

Peningkatan Isyarat SERS Berdasarkan Pemerangkapan Foton oleh Nanorod ZnO Vertikal Terbantu Suhu untuk aplikasi CKD

(SERS Signal Enhancement Based on Photon Trapping by Thermally Assisted Vertical ZnO Nanorod for CKD Applications)

NUR ADLIHA ABDULLAH, MOHD ZULHAKIMI AB. RAZAK, TENGGU HASNAN TENGGU ABDUL AZIZ* & MUHAMAD MAT SALLEH

Institute of Microengineering and Nanoelectronics, Universiti Kebangsaan Malaysia, 43600 UKM Bangi, Selangor, Malaysia

Diserahkan: 19 Ogos 2024/Diterima: 22 Disember 2024

ABSTRACT

Developing a sensitive and selective Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) substrate plays a crucial role in biomedical applications. In this study, the semiconductor material, ZnO is used as a SERS substrate to detect creatinine in determining an individual's kidney health status. ZnO as a SERS substrate was synthesized with temperature variations at 50 °C, 80 °C, 110 °C, and 140 °C to produce vertically aligned ZnO nanorod, optimizing photon trapping and subsequently enhancing the SERS signal. The effect of temperature on ZnO growth was systematically studied using FESEM, UV-Vis spectroscopy, and XRD analysis. The optimum growth temperature at 80 °C produced uniform vertically aligned ZnO nanorods with an average crystallite size of 29.48 nm. These vertical ZnO structures possess a large active surface area, enabling optimal photon trapping. The structure demonstrated a 29% enhancement in the SERS signal when tested for creatinine detection, with an enhancement factor (EF) of 3.09×10^1 . This study proves the performance of vertically aligned ZnO nanorods in photon trapping to enhance SERS signals for biomedical applications.

Keywords: Creatinine; growth temperature; photon trapping; SERS mechanism; vertical ZnO nanorods

ABSTRAK

Pembangunan substrat Spektroskopi Serakan Raman Permukaan Diperkuat (SERS) yang sensitif dan bersifat selektif dapat memainkan peranan penting dalam aplikasi bidang bioperubatan. Dalam kajian ini, bahan semikonduktor ZnO digunakan sebagai substrat SERS untuk mengesan kepekatan kreatinin bagi menentukan tahap kesihatan ginjal individu. Bahan semikonduktor ZnO sebagai substrat SERS disintesis dengan variasi suhu pada 50 °C, 80 °C, 110 °C dan 140 °C bagi menghasilkan ZnO berstruktur nanorod vertikal untuk mengoptimumkan pemerangkapan foton dan seterusnya meningkatkan isyarat SERS. Kesan suhu terhadap pertumbuhan ZnO telah dikaji dengan terperinci menggunakan alatan FESEM, spektroskopi UV-Vis dan XRD. Suhu pertumbuhan optimum pada 80 °C berjaya menghasilkan nanorod ZnO vertikal yang sekata dengan purata saiz hablurnya adalah 29.48 nm. Struktur ZnO vertikal ini mempunyai luas permukaan aktif yang besar, membolehkan pemerangkapan foton secara optimum berlaku. Struktur ini telah menunjukkan peningkatan isyarat SERS sebanyak 29% setelah diuji dalam pengesanan kreatinin dengan EF 3.09×10^1 . Kajian ini membuktikan prestasi penggunaan nanorod ZnO vertikal dalam pemerangkapan foton bagi meningkatkan isyarat SERS untuk bidang bioperubatan.

Kata kunci: Kreatinin; mekanisme SERS; nanorod ZnO vertikal; pemerangkapan foton; suhu pertumbuhan

PENGENALAN

Kreatinin, sejenis terbitan protein adalah merupakan salah satu komponen urin yang terhasil di dalam tubuh seseorang individu. Kreatinin bertindak sebagai salah satu penanda aras bagi mengetahui tahap kesihatan ginjal pada individu. Mengenal pasti tahap kepekatan kreatinin dalam urin adalah perlu dalam pemeriksaan ginjal bagi mengetahui fungsi ginjal berada pada tahap yang baik kerana peranan ginjal adalah sangat penting dalam mengeluarkan sisa toksik

daripada badan. Dalam diagnosis perubatan, pengesanan kreatinin pada kepekatan yang tinggi menunjukkan bahawa terdapat ketirisan fungsi penapisan ginjal pada seseorang individu (Abdullah et al. 2017). Oleh itu, pemeriksaan dan pengesanan awal kandungan kreatinin adalah penting bagi menentukan tahap kegagalan ginjal dan seterusnya dapat mencegah daripada berlakunya kerosakan buah pinggang dan dapat membendung kerosakan buah pinggang menjadi lebih teruk.

Terdapat pelbagai pendekatan telah digunakan untuk mengkaji kandungan kreatinin pada seseorang individu seperti kaedah reaksi Jaff (Randviir, Kampouris & Banks 2013), kromatografi cecair prestasi tinggi (HPLC) (Burton, Honglan & Yinfa 2013) dan spektroskopi Raman (RS) (Giorgis et al. 2008). Berbeza dengan pendekatan konvensional lainnya, penggunaan kaedah RS adalah lebih baik kerana kaedah ini tidak memerlukan pengasingan kimia dan membolehkan pengukuran secara kualitatif dan kuantitatif dilakukan. Namun begitu, kaedah RS yang konvensional tidak menghasilkan kepekaan yang baik dalam mengesan molekul sesuatu bahan. Kekuatan serakan Raman bagi kebanyakan molekul adalah rendah dan membawa kepada isyarat Raman yang lemah dan kaedah ini memerlukan kepekatan analit molekul yang lebih tinggi untuk pengesanan (Li et al. 2015).

Spektroskopi Serakan Raman Permukaan Diperkuat (SERS) merupakan salah satu kaedah perintis yang dapat mengatasi kelemahan pada kaedah serakan Raman konvensional. Kaedah SERS ini telah dikenali sebagai satu kaedah yang berpengaruh dalam pengesanan biomolekul dengan lebih selektif, dapat meningkatkan kepekaan pengesanan dan berkeupayaan dalam mengesan molekul pada kepekatan yang rendah (Abdullah et al. 2016; Zhu et al. 2020). Keberkesanan SERS adalah bergantung kepada substrat yang digunakan. Ini kerana substrat SERS yang baik berupaya meningkatkan isyarat Raman melalui dua jenis mekanisme penguatan iaitu penguatan elektromagnet dan penguatan kimia. Antara bahan semikonduktor yang menjadi tumpuan para penyelidik dan biasanya digunakan sebagai substrat SERS ialah zink oksida (ZnO). Bahan ZnO ini mempunyai kestabilan kimia yang baik, bersifat bioserasi dan mempunyai ciri pengaktifan aktiviti Raman; menjadikannya salah satu bahan yang berpotensi untuk digunakan dalam meningkatkan isyarat serakan Raman berasaskan kaedah SERS. Kajian yang dijalankan oleh Liu et al. (2020) menggunakan bahan ZnO bersama nanozarah *argentum* dalam pengesanan molekul antidiabetik *pioglitazone* menggunakan kaedah SERS telah berjaya meningkatkan isyarat serakan Raman dengan tahap kepekatan yang rendah iaitu pada 1 nM. Kumpulan penyelidik Tang pula melaporkan penggunaan bahan ZnO-Ag sebagai substrat SERS dapat mengesan molekul *biphenyl polychlorinated* pada kepekatan terendah iaitu 10^{-11} M (Tang et al. 2012). Manakala penggunaan bersama bahan ZnO dan nanozarah Ag sebagai substrat SERS juga dilaporkan berjaya mengesan molekul bahan *4-nitrophenol* pada kepekatan terendahnya iaitu 1.49×10^{-13} M (Kumar et al. 2021). Namun begitu, bahan logam Ag adalah tidak stabil dan mudah teroksidasi yang mengakibatkan keupayaan pengesanan merosot dan kurang sensitif seterusnya mempengaruhi kepekaannya sebagai substrat SERS.

Oleh itu, dalam penyelidikan ini, kami mengkaji dengan terperinci tentang bahan ZnO tunggal dengan struktur nanorod vertikal sebagai substrat SERS untuk

mengesan molekul kreatinin. Penggunaan ZnO dengan struktur nanorod vertikal ini dijangka dapat meningkatkan isyarat serakan Raman bagi pengesanan molekul kreatinin berdasarkan kadar pemerangkapan foton (Liu et al. 2021). Mekanisme interaksi antara struktur nanorod ZnO vertikal dan analit kreatinin terhadap peningkatan isyarat serakan Raman akan dibincangkan dengan lebih terperinci.

BAHAN DAN KAEDAH

Bahan kimia yang digunakan dalam proses sintesis zink oksida berstruktur nanorod adalah seperti berikut; heksametilenetetramina (HMT) dengan peratus ketulenan sebanyak 99%, zink nitrat heksahidrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$) dengan 98% ketulenan dan zink asetat dihidrat ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$) pada peratus ketulenan $\geq 99\%$. Kesemua bahan kimia yang dibekalkan oleh pihak Sigma Aldrich ini digunakan secara terus tanpa melalui proses penulenan.

SINTESIS NANOROD ZNO

Filem nipis zink oksida berstruktur nanorod disintesis dengan menggunakan teknik pembenihan hidroterma. Sebanyak 80 μL larutan pembenih yang terhasil daripada 10 mM zink asetat dihidrat yang dilarutkan di dalam etanol mutlak telah dititiskan di atas permukaan substrat silikon dan disalut putar pada kelajuan 3000 rpm selama 30 saat. Kemudiannya, substrat silikon tersebut disepuh lindap pada suhu 100 °C selama 15 minit. Langkah pembenihan ini diulang sebanyak tiga kali. Setelah itu, ia disepuh lindap selama 1 jam pada suhu 275 °C dan disejukkan pada suhu bilik untuk proses pertumbuhan ZnO seterusnya. Substrat silikon yang disediakan sebelumnya dimasukkan ke dalam bikar yang mengandungi larutan penumbuh terdiri daripada campuran zink nitrat heksahidrat dan HMT yang masing-masing berkepekatan 10 mM. Bikar tersebut kemudiannya dimasukkan ke dalam ketuhar gelombang dan dipanaskan pada suhu 50 °C selama 5 jam. Setelah itu, substrat silikon tersebut dicuci menggunakan air ternyah ion dan dikeringkan dengan menggunakan semburan gas nitrogen sebelum disepuh lindap pada suhu 275 °C selama 1 jam. Di sini, satu lapisan nipis berwarna putih telah terbentuk di atas permukaan substrat silikon tersebut yang menunjukkan bahawa struktur ZnO telah berjaya terbentuk. Proses pertumbuhan ZnO ini diulang semula selama 5 jam bagi suhu 80 °C, 110 °C dan 140 °C. Pemilihan julat suhu ini adalah untuk memberi kawalan berperingkat dalam mengkaji perubahan kinetik dan termodinamik tindak balas yang mempengaruhi proses sintesis nanorod ZnO.

PENYEDIAAN SERS

Untuk menguji kepekaan filem nipis ZnO nanorod sebagai substrat SERS, kreatinin dengan ketulenan sebanyak 98% yang dibekalkan oleh pihak Sigma Aldrich telah digunakan sebagai molekul analit. Larutan kreatinin dengan

kepekatan 1×10^{-1} M disediakan di dalam 5 mL air ternyah ion. Kemudian, sebanyak 80 μ L larutan kreatinin tersebut telah dititiskan di atas substrat ZnO dan dikeringkan di bawah sinaran lampu halogen dengan kuasa 70-Watt. Spektrum Raman bagi molekul analit kreatinin dicerap dengan menggunakan sistem Raman yang terdiri daripada sumber cahaya laser, kebuk sensor, serat optik dan sebuah komputer sebagai satu sistem analisis.

HASIL DAN PERBINCANGAN

MORFOLOGI NANOROD ZnO PADA SUHU PERTUMBUHAN BERBEZA

Imej struktur morfologi ZnO yang terhasil daripada proses sintesis pada empat suhu berbeza telah dicerap dengan menggunakan alatan FESEM. Rajah 1 memaparkan imej FESEM dari pandangan atas filem nipis ZnO berstruktur nanorod yang ditumbuhkan pada suhu 50 °C, 80 °C, 110 °C dan 140 °C selama 5 jam. Rajah 1(a) menunjukkan imej nanorod ZnO yang ditumbuhkan pada suhu 50 °C. Secara umumnya, zarah nanorod ZnO terbentuk hasil daripada tindak balas larutan prekursor di dalam air yang menghasilkan ion Zn^{2+} dan OH^- . Pada suhu rendah (50 °C), dapat diperhatikan bahawa tiada pembentukan struktur nanorod kelihatan. Ini kerana pada suhu yang rendah, proses nukleasi ZnO berlaku dengan sangat perlahan, tenaga kinetik antara ion Zn^{2+} dan OH^- adalah lemah dan tidak mencukupi untuk membentuk nanorod ZnO dengan cepat. Keadaan ini juga membawa kepada penghasilan zarah ZnO yang tumbuh tidak teratur dan bersaiz kecil dengan purata ukurannya sekitar 13.60 nm. Keadaan ini telah membantutkan proses pertumbuhan nanorod ZnO dan menghasilkan struktur nanorod yang terlalu kecil dan tidak sekata (Wahid et al. 2023).

Apabila suhu ditingkatkan kepada 80 °C, mendapan yang terhasil di atas permukaan substrat silikon mula kelihatan berbentuk nanorod yang tumbuh secara vertikal dan memenuhi ruang permukaan substrat silikon seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 1(b). Nanorod yang terhasil pada suhu ini tumbuh seragam dengan purata diameternya adalah 30.16 nm. Pada suhu ini, reaksi antara ion Zn^{2+} dan OH^- mempunyai tenaga kinetik dan termal yang mencukupi untuk membentuk nukleus ZnO dan membolehkan berlakunya proses nukleasi zarah ZnO dengan lebih pantas. Ini telah menghasilkan lebih banyak zarah nanorod ZnO dengan saiz yang lebih besar dan memenuhi ruang permukaan substrat. Pada suhu ini, pertumbuhan nanorod kelihatan lebih dominan terarah pada *c-axis* kerana kadar nukleasinya yang optimum memberikan lebih banyak ruang bagi zarah ZnO untuk berkembang tumbuh secara vertikal di atas permukaan substrat (Fudzi et al. 2018). Nanorod ZnO vertikal ini mempunyai luas permukaan aktif yang optimum yang menyumbang kepada lebih banyak tapak aktif untuk berlakunya interaksi antara cahaya dan analit kajian pada permukaan substrat. Nanorod vertikal ini

yang tumbuh secara seragam pada keseluruhan permukaan substrat dijangka berupaya meningkatkan pengesanan isyarat SERS. Justeru, mendorong kepada kesesuaian struktur ini untuk diaplikasikan dalam analisis berskala nano (Fudzi et al. 2018; Mufti et al. 2018).

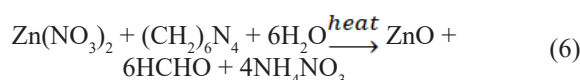
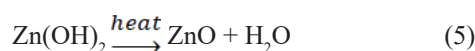
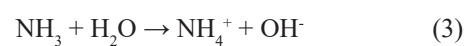
Rajah 1(c) menunjukkan pertumbuhan struktur nanorod ZnO pada suhu 110 °C. Dapat diperhatikan bahawa struktur nanorod yang terbentuk pada suhu ini tumbuh secara rawak dan bersaiz besar dengan purata diameternya adalah 310.47 nm. Struktur nanorod ZnO tersebut tumbuh secara tidak sekata, saling berkembar dan bersilang-silang antara satu sama lain. Pada suhu yang lebih tinggi, kadar peleraian permukaan dan nukleasi ZnO telah meningkat dengan cepat. Reaksi antara ion Zn^{2+} dan OH^- secara berterusan lebih tertumpu kepada hujung nanorod, menyebabkan pemanjangan nanorod dalam arah tertentu dan menghasilkan struktur nanorod yang lebih besar dan tidak seragam. Tenaga kinetik untuk pertumbuhan hablur dan restrukturisasi permukaan juga meningkat (Meng, Yu & Yang 2013).

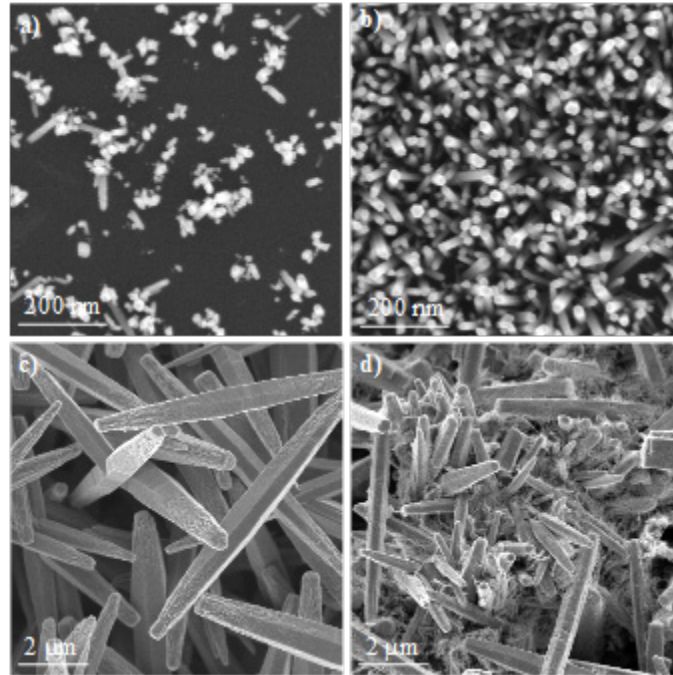
Pada suhu pertumbuhan yang lebih tinggi iaitu 140 °C, nanorod ZnO yang tumbuh kelihatan lebih pendek dengan ukuran purata diameternya adalah 217.97 nm. Peningkatan suhu ini mencadangkan berlakunya kerosakan struktur seperti dalam Rajah 1(d). Hal ini kerana tenaga kinetik antara ion pada suhu ini adalah lebih agresif dan meningkatkan kadar nukleasi dengan lebih pantas. Kadar nukleasi berlebihan ini menghasilkan nukleus ZnO yang banyak, menyebabkan berlaku persaingan antara nanorod semasa proses pertumbuhan, mengakibatkan kecacatan pada struktur nanorod seterusnya merosakkan juga struktur hablurnya. Kestabilan nanorod pada pengaruh suhu ini adalah berkurangan berbanding dengan suhu yang lebih rendah (Shaziman et al. 2015). Berikut disertakan persamaan kimia bagi tindak balas larutan prekursor dalam penghasilan zarah nanorod ZnO;

Langkah pembenihan:



Langkah pertumbuhan:





RAJAH 1. Imej FESEM nanorod ZnO yang tumbuh pada empat suhu berbeza; a) 50 °C, b) 80 °C, c) 110 °C dan d) 140 °C

ANALISIS SPEKTRA SERAPAN OPTIK *UV-VIS* TERHADAP STRUKTUR ZnO NANOROD VERTIKAL

Spektrum penyerapan daripada spektroskopi *UV-visible* telah direkodkan untuk mengkaji kesan suhu pertumbuhan yang berbeza terhadap struktur nanorod ZnO berdasarkan sifat penyerapan optik. Kesemua sampel nanorod ZnO menunjukkan puncak penyerapan antara 320 nm hingga 410 nm seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 2. Pada suhu 50 °C, nanorod ZnO menunjukkan spektrum penyerapan optik yang paling lemah dengan keamatan yang rendah iaitu 0.1774 a.u. Ini kerana pembentukan nanorod yang tidak sempurna pada suhu ini menghasilkan luas permukaan aktif yang terhad untuk berlakunya interaksi foton dengan permukaan nanorod dan menyebabkan kecekapan penyerapan foton berkurangan. Apabila suhu meningkat kepada 80 °C, dapat dilihat peningkatan pada penyerapan optik dengan nilai keamatan puncaknya adalah 0.5736 a.u. Nanorod ZnO yang tumbuh secara vertikal dan seragam pada fasa ini mempunyai kawasan permukaan aktif yang luas dan membolehkan lebih banyak penyerapan cahaya dan pemerangkapan foton berlaku. Justeru, akan menghasilkan keamatan penyerapan yang lebih tinggi yang membawa kepada peningkatan kesan plasmonik nanorod ZnO. Keadaan ini akan meningkatkan medan elektromagnetik di sekitar nanorod tersebut dan dijangka menyumbang kepada peningkatan SERS bagi pengesanan molekul sasaran (Ji, Zhao & Ozaki 2016; Shaziman et al. 2015).

Manakala, struktur nanorod ZnO yang lebih besar pada suhu 110 °C menunjukkan spektrum serapan optik dengan puncak yang lebih luas dengan keamatan yang

rendah sekitar 0.5520 a.u. dan berlakunya anjakan biru. Serapan spektrum yang terhasil pada suhu ini disebabkan oleh struktur ZnO nanorod yang tidak seragam dan bercabang yang mengakibatkan penyerapan cahaya dan pemerangkapan foton pada permukaan nanorod tersebut berkurangan, dan mengakibatkan berlakunya penurunan pada kesan LSPR di sekitar nanorod. Pada suhu yang lebih tinggi iaitu 140 °C, dapat diperhatikan keamatan puncak spektrum optik semakin rendah dengan keamatannya sekitar 0.4394 a.u. dan berlakunya anjakan ke arah panjang gelombang yang lebih kecil iaitu anjakan biru. Oleh kerana purata saiz nanorod ZnO yang terbentuk pada fasa ini lebih kecil dengan struktur yang patah, maka luas permukaan aktif nanorod untuk berlakunya pemerangkapan foton juga menjadi semakin menurun. Ini menyebabkan berlakunya penurunan pada kecekapan penyerapan dan menghasilkan keamatan puncak spektrum yang lebih rendah. Apabila kesan pemerangkapan foton menurun pada fasa ini, jurang tenaga menjadi tinggi, lalu menyebabkan berlakunya anjakan biru pada penyerapan spektrum (Abdulrahman et al. 2021).

ANALISIS HABLUR NANOROD ZnO VERTIKAL

Rajah 3 menunjukkan spektrum pembelauan sinar-X (XRD) untuk pertumbuhan nanorod ZnO pada empat suhu berbeza iaitu; 50 °C, 80 °C, 110 °C dan 140 °C. Kesemua spektrum telah diindekskan sebagai struktur hablur wurtzite heksagonal mengikut kad JCPDS no.036-1415. Tiada puncak pembelauan lain daripada

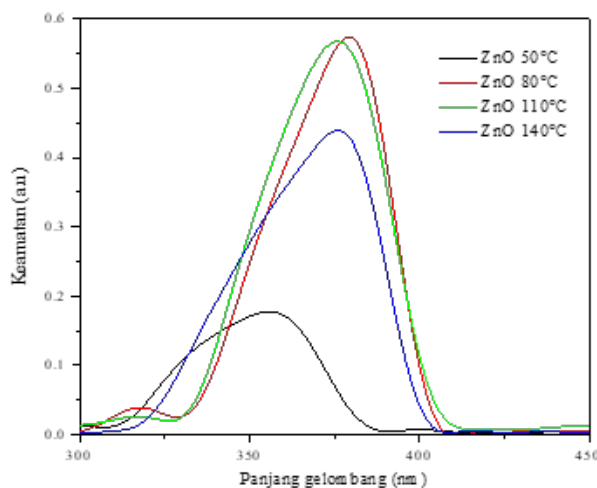
kecacatan hablur telah diamati, mengesahkan ketulenan yang tinggi bagi hablur nanorod ZnO. Berdasarkan Rajah 3, dapat disimpulkan bahawa struktur ZnO yang terhasil menunjukkan keutamaan pertumbuhan di sepanjang satah c iaitu pada $2\theta = 31.70^\circ, 34.35^\circ, 36.25^\circ, 47.50^\circ, 56.60^\circ$ dan 62.8° , masing-masing berpadanan dengan satah hablur kekisi (100), (002), (101), (102), (110) dan (103). Pada suhu pertumbuhan yang rendah iaitu 50°C , puncak pembelauan nanorod ZnO tidak dapat dilihat dengan jelas kerana tiada pembentukan struktur nanorod sempurna di atas permukaan substrat pada suhu rendah ini.

Apabila suhu pertumbuhan meningkat kepada 80°C , dapat dilihat dengan jelas puncak pembelauan sepadan dengan satah (100), (002) dan (101) yang menunjukkan ketulenan hablur yang tinggi bagi struktur nanorod ZnO

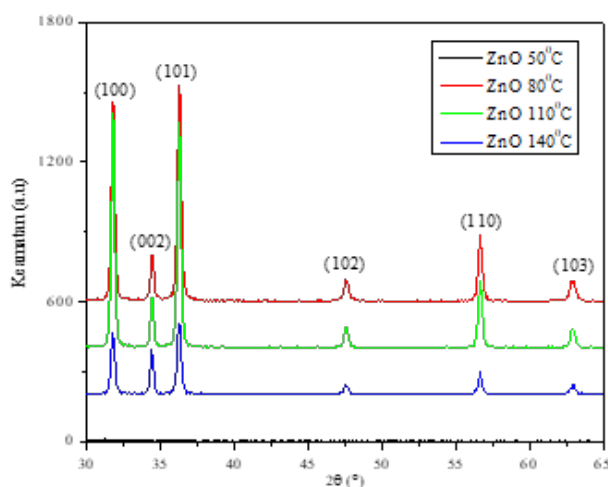
vertikal. Pada suhu ini, purata saiz hablurnya adalah 29.48 nm . Saiz hablur yang lebih besar pada suhu 80°C berbanding dengan 50°C akan menjadikan medan elektromagnet di sekitar permukaan nanorod lebih kuat dan membantu meningkatkan isyarat SERS. Saiz hablur boleh dikira dengan menggunakan persamaan Scherrer seperti berikut;

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (7)$$

dengan D ialah saiz kristal; k ialah pemalar Scherrer (0.89); λ ialah panjang gelombang sumber sinar-X (0.15406); β ialah lebar penuh pada separuh maksimum (FWHM); dan θ ialah kedudukan puncak (Bidier, Hashim & Ahmad 2017; Boukhoubza et al. 2019). Nanorod ZnO vertikal



RAJAH 2. Spektrum serapan UV oleh nanorod ZnO pada suhu pertumbuhan berbeza; 50°C , 80°C , 110°C dan 140°C



RAJAH 3. Spektrum XRD spectra bagi nanorod ZnO pada empat suhu pertumbuhan berbeza; 50°C , 80°C , 110°C dan 140°C

ini tumbuh dengan seragam dan padat di atas permukaan substrat dan menghasilkan isyarat pembelauan yang kuat dan meningkatkan keamatan puncak (Faisal et al. 2020). Seterusnya, dengan peningkatan suhu pertumbuhan kepada 110 °C pula telah menyebabkan saiz purata hablur berkurangan kepada 27.32 nm. Ini disebabkan oleh orientasi dan pertumbuhan nanorod yang tidak sekata dan rawak yang terhasil daripada proses tenaga kinetik dan nukleasi yang cepat dan tidak seragam (Bidier, Hashim & Ahmad 2017; Kareem, Khodair & Mohammed 2020). Keadaan ini juga menyebabkan penurunan keamatan puncak pembelauannya. Pada suhu setinggi 140 °C, kadar reaksi menjadi lebih agresif dan mengakibatkan berlakunya kemerosotan pada struktur ZnO vertikal dan seterusnya menghasilkan nanorod yang patah dan mengecil. Lanjutan daripada itu, keamatan puncak pembelauan telah menurun dan purata saiz hablur juga mengecil kepada 27.04 nm. Ini disebabkan oleh; 1) nukleasi yang keterlaluan dan peningkatan pada tenaga kinetik dan 2) isyarat pembelauan yang lebih lemah disebabkan oleh struktur nanorod yang rosak (Gonzalez-Valls et al. 2011).

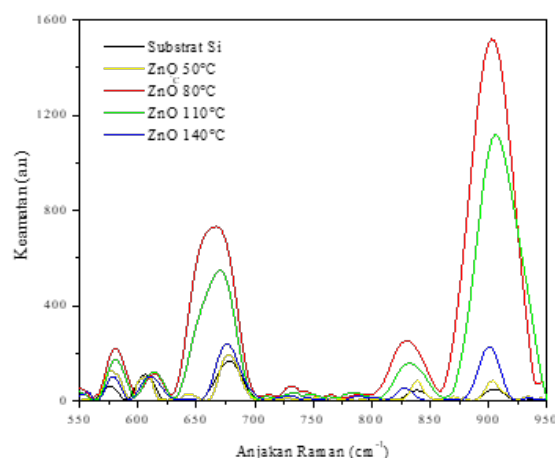
ANALISIS HUBUNGAN STRUKTUR NANOROD DENGAN ISYARAT SERS

Bagi menguji hubungan struktur nanorod ZnO vertikal yang telah disintesis dengan isyarat SERS sebagai potensi pengesanan dalam bidang bioperubatan, kreatinin telah digunakan sebagai analit kajian dalam uji kaji ini. Rajah 4 menunjukkan lima puncak Raman bagi 1×10^{-1} M molekul kreatinin pada anjakan Raman; 575 cm^{-1} , 610 cm^{-1} , 675 cm^{-1} , 840 cm^{-1} dan 900 cm^{-1} yang telah dimendapkan di atas permukaan substrat silikon dan substrat nanorod ZnO dengan empat suhu pertumbuhan yang berbeza (Gangopadhyay et al. 2016; Karn-orachai & Ngamaroonchote 2021). Dapat diperhatikan bahawa keamatan isyarat Raman bagi molekul kreatinin di

atas permukaan substrat nanorod ZnO pada suhu 50 °C adalah lebih tinggi berbanding substrat silikon. Ini kerana permukaan substrat ZnO pada suhu 50 °C adalah lebih kasar dengan kehadiran struktur nanorod yang membolehkan lebih banyak molekul kreatinin diserap dan seterusnya menghasilkan puncak keamatan Raman yang tinggi.

Kepekaan isyarat Raman bagi molekul kreatinin didapati semakin meningkat apabila diserap oleh struktur ZnO yang dihasilkan pada suhu pertumbuhan 80 °C berbanding dengan suhu 50 °C. Pada suhu 80 °C ini, struktur ZnO berbentuk nanorod yang tumbuh secara vertikal adalah seragam dan memenuhi permukaan substrat seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 1(b). Struktur nanorod ZnO vertikal ini mempunyai luas permukaan aktif yang besar. Ini menghasilkan lebih banyak ruang untuk berlakunya penyerapan molekul kreatinin seterusnya menghasilkan isyarat keamatan Raman yang lebih tinggi. Struktur nanorod ZnO vertikal juga menyumbang kepada penghasilan medan elektromagnet yang kuat di sekitar permukaan nanorod. Justeru, fenomena ini meningkatkan isyarat keamatan Raman yang lebih tinggi bagi molekul kreatinin (Liu et al. 2021; Yang et al. 2017).

Pada suhu pertumbuhan yang lebih tinggi iaitu 110 °C, struktur morfologi ZnO nanorod kelihatan lebih besar dan bercabang serta tumbuh tidak seragam seperti dalam Rajah 1(c). Dapat diperhatikan pada suhu ini, isyarat keamatan Raman molekul kreatinin menjadi rendah berbanding dengan suhu 80 °C. Ini berkemungkinan disebabkan oleh struktur ZnO nanorod yang terhasil mempunyai kecacatan hablur berbanding struktur ZnO nanorod pada suhu 80 °C. Justeru, ia menyebabkan berlakunya pengurangan pada kecekapan penyerapan dan kelemahan pada interaksi molekul kreatinin dan nanorod yang mengakibatkan pengurangan isyarat keamatan Raman. Di samping itu, kawasan permukaan aktif telah berkurang disebabkan oleh struktur morfologi nanorodnya



RAJAH 4. Spektrum SERS bagi kreatinin pada kepekatan 1×10^{-1} M di atas substrat silikon dan substrat nanorod ZnO

tidak teratur. Apabila suhu pertumbuhan ZnO ditingkatkan lagi kepada 140 °C, isyarat keamatan Raman bagi molekul kreatinin menjadi lemah berbanding suhu 80 °C dan 110 °C. Ini disebabkan oleh kemerosotan ketara pada struktur nanorod pada suhu ini kerana ia menjadi pecah dan mengecil yang mengakibatkan kelemahan pada interaksi antara molekul kreatinin-nanorod. Justeru, keadaan ini menyebabkan isyarat Raman bagi molekul kreatinin menjadi lebih rendah (Chang 2016).

Kami telah mengenal pasti faktor peningkatan (EF bagi) substrat nanorod ZnO untuk mengesahkan keberkesanannya sebagai substrat SERS dengan memberi tumpuan kepada puncak yang paling dominan pada 900 cm^{-1} . Nilai EF dikira berdasarkan pendekatan Faktor Peningkatan Analisis berpandukan persamaan berikut (Abu Bakar & Joseph 2023);

$$EF = \frac{I_{SERS}/N_{Raman}}{I_{Raman}/N_{SERS}} \quad (8)$$

dengan I_{SERS} ialah keamatan kreatinin pada substrat ZnO; I_{Raman} adalah keamatan kreatinin pada substrat silikon; N_{Raman} dan N_{SERS} ialah purata bilangan molekul (M) kreatinin per isi padu (V) pada permukaan substrat berkenaan. Nilai N dapat dikira menggunakan perkaitan persamaan berikut;

$$N = \frac{M}{V} = \frac{M}{At} \quad (9)$$

Di sini, A adalah luas permukaan filem kreatinin yang terdedah kepada cahaya. Dalam kajian ini A adalah luas spot laser dan ia sama bagi semua pengukuran. Manakala, t adalah ketebalan filem kreatinin. Dalam pengukuran SERS ini, 80 μL larutan kreatinin dititiskan dan dikeringkan di atas permukaan substrat. Titisan tersebut akan membentuk mendapan filem nipis yang memenuhi permukaan substrat yang berukuran 1.5 $\text{cm} \times 1.5 \text{ cm}$. Dengan itu, nilai t bagi pengukuran SERS dan Raman adalah dianggap sama. Oleh itu, Persamaan (2) dapat ditulis semula sebagai;

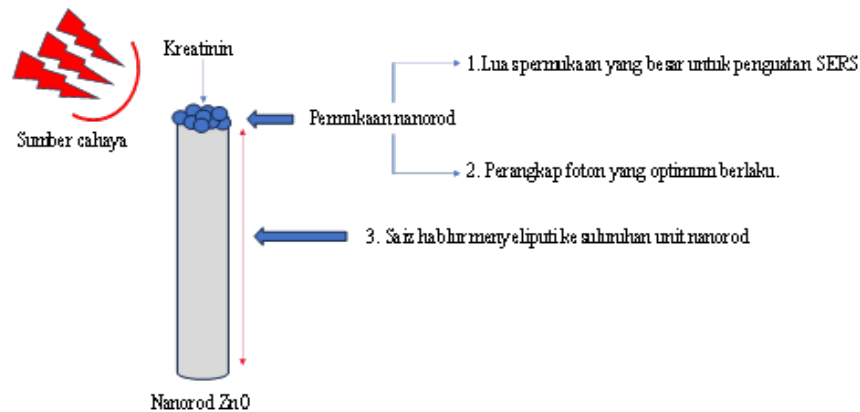
$$EF = \frac{I_{SERS}/M_{Raman}}{I_{Raman}/M_{SERS}} \quad (10)$$

Nilai EF telah disenaraikan dalam Jadual 1. Langkah pengiraan EF disertakan dalam helaian Lampiran.

Berdasarkan Jadual 1, dapat disimpulkan bahawa struktur ZnO nanorod yang tumbuh secara vertikal pada suhu 80 °C telah mendorong kepada hasil isyarat Raman yang paling tinggi bagi molekul kreatinin dengan nilai EFnya adalah sebanyak 3.09×10^1 . Mekanisme interaksi yang terjadi antara molekul kreatinin dan ZnO nanorod vertikal ini digambarkan dalam Rajah 5. Mekanisme interaksi antara molekul kreatinin dan ZnO nanorod dipengaruhi oleh kawasan permukaan aktif yang merangkumi dua bahagian utama nanorod iaitu pada bahagian permukaan tip nanorod dan pada sekeliling bahagian nanorod itu sendiri. Berdasarkan kepada pencirian morfologi, sifat optik dan kehabluran serta sifat analit yang dilakukan, struktur nanorod ZnO yang vertikal dan seragam menunjukkan ciri berikut; 1) nanorod ZnO vertikal mempunyai luas permukaan yang optimum yang menyediakan lebih banyak tapak aktif untuk penyerapan molekul kreatinin dan membawa kepada peningkatan isyarat SERS. 2) mempunyai kawasan permukaan aktif yang baik mendorong kepada pemerangkapan foton yang optimum, seperti yang ditunjukkan oleh pencirian penyerapan optik (Rajah 2), yang seterusnya akan meningkatkan medan elektromagnet pada struktur nanorod akibat daripada ayunan elektron bebas yang optimum semasa penyerapan cahaya berlaku. Oleh itu, fenomena ini akan mengukuhkan isyarat SERS bagi molekul kreatinin. Ketiga, struktur vertikal ini juga menunjukkan kualiti hablur yang tinggi seperti yang digambarkan oleh pencirian XRD (Rajah 3). Keadaan ini dapat mengurangkan hamburan cahaya, membawa kepada penguatan isyarat pembelauan dan seterusnya menyumbang kepada peningkatan SERS kreatinin (Chang 2016; Ji, Zhao & Ozaki 2016; Liu et al. 2021; Yang et al. 2017).

JADUAL 1. Nilai faktor peningkat (EF) oleh substrat nanorod ZnO bagi puncak kreatinin dominan

Substrat SERS nanorod ZnO	EF pada 900 cm^{-1}
ZnO 50 °C	1.88
ZnO 80 °C	2.99×10^1
ZnO 110 °C	1.97×10^1
ZnO 140 °C	4.49



RAJAH 5. Ilustrasi mekanisme penguatan SERS dalam pengesanan molekul kreatinin oleh ZnO berstruktur nanorod vertikal

KESIMPULAN

Sebagai rumusan, struktur nanorod ZnO vertikal ini telah disintesis dengan menggunakan kaedah hidroterma yang mudah dan kos penyediaan yang rendah. Keberkesanan penggunaan nanorod ZnO vertikal sebagai substrat SERS telah berjaya dibuktikan untuk digunakan dalam analisis SERS tanpa melibatkan bahan-bahan lain seperti logam adi, tidak seperti kaedah konvensional. Melalui analisis terhadap empat suhu pertumbuhan yang berbeza iaitu; 50 °C, 80 °C, 110 °C dan 140 °C; dapat disimpulkan bahawa suhu pertengahan 80 °C berjaya menghasilkan struktur nanorod ZnO yang seragam dan teratur dengan sifat hablur dan sifat pemerangkapan foton yang baik. Keberkesanan penggunaan nanorod ZnO vertikal yang dihasilkan pada suhu 80 °C telah dibuktikan dengan hasil isyarat Raman tertinggi direkodkan bagi pengesanan 1×10^{-1} M molekul kreatinin dengan peningkatan EF 3.09×10^4 dan 29% berbanding substrat silikon. Ini kerana nanorod vertikal mampu memerangkap foton dengan lebih baik dan meningkatkan interaksi antara molekul kreatinin dengan nanorod secara optimum. Secara kesimpulannya, penggunaan bahan semikonduktor ZnO dengan struktur nanorod vertikal amat berpotensi digunakan dalam aplikasi bioperubatan bagi menentukan tahap kesihatan buah pinggang secara tepat, mudah dan berkesan.

PENGHARGAAN

Kami ingin mengucapkan jutaan terima kasih kepada Kementerian Pendidikan Tinggi Malaysia (MOHE) atas sokongan dana Skim Geran Penyelidikan Fundamental (FRGS/1/2023/TK07/UKM/03/1) bertajuk 'High-Discriminatively Polypyrrole Receptor for Enhanced Specificity in Creatinine Detection for Early-Stage Chronic Kidney Disease' dan Pusat Penyelidikan dan Pengurusan Instrumentasi (CRIM, UKM) dalam bantuan pencirian sampel.

RUJUKAN

- Abdullah, N.A., Abu Bakar, N., Joseph, G.S., Salleh, M.M. & Umar, A.A. 2017. Synthesis of silver-platinum nanoferns substrates used in surface enhanced Raman spectroscopy Sensors to detect creatinine. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* 8(2): 025015.
- Abdullah, N.A., Abu Bakar, N., Salleh, M.M. & Umar, A.A. 2016. Application of gold nanoseeds in surface-enhanced Raman spectroscopy for detection of urea. *KnE Engineering* 1(1). <https://doi.org/10.18502/keg.v1i1.484>
- Abdulrahman, A.F., Sabah, M.A., Samir, M.H. & Azeez, A.B. 2021. Effect of growth temperature on morphological, structural, and optical of ZnO nanorods using modified chemical bath deposition method. *Journal of Electronic Materials* 50(3): 1482-1495.
- Abu Bakar, N. & Joseph, G.S. 2023. Silver nanostar films for surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) of the pesticide imidacloprid. *Heliyon* 9(3): e14686.
- Bidier, S.A., Hashim, M.R. & Ahmad, M.A. 2017. Effect of postannealing treatment on structural and optical properties of ZnO nanorods prepared using chemical bath deposition. *Journal of Electronic Materials* 46(7): 4455-4462.
- Boukhoubza, I., Khenfouch, M., Achehboune, M., Mothudi, B.M., Zorkani, I. & Jorio, A. 2019. Morphological and structural properties of ZnO nanorods coated with graphene derivative fabricated by hydrothermal method. *Journal of Physics: Conference Series* 1292: 012012.
- Burton, C., Honglan, S. & Yinfa, M. 2013. Simultaneous detection of six urinary pteridines and creatinine by high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for clinical breast cancer detection. *Analytical Chemistry* 85(22): 11137-11145.

- Chang, Y.C. 2016. Low temperature and large-scale growth of ZnO nanoneedles with enhanced optical and surface-enhanced Raman scattering properties. *Sensors and Actuators, B: Chemical* 225(3): 498-503.
- Faisal, A.D., Raid, A.I., Wafaa, K.K. & Evan, T.S. 2020. Synthesis of ZnO nanorods on a silicon substrate via hydrothermal route for optoelectronic applications. *Optical and Quantum Electronics* 52: 212.
- Fudzi, L.M., Zulkarnain, Z, Hong, N.L., Sook, K.C., Araa, M.H. & Mahanim, S.M.A. 2018. Effect of temperature and growth time on vertically aligned ZnO nanorods by simplified hydrothermal technique for photoelectrochemical cells. *Materials* 11(5): 704.
- Gangopadhyay, D., Poornima, S., Rajib, N., Moumita, D., Surajit, G. & Ranjan, K.S. 2016. *In vitro* concentration dependent detection of creatinine: A surface enhanced Raman scattering and fluorescence study. *RSC Advances* 113(6): 112562-112567.
- Giorgis, F., Descrovi, E., Chiodoni, A., Froner, E., Scarpa, M., Venturello, A. & Geobaldo, F. 2008. Porous silicon as efficient surface enhanced Raman scattering (SERS) substrate. *Applied Surface Science* 254(22): 7494-7497.
- Gonzalez-Valls, I., Yu, Y., Ballesteros, B., Oro, J. & Lira-Cantu, M. 2011. Synthesis conditions, light intensity and temperature effect on the performance of ZnO nanorods-based dye-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources* 196(15): 6609-6621.
- Ji, W., Zhao, B. & Ozaki, Y. 2016. Semiconductor materials in analytical applications of surface-enhanced Raman scattering. *Journal of Raman Spectroscopy* 47: 51-58.
- Kareem, M.M., Khodair, Z.T. & Mohammed, F.Y. 2020. Effect of annealing temperature on structural, morphological, and optical properties of ZnO nanorod thin films prepared by hydrothermal method. *Journal of Ovonic Research* 16(1): 53-61.
- Kullavadee, K-O. & Ngamaroonchote, A. 2021. Role of polyelectrolyte multilayers over gold film for selective creatinine detection using Raman spectroscopy. *Applied Surface Science* 546(4): 149092.
- Kumar, E.A., Barveen, N.R., Wang, T.J., Kokulnathan, T. & Chang, Y.H. 2021. Development of SERS platform based on ZnO multipods decorated with Ag nanospheres for detection of 4-nitrophenol and rhodamine 6G in real samples. *Microchemical Journal* 170: 106660.
- Li, M., Du, Y., Zhao, F., Zeng, J., Mohan, C. & Shih, W.C. 2015. Reagent- and separation-free measurements of urine creatinine concentration using stamping surface enhanced Raman scattering (S-SERS). *Biomedical Optics Express* 6(3): 849.
- Liu, C., Xu, X., Wang, C., Qiu, G., Ye, W., Li, Y. & Wang, D. 2020. ZnO/Ag nanorods as a prominent SERS substrate contributed by synergistic transfer effect for simultaneous detection of oral antidiabetic drugs pioglitazone and phenformin. *Sensors and Actuators, B: Chemical* 307: 127634.
- Liu, Y., Kim, M., Cho, S.H. & Jung, Y.S. 2021. Vertically aligned nanostructures for a reliable and ultrasensitive SERS-active platform: Fabrication and engineering strategies. *Nano Today* 37: 1010-1063.
- Meng, Y., Yu, L. & Yang, J. 2013. Synthesis of rod-cluster ZnO nanostructures and their application to dye-sensitized solar cells. *Applied Surface Science* 268: 561-565.
- Mufti, N., Laila, I.K.R., Idiawati, R., Fuad, A., Hidayat, A., Taufiq, A. & Sunaryono. 2018. The effect of growth temperature on the characteristics of ZnO nanorods and its optical properties. *Journal of Physics: Conference Series* 1057: 012005.
- Randviir, E.P., Kampouris, D.K. & Banks, C.E. 2013. An improved electrochemical creatinine detection method via a Jaffe-based procedure. *Analyst* 138(21): 6565-6572.
- Shaziman, S., Ismail, A.S., Mamat, M.H. & Zoolfakar, A.S. 2015. Influence of growth time and temperature on the morphology of ZnO nanorods via hydrothermal. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 99: 012-016.
- Tang, H., Meng, G., Qing, H., Zhang, Z., Huang, Z. & Zhu, C. 2012. Arrays of cone-shaped ZnO nanorods decorated with Ag nanoparticles as 3D surface-enhanced Raman scattering substrates for rapid detection of trace polychlorinated biphenyls. *Advanced Functional Materials* 22(1): 218-224.
- Wahid, K.A., Irfan, A.R., Safri, S.N.A. & Ariffin, A.H. 2023. Synthesis of ZnO nanorods at very low temperatures using ultrasonically pre-treated growth solution. *Processes* 11(3): 708.
- Yang, L., Yang, Y., Ma, Y., Li, S., Wei, Y., Huang, Z. & Nguyen, V.L. 2017. Fabrication of semiconductor ZnO nanostructures for versatile SERS application. *Nanomaterials* 7(11): 398.
- Zhu, W., Wen, B.Y., Jie, L.J., Tian, X.D., Yang, Z.L., Radjenovic, P.M., Luo, S.Y., Tian, Z.Q. & Li, J.F. 2020. Rapid and low-cost quantitative detection of creatinine in human urine with a portable Raman spectrometer. *Biosensors and Bioelectronics* 154: 112067.

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