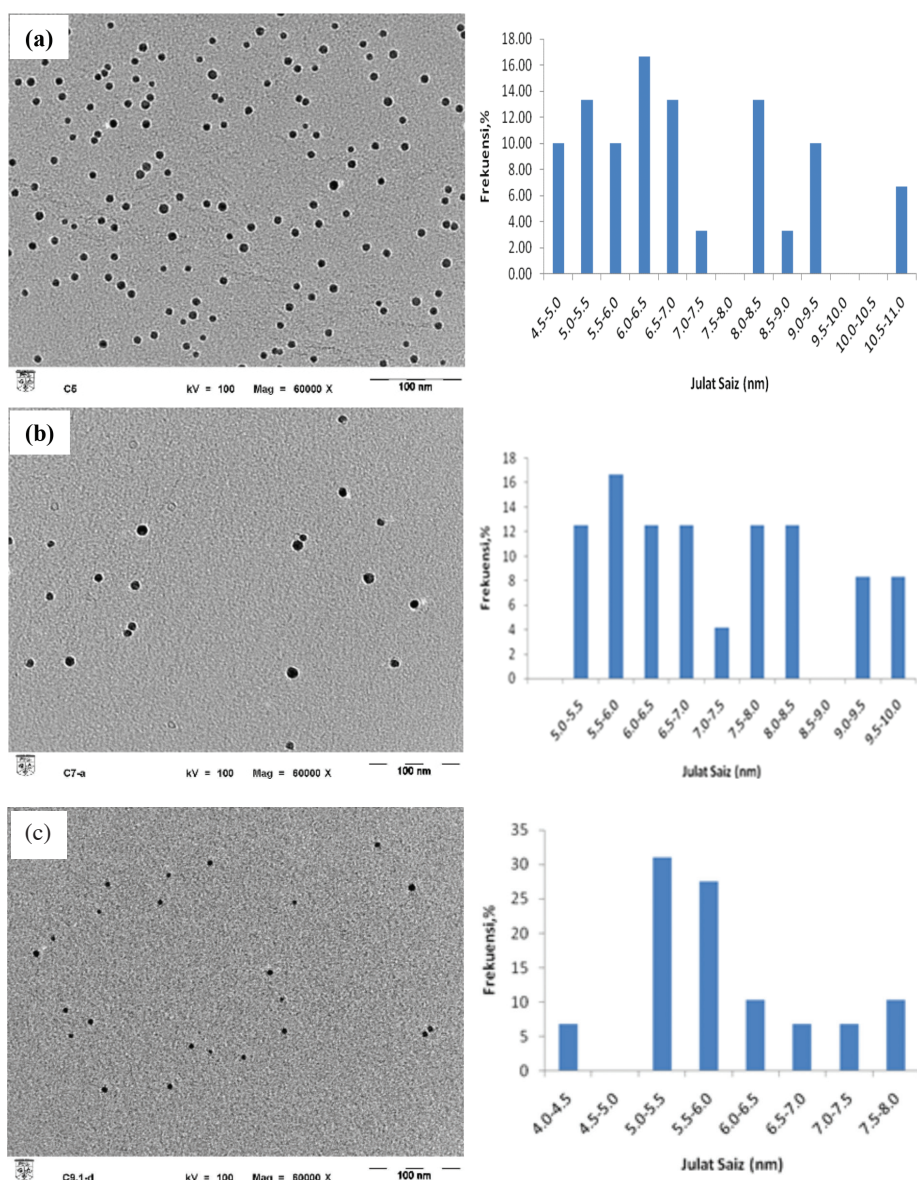
24 jam, titik kuantum kadmium sulfida (TK CdS) yang terhasil dimasukkan ke dalam botol sampel dan disimpan pada suhu 19°C.

Pencirian TK CdS dilakukan dengan menggunakan mikroskop elektron transmisi (TEM), Philip TEM CM12 dengan voltan operasi 100 kV dan penganalisis saiz zarah iaitu serakan cahaya dinamik (DLS), Malvern, Zeta Sizer Nanoseries bagi mengkaji saiz zarah. Manakala spektrometer UV-penyerapan (UV-Vis-NIR), Perkin Elmer Lambda 950, spektrometer pendarfluor (PL), Edinburg Instrument FLS920 dan sampel disinari di bawah lampu ultra lembayung pada panjang gelombang 365 nm dilakukan bagi mengkaji sifat optik TK CdS. Seterusnya spektroskopi Fourier inframerah (FTIR), Perkin Elmer Spectrum 400 FT-IT/FT-NIR digunakan bagi mengetahui kumpulan berfungsi yang wujud dalam sampel tersebut.

## KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

Mikroskop elektron transmisi (TEM) digunakan untuk mengkaji bentuk dan saiz TK CdS. Didapati daripada Rajah 1 menunjukkan TK CdS adalah berbentuk sfera pada nilai pH5, pH7 dan pH9 yang juga menunjukkan frekuensi taburan saiz TK CdS berkurang apabila nilai pH meningkat. Secara umum, Rajah 1 menunjukkan saiz TK CdS mengecil apabila bersifat alkali dan membesar apabila bersifat asid. Apabila pembesaran ditinggikan kepada 60,000 kali, julat taburan saiz yang diperolehi adalah antara 5 - 11 nm bagi TK CdS pada nilai pH5 dan saiz TK CdS adalah 5 - 10 nm pada pH7. Manakala pada pH9 julat taburan saiz TK CdS semakin mengecil kepada 4 - 8 nm.

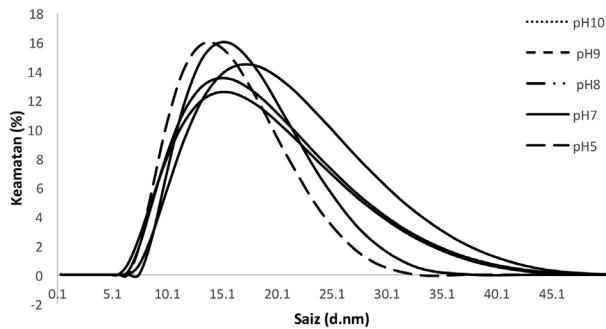
Selain TEM, penyerak cahaya dinamik (DLS) juga turut digunakan bagi menentukan saiz zarah dengan mengukur diameter zarah tersebut. Teknik ini adalah teknik kedua



RAJAH 1. Imej TK CdS yang disintesis dalam (a) pH5 (asid), (b) pH7 (neutral) dan (c) pH9 (alkali)



bagi menentusahkan saiz zarah sama ada bersaiz pada skala nano ataupun tidak. Berdasarkan analisa yang dilakukan pada Rajah 2, didapati TK CdS pada nilai pH5, pH7, pH8, pH9 dan pH10 memberi saiz dalam julat taburan saiz 12-19 nm. Keputusan yang diperoleh membuktikan zarah CdS adalah bersaiz pada skala nano.

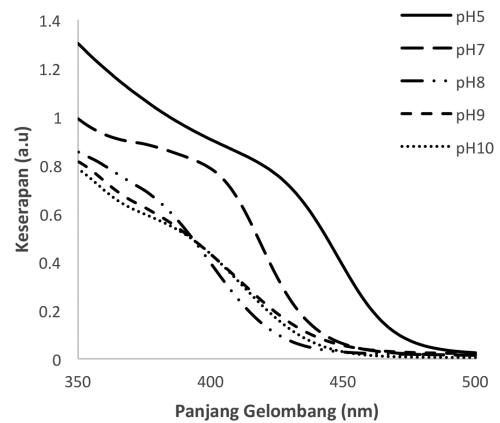


RAJAH 2. Purata saiz TK CdS dengan menggunakan penganalisis saiz zarah bagi nilai pH5, pH7, pH8, pH9 dan pH10

Semikonduktor II-VI dikenali sebagai bahan yang mempunyai sifat optik yang mudah berubah apabila saiz zarah berubah jika pada skala nano. Oleh kerana CdS merupakan salah satu semikonduktor II-VI, maka CdS yang mempunyai saiz diameter pada skala nano dan mengalami perubahan kecil pada saiz zarah akan memberi kesan kepada sifat keserapan optik zarah tersebut. Spektroskopi keserapan adalah cara yang terbaik untuk menganalisis sifat optik yang dipengaruhi oleh perubahan pada permukaan TK CdS ini (Unni et al. 2008).

Rajah 3 menunjukkan spektrum keserapan maksimum UV-vis untuk TK CdS pada pH yang beza iaitu pada pH5, pH7, pH8, pH9 dan pH10 masing-masing adalah pada 426, 398, 394, 394 dan 384 nm. Telah dilaporkan oleh Agostiano et al. (2000) dan Nath et al. (2008) bahawa apabila didapati julat serapan panjang gelombang daripada 375 kepada 450 nm menunjukkan CdS adalah bersaiz pada skala nano. Kesemua TK Cd ini menunjukkan anjakan biru pada tepian jalur serapan yang hampir sama bagi semua nilai pH iaitu pada panjang gelombang 450-460 nm berbanding CdS pukal iaitu pada panjang gelombang 490 nm yang disebabkan oleh kesan pengurangan kuantum dalam nano hablur tersebut (Singh et al. 2013). Namun begitu, TK CdS daripada pH berasid kepada pH alkali menunjukkan keserapan UV dengan anjakan-biru. Ini menandakan, TK CdS pada pH alkali mempunyai nano hablur yang bersaiz kecil berbanding TK CdS pada pH berasid. Oleh itu, keputusan ini adalah sepadan dengan keputusan TEM dan julat saiz DLS yang dibincangkan, apabila pH meningkat maka saiz nanohablur akan mengecil.

Asas keserapan adalah untuk mengenal pasti pengujaan elektron daripada jalur valensi kepada jalur konduktor yang berlaku dan nilai keserapan ini boleh digunakan untuk mengenal pasti nilai tenaga jurang jalur



RAJAH 3. Keserapan bagi TK CdS pada nilai pH5, pH7, pH8, pH9 dan pH10

TK tersebut (Rathore et al. 2008). Hubungan antara tenaga jurang jalur ( $E_j$ ) dan panjang gelombang ( $\lambda_{maks}$ ) maksimum boleh dikaitkan seperti berikut,

$$E_j = \frac{hc}{\lambda_{maks}} \quad (1)$$

dengan  $E_j$  adalah tenaga jurang jalur bahan;  $h$  adalah pemalar plank;  $c$  adalah halaju cahaya dan  $\lambda_{maks}$  adalah panjang gelombang puncak keserapan (Brus 1984). Menurut persamaan tersebut, tenaga jurang jalur,  $E_j$  adalah berkadar songsang dengan panjang gelombang,  $\lambda_{maks}$ .

Persamaan (2) digunakan untuk analisis tenaga jurang jalur TK CdS daripada spektrum keserapan UV menggunakan hubungan  $Tauc$  kerana spektra yang terhasil adalah sukar untuk mendapatkan puncak yang jelas (Mathur et al. 2013).

$$(\alpha h\nu)^n = B(h\nu - E_j) \quad (2)$$

dengan  $h\nu$  adalah tenaga foton;  $\alpha$  merupakan pekali keserapan;  $B$  adalah pemalar relatif bahan dan  $n$  adalah sama ada 2 untuk peralihan terus atau  $\frac{1}{2}$  untuk peralihan tidak terus. Oleh kerana CdS adalah semikonduktor yang mempunyai jurang tenaga terus, maka nilai  $n$  yang digunakan adalah 2 (Rathore et al. 2010). Nilai pekali serapan boleh dikira menggunakan (3) (Salih 2010):

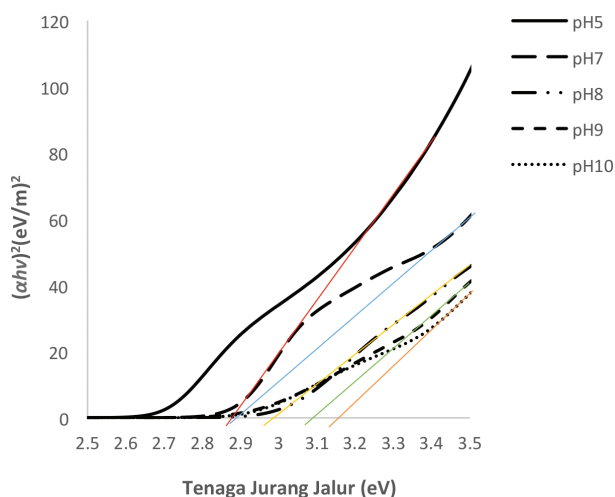
$$\alpha = 2.303 A/t \quad (3)$$

dengan (A) adalah keserapan dan (t) adalah ketebalan kuvet manakala tenaga jurang jalur ( $h\nu$ ) dikira menggunakan (4) seperti berikut:

$$h\nu \text{ (eV)} = 1240 / \text{ (Panjang gelombang (nm))} \quad (4)$$

oleh itu, tenaga jurang jalur diperoleh daripada graf  $(\alpha h\nu)^2$  melawan tenaga jurang jalur (eV) seperti dalam Rajah 4.

Nilai tenaga jurang jalur TK CdS adalah lebih besar iaitu 2.87 - 3.17 eV jika dibandingkan dengan nilai tenaga



RAJAH 4. Tenaga jurang jalur bagi TK CdS pada nilai pH5, pH7, pH8, pH9 dan pH10

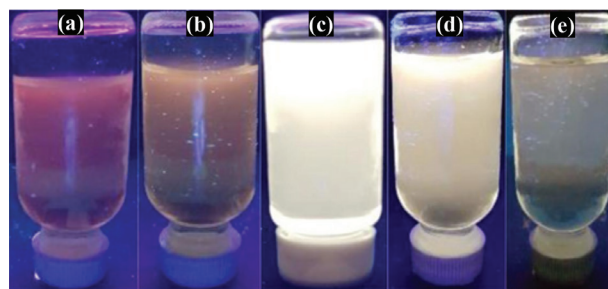
jurang jalur CdS pukal iaitu hanya 2.42 eV (Hassanien et al. 2016). Hal ini adalah kerana saiz zarah TK CdS adalah lebih kecil daripada CdS pukal. Oleh yang demikian, tenaga jurang jalur bagi CdS pukal adalah lebih rendah berbanding nilai tenaga jurang jalur TK CdS yang dihasilkan. Ini membuktikan semakin kecil zarah CdS memberikan nilai tenaga jurang jalur yang lebih tinggi.

Jadual 1 menunjukkan tenaga jurang jalur TK CdS bagi pH5, pH7, pH8, pH9 dan pH10 dengan pH10 mempunyai nilai tertinggi iaitu 3.17 eV kerana pengurangan kuantum yang sempurna berlaku dalam pH ini. Didapati apabila tenaga jurang jalur meningkat, maka saiz zarah mengecil atau sebaliknya (Gupta & Ramrakhiani 2009).

JADUAL 1. Tenaga jurang jalur TK CdS pada nilai pH5, pH7, pH8, pH9 dan pH10

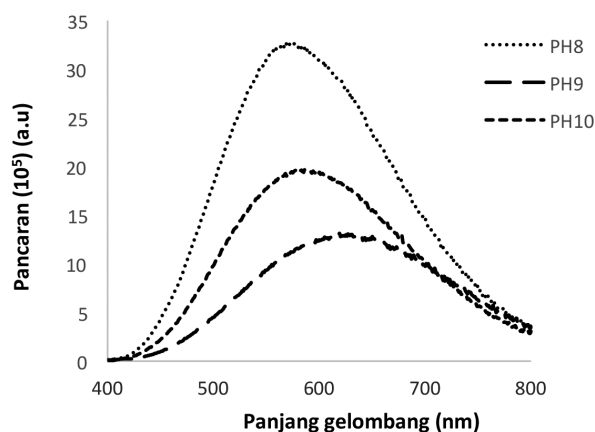
Nilai pH	Tenaga jurang jalur (eV)
5	2.87
7	2.88
8	2.99
9	3.10
10	3.17

Rajah 5 menunjukkan pancaran iluminasi yang dihasilkan oleh TK CdS di bawah lampu ultralembayung pada panjang gelombang 365 nm. TK CdS pada nilai pH5 memancarkan warna merah, manakala pada pH7 memancarkan warna jingga. Selain itu, bagi TK CdS pada pH8, pH9 dan pH10 pancaran warna kekuningan kelihatan apabila diletakkan di bawah lampu ultralembayung tersebut. Oleh yang demikian, mengikut panjang gelombang cahaya, sekali lagi membuktikan bahawa saiz zarah TK CdS adalah meningkat daripada TK CdS pada nilai pH10 < pH8 < pH9 < pH7 < pH5.



RAJAH 5. TK CdS di bawah lampu ultralembayung pada panjang gelombang 365 nm (a), pH5 (b), pH7 (c), pH8 (d), pH9 dan (e) pH10

Dalam medium berasid, saiz nanohablur meningkat pada nilai pH rendah. Hal ini adalah kerana meningkatnya kepekatan ion  $H^+$  pada nilai pH rendah. Fenomena ini berlaku kerana ion  $H^+$  boleh mengurangkan kesan salutan agen penstabil dan disebabkan itu dapat meningkatkan saiz nanohablur (Hasanzadeh et al. 2014). Selain itu, dalam medium beralkali saiz nanohablur mengecil apabila nilai pH meningkat. Menurut Hasanzadeh et al. (2014), kemungkinan besar  $Cd(OH)_2$  dalam medium beralkali turut juga terhasil. Oleh itu, sistem ini menjadi semakin kompleks dengan kehadiran kadmium hidroksida lalu membentuk nanohablur dengan taburan saiz TK CdS yang tidak menjurus seperti pada Rajah 6.



RAJAH 6. Spektrum fotopendarcahayaan bagi TK CdS pada nilai pH 5, pH7, pH8, pH9 dan pH10

Sifat fotopendarcahayaan TK CdS telah dianalisis daripada spektra pendarcahayaan (FL) pada Rajah 6. FL ditetapkan dengan panjang gelombang pengujaan bagi TK CdS ialah 200 nm dan direkodkan pada daripada panjang gelombang 400 hingga 800 nm. Puncak pancaran itu mewakili eksiton TK CdS pada tiga nilai pH yang berbeza iaitu dalam medium alkali (pH8, pH9 dan pH10) kerana pada medium alkali memberi nanohablur TK CdS pada saiz yang kecil berbanding medium berasid. Untuk puncak spektrum TK CdS dengan nilai pH8 berada pada panjang gelombang 570 nm iaitu berada dalam julat puncak kuning

manakala puncak bagi TK CdS dengan nilai pH9 muncul pada 624 nm iaitu merupakan dalam julat puncak merah. Manakala TK CdS dengan nilai pH10 pula menunjukkan puncak berada pada panjang gelombang 566 nm iaitu berada dalam julat puncak hijau, dengan kesemua puncak FL ini memberi anjakan biru berbanding CdS pukal (650 nm)(Cao & Wang 2004).

Nanohablur pada pH8 memberi puncak tertinggi disebabkan pada pH ini nanohablur mampu berubah pada posisi yang tepat dan membentuk TK CdS pada kehabluran yang tinggi (Rezagholipour Dizaji & Parand 2014). Oleh itu, pada pH8, TK CdS memberi puncak FL yang terbaik berbanding pH lain. Untuk TK CdS dalam bentuk larutan akues, sifat optik juga boleh dipengaruhi oleh komposisi kimia iaitu dengan perubahan nilai pH larutan. Pada nilai pH yang tinggi, permukaan TK CdS diselaputi oleh kadmium hidroksida dan ion sulfur juga terikat padanya. Mekanisma ini telah menutup perangkap lubang yang menyebabkan eksiton FL terhasil (Chen & Hou 2007). Hal ini menjadikan TGA bebas untuk meresap masuk ke dalam TK CdS yang menyebabkan penambahbaikan permukaan TK CdS berlaku hasil daripada modifikasi TGA tersebut. Oleh yang demikian, pancaran FL TK CdS meningkat (Xu et al. 2011).

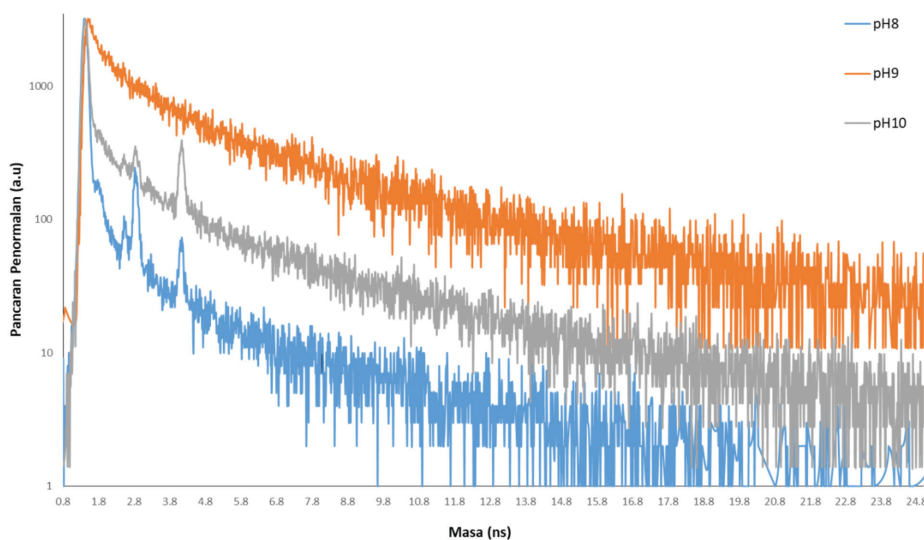
Seperti yang diketahui, sifat optik TK CdS boleh dipengaruhi oleh perubahan saiznya. Didapati apabila saiz zarah mengecil, jurang jalur meningkat. Oleh itu, foton yang terpancar mempunyai tenaga yang tinggi dan memberikan puncak fotopendarcahaya pada panjang gelombang yang pendek (Gupta & Ramrakhiani 2009). Anjakan yang berlaku pada spektra keserapan UV dan FL ini dirujuk sebagai anjakan *Stoke* dengan bentuk, struktur dan keadaan kimia yang berbeza juga memainkan peranan dalam pembentukan puncak FL dan keserapan UV TK CdS ini. Puncak FL yang terbesar dibandingkan dengan tepian-jalur keserapan UV ini telah menunjukkan kehadiran TK CdS dengan memberi pancaran pada keadaan-terperangkap

dan bukannya pancaran pada tepian-jalur. Keadaan-terperangkap ini berlaku apabila transisi elektron antara keadaan-terperangkap dan jalur konduksi atau jalur valensi yang terhasil pada panjang gelombang, lebih panjang daripada pancaran pada tepian-jalur.

Di sini, ia mempunyai pelbagai pancaran pada keadaan-terperangkap antaranya adalah pancaran pada panjang gelombang yang berbeza dan semua pancaran ini menghasilkan puncak FL bagi TK CdS dengan menghasilkan puncak pancaran yang lebar (Hui 2008). Singh et al. (2013) melaporkan puncak pancaran pada tenaga rendah adalah daripada 500-700 nm yang terhasil apabila gabungan semula cas pembawa berlaku dan diperangkap pada keadaan kecacatan-permukaan kerana pembawa cas ini yang memberi pancaran FL tersebut. Oleh itu, spektra pancaran FL yang lebar ini menunjukkan taburan saiz TK CdS yang terhasil adalah tidak menjurus (Singh et al. 2013). Puncak pancaran FL tersebut lebar disebabkan oleh kesan saiz kuantum menjadi semakin lemah, mekanisme pematangan Ostwald antara penyebab untuk mendapat puncak yang lebar ini (Yao et al. 2015).

Nilai pH ketika sintesis TK CdS larut air adalah faktor yang sangat penting dan perlu diambil kira (Yao et al. 2015). Oleh itu, pengaruh nilai pH dikaji untuk penyelidikan ini dan didapati keadaan berasid dan beralkali kuat adalah tidak bagus untuk sintesis TK CdS kerana pada keadaan asid kuat, adalah sukar untuk TGA dan  $Cd^{2+}$  menghasilkan Cd-SR kompleks. Manakala apabila pada keadaan beralkali kuat pula ion  $OH^-$  yang berlebihan bergabung dengan ion  $Cd^{2+}$  lalu membentuk mendakan dan mengurangkan pancaran FL (Yao et al. 2015). Untuk uji kaji ini, pH8 adalah yang terbaik untuk mendapat nilai pancaran FL yang tertinggi. Selain itu, saiz CdS meningkat apabila CdS disintesis pada pH yang rendah.

Spektoskopi yang menunjukkan pereputan sampel adalah teknik yang penting untuk memahami mekanisme pendarflour dengan membandingkan pereputan eksiton.



RAJAH 7. Pereputan pendarflour bagi CdS-TGA pada pH8, pH9 dan pH10

Pada umumnya, pereputan bieksponen boleh mencerap TK samada daripada iluminasi jenis radioaktif ataupun tidak. Komponen yang laju ( $\tau_1$ ) adalah daripada iluminasi bukan-radioaktif seperti kecacatan permukaan yang terdiri daripada lubang dan elektron yang terperangkap dan penggabungan kembali eksiton, juga mengurangkan nilai hasil kuantum (HQ) yang juga, selalunya mempunyai jangka hayat yang lama (Durmusoglu et al. 2017; Wang et al. 2018). Komponen yang perlahan ( $\tau_2$ ) adalah daripada lubang dan elektron yang bergabung kembali iaitu yang mengalami masa rehat yang lebih lama dan mempunyai jangka hayat yang pendek hasil daripada pereputan radioaktif yang disebabkan oleh gabungan semula tepian-jalur atau penggabungan semula elektron-lubang pada permukaan (Durmusoglu et al. 2017; Wang et al. 2018). Perbandingan amplitud komponen laju ( $B_1$ ) dan perlahan ( $B_2$ ) boleh memberi informasi mengenai perubahan mekanisme pendarflour selepas proses seperti pertumbuhan bahagian luar TK juga pertukaran ligan (Durmusoglu et al. 2017).

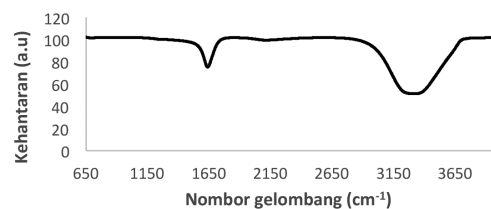
Uji kaji pereputan pendarflour yang menunjukkan jangka hayat TK CdS ditunjukkan dalam Rajah 7. Bacaan jangka hayat diambil selepas 24 jam daripada sampel yang dihasilkan. Pereputan pendarflour diperoleh dengan panjang gelombang eksitasi 376.4 nm.

Jadual 2 menunjukkan jangka hayat pereputan bagi CdS. Masa pereputan purata ( $\tau_{\text{purata}}$ ) meningkat daripada CdS pH8 kepada CdS pH10, juga jangka hayat pereputan komponen laju adalah pendek manakala komponen perlahan adalah lebih panjang. Ini menunjukkan dengan adanya perubahan pH kepada alkali lebih kuat untuk TK CdS dapat meningkatkan pancaran pendarflour. Hal ini adalah disebabkan oleh pengurangan oleh eksiton pada teras TK apabila diselaputi pada keadaan pH alkali kuat lalu mengecilkan saiz TK dan memberi nilai jangka hayat yang lebih lama. Oleh itu, pereputan yang pendek iaitu  $\tau_1$  adalah disebabkan oleh kurangnya bilangan eksiton bagi iluminasi bukan-radioaktif seperti kecacatan permukaan yang terdiri daripada lubang dan elektron yang terperangkap dan penggabungan kembali eksiton. Manakala, pereputan jangka hayat bagi komponen perlahan,  $\tau_2$  dan  $\tau_3$  menunjukkan jangka hayat yang lebih lama yang disebabkan oleh gabungan semula tepian-jalur atau penggabungan semula elektron-lubang pada permukaan (Durmusoglu et al. 2017) hasil daripada TGA yang mempunyai ion SH<sup>-</sup> yang menyelaputi CdS dan medium pH alkali disekelilingnya. Puncak pereputan dilukis dengan menggunakan program kinetik dua eksponen. Masa purata pereputan ( $\tau_{\text{purata}}$ ) bagi CdS bagi pH8, pH9 dan pH10 telah dikira dan memberi nilai 0.9888,

2.4470, 2.7141 yang bergantung kepada jangka hayat  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  dan  $\tau_3$ .

Difahami apabila nanohablur disalut, maka saiz nanohablur dapat dikawal. Oleh itu, kumpulan berfungsi tiol (HS<sup>-</sup>) bagi asid tioglikolik (TGA) yang digunakan sebagai agen penstabil telah melekat pada ion Cd<sup>2+</sup> pada permukaan manakala kumpulan berfungsi karboksil (COO<sup>-</sup>) pada hujung yang lain pada TGA telah bertindak balas dengan pH alkali di dalam medium. Hasilnya, TK CdS menjadi stabil dan terserak antara satu dengan lain hasil daripada repulsi elektrostatik (Hui 2008). Selain itu, bagaimana TGA berfungsi untuk menstabilkan ion kadmium pada nilai pKa kumpulan tiol ialah 8.3 telah dibincangkan oleh Singh et al. (2013). Pada nilai pH yang tinggi, banyak kumpulan tiol dalam TGA dinyahhidrogenkan. Oleh itu, ikatan kovalen antara TGA dan ion kadmium (Cd<sup>2+</sup>) pada permukaan TK menjadi lebih kuat (Singh et al. 2013). Pada nilai pH yang tinggi, TGA juga akan menghasilkan kumpulan berfungsi karboksil dengan cas negatif yang membantu nanohablur terserak dengan baik (Li et al. 2007). Tambahan pula kelarutan TK CdS akan berkurang apabila pH meningkat, lalu memberi kelebihan dalam proses nukleasi dan pembentukan TK CdS (Singh et al. 2013). Gabungan kumpulan berfungsi tiol pada TGA dan Cd<sup>2+</sup> bukan sahaja memberikan kestabilan hidrofilik tetapi juga memberikan hasil kuantum bagi pendarflour yang tinggi kerana saiz TK CdS dapat dikawal dan dapat dihasilkan dalam saiz kecil daripada 5 nm pada pH yang tinggi (Zhu et al. 2013).

Untuk mengesahkan pembentukan TK CdS dan interaksinya dengan TGA, maka analisis spektroskopi FTIR dilakukan. Rajah 8 diperoleh pada julat nombor gelombang daripada 650 sehingga 4000 cm<sup>-1</sup>. Maka dengan itu lebar puncak bagi kadmium untuk TK CdS tidak dapat dikesan kerana nombor gelombang kadmium berada pada julat bermula dari 500 cm<sup>-1</sup>. Manakala, puncak tajam yang sederhana kuat didapati pada 1650 cm<sup>-1</sup> dan ini disebabkan oleh getaran rengangan kumpulan sulfida. Puncak lebar yang didapati pada posisi 3324 cm<sup>-1</sup> adalah disebabkan oleh



RAJAH 8. Spektra transformasi Fourier inframerah TK CdS dengan penstabil asid tioglikolik (TGA)

JADUAL 2. Pengaruh pH terhadap jangka hayat pendarflour CdS

Sampel	$\tau_1$ (ns)	$B_1$ (%)	$\tau_2$ (ns)	$B_2$ (%)	$T_3$ (ns)	$B_3$ (%)	$T_{\text{purata}}$ (ns)	$\chi^2$
CdS-pH8	0.0373	0.133	1.4570	0.029	1.4721	-0.027	0.9888	1.738
CdS-pH9	0.2088	0.206	1.6543	0.023	5.4748	0.019	2.4470	1.095
CdS-pH10	0.0401	0.127	1.6231	0.003	6.1183	0.001	2.7141	1.26



getaran regangan O-H daripada molekul air. Kehadiran puncak lebar ini adalah disebabkan oleh kelembapan yang tinggi dalam larutan (Kumar et al. 2015) kerana TK CdS dihasilkan di dalam larutan akues.

#### KESIMPULAN

Kajian ini menunjukkan sifat optik keserapan UV dan pancaran FL TK CdS meningkat dengan meningkatnya nilai tenaga jurang jalur apabila saiz TK CdS mengecil apabila dihasilkan dalam medium larutan akues pada pH alkali. Didapati bahawa puncak fotopendarcahaya yang paling tinggi ialah bagi TK CdS dalam medium akues pada pH8. Namun begitu, TK CdS pada pH10 memberi TK CdS pada julat puncak berwarna hijau iaitu saiz TK CdS adalah lebih kecil berbanding pada pH8 yang puncaknya muncul pada julat puncak berwarna kuning. Hal ini berlaku disebabkan oleh modifikasi agen penstabil TGA yang berlaku pada permukaan TK CdS. Selain itu, penyerakan yang baik bagi nanohablur TK CdS juga turut berlaku disebabkan kehadiran kumpulan berfungsi karboksil daripada TGA yang menghasilkan tolakan elektrostatik.

#### PENGHARGAAN

Setinggi-tinggi penghargaan kepada geran FRGS/1/2014/SG06/UKM/03/1 yang diterima daripada Kementerian Pendidikan Tinggi (KPT) dan GGPM-2014-034 yang diberi oleh Universiti Kebangsaan Malaysia bagi menjalankan kajian ini.

#### RUJUKAN

- Agostiano, A., Catalano, M., Curri, M.L., Della Monica, M., Manna, L. & Vasanelli, L. 2000. Synthesis and structural characterisation of CdS nanoparticles prepared in a four-components 'water-in-oil' microemulsion. *Micron* 31(3): 253-258.
- Brus, L.E. 1984. Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. *The Journal of Chemical Physics* 80(9): 4403-4409.
- Cao, Y.C. & Wang, J. 2004. One-pot synthesis of high-quality zinc-blende CdS nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* 126: 14336-14337.
- Chen, K. & Hou, S. 2007. Poly (vinyl amine) stabilized colloidal CdS quantum dots of color-tunable photoluminescence: Syntheses and optical properties 3. 2 effect of polymer conformation on the size of CdS QDs. *NSTI-Nanotech.* 4: 389-392.
- Durmusoglu, E.G., Yildizhan, M.M., Gulgun, M.A. & Acar, H.Y. 2017. Production of small, stable PbS/CdS quantum dots via room temperature cation exchange followed by a low temperature annealing processes. *The Journal of Physics Chemistry C* 121(45): 25520-25530.
- Gupta, P. & Ramrakhiani, M. 2009. Influence of the particle size on the optical properties of CdSe nanoparticles. *The Open Nanoscience Journal* 3: 15-19.
- Hasanzadeh, J., Farjami Shayesteh, S. & Abdolazadeh Ziabari, A. 2014. Effect of pH on the optical properties of doped CdS (Cu, Fe) nanoparticles incorporated in TG as the capping agent. *Acta Physica Polonica A* 126(3): 713-716.
- Hassanien, A.S., Aly, K.A. & Akl, A.A. 2016. Study of optical properties of thermally evaporated ZnSe thin films annealed at different pulsed laser powers. *Journal of Alloys and Compounds* 685: 733-742.
- Hui, L. 2008. Synthesis and characterization of aqueous quantum dots for biomedical applications. PhD Thesis. Drexel University, Philadelphia (tidak diterbitkan).
- Kumar, N., Purohit, L.P. & Goswami, Y.C. 2015. Spin coating of highly luminescent Cu doped CdS nanorods and their optical structural characterizations. *Chalcogenide Letters* 12(6): 333-338.
- Li, H., Shih, W.Y. & Shih, W.H. 2007. Synthesis and characterization of aqueous carboxyl-capped CdS quantum dots for bioapplications. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 46(7): 2013-2019.
- Mathur, V., Rathore, K.S. & Sharma, K. 2013. Evaluation of energy band gap, thermal conductivity, phase transition temperature and elastic response of PS/CdS semiconducting optical nanocomposite. *World Journal of Nano Science and Engineering* 3: 93-99.
- Nath, S.S., Chakdar, D., Gope, G. & Avasthi, D.K. 2008. Characterization of CdS and ZnS quantum dots prepared via a chemical method on SBR latex. *Journal of Nanotechnology Online* 4: 1-6.
- Patel, A.A., Wu, F., Zhang, J.Z., Torres-Martinez, C.L., Mehra, R.K., Yang, Y. & Risbud, S.H. 2000. Synthesis, optical spectroscopy and ultrafast electron dynamics of PbS nanoparticles with different surface capping. *The Journal of Physical Chemistry B* 104(49): 11598-11605.
- Rathore, K., Patidar, D., Janu, Y., Saxena, N.S., Sharma, K. & Sharma, T.P. 2008. Structural and optical characterization of chemically synthesized ZnS nanoparticles. *Chalcogenide Letters* 5(6): 105-110.
- Rathore, K.S., Patidar, D., Saxena, N.S. & Sharma, K. 2010. Cadmium sulphide nanocrystallites: Synthesis, optical and electrical studies. *AIP Conference Proceedings* 1249: 145.
- Rezagholipour Dizaji, H. & Parand, P. 2014. Tuning the luminescence of CdS quantum dots by a simple method. *Journal of Nanostructures* 4(2): 193-197.
- Salih, W.B. 2010. The study of optical properties of thin films Cd<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>S prepared by chemical spray pyrolysis technique. *J. of University of Anbar for Pure Science* 4(2): 2-7.
- Shamsudin, S.A., Radiman, S., Ghamsari, M.S. & Khoo, K.S. 2009. Synthesis CdS nanocrystals in various pH values. *AIP Conference Proceedings* 1136: 292-296.
- Singh, S., Garg, S., Chahal, J., Raheja, K., Singh, D. & Singla, M.L. 2013. Luminescent behavior of cadmium sulfide quantum dots for gallic acid estimation. *Nanotechnology* 24(115602): 1-8.
- Tiwari, S. & Tiwari, S. 2006. Electrical and optical properties of CdS nanocrystalline semiconductors. *Crystal Research and Technology* 41(1): 78-82.
- Unni, C., Philip, D. & Gopchandran, K.G. 2008. Studies on optical absorption and photoluminescence of thioglycerol-stabilized CdS quantum dots. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 71(4): 1402-1407.
- Wang, Y., Lu, J., Tong, Z., Li, B. & Zhou, L. 2011. Facile synthesis of CdS nanocrystals using thioglycolic acid as a sulfur source and stabilizer in aqueous solution. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia* 25(3): 393-398.
- Wang, Z., Xing, X., Yan, Y., Zhao, R., Zou, T. & Wang, Z. 2018. One-step hydrothermal synthesis of thioglycolic acid capped



- CdS quantum dots as fluorescence determination of cobalt ion. *Nature/Scientific Report* 8(8953): 1-12.
- Xu, S., Wang, C., Zhang, H., Wang, Z., Yang, B. & Cui, Y. 2011. pH-sensitive photoluminescence for aqueous thiol-capped CdTe nanocrystals. *Nanotechnology* 22(315703): 1-12.
- Yao, J., Yang, M., Liu, Y. & Duan, Y. 2015. Fluorescent CdS quantum dots: Synthesis, characterization, mechanism and interaction. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 15(5): 3720-3727.
- Zhu, Y., Li, Z., Chen, M., Cooper, H.M., Lu, G.Q.(M). & Xu, Z.P. 2013. One-pot preparation of highly fluorescent cadmium telluride/cadmium sulfide quantum dots under neutral-pH condition for biological applications. *Journal of Colloid and Interface Science* 390(1): 3-10.

School of Applied Physics  
Faculty of Science and Technology  
Universiti Kebangsaan Malaysia  
43600 UKM Bangi, Selangor Darul Ehsan  
Malaysia

\*Pengarang untuk surat-menyurat; email: aisyah@ukm.edu.my

Diserahkan: 30 April 2018

Diterima: 2 Ogos 2018