

**SINTESIS LAPISAN AKTIF TiO_2 /RGO BAGI PENDERIA
BIO TRANSISTOR KESAN MEDAN (FET)
UNTUK PENGESANAN DNA**

ROHARSYAFINAZ BINTI ROSLAN

UNIVERSITI KEBANGSAAN MALAYSIA

SINTESIS LAPISAN AKTIF TiO_2/RGO BAGI PENDERIA BIO TRANSISTOR
KESAN MEDAN (FET) UNTUK PENGESANAN DNA

ROHARSYAFINAZ BINTI ROSLAN

TESIS YANG DIKEMUKAKAN UNTUK MEMPEROLEH
IJAZAH SARJANA

INSTITUT KEJURUTERAAN MIKRO DAN NANOELEKTRONIK
UNIVERSITI KEBANGSAAN MALAYSIA
BANGI

2026

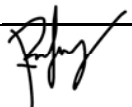
	UKM-SPKPPP-PT(PdP)-05-AK04-BO07	No. Semakan: 02	Tarikh Kuat Kuasa: 27/01/2026
	BORANG DAN SENARAI SEMAK PENYERAHAN TESIS/DISERTASI SELEPAS PEMBETULAN FORM AND CHECKLIST OF AMENDED THESIS/DISSERTATION SUBMISSION		

SENARAI SEMAK PENYERAHAN TESIS/ DISERTASI SELEPAS PEMBETULAN

Bil. No	Perkara / Items	Senarai Semak (√) Check List
1.	Mematuhi Panduan Menulis Tesis Gaya UKM (Sila layari https://www.ukm.my/akademik/pelajar-pascasiswazah/) <i>Comply with the UKM Style Guide.</i> (Please visit https://www.ukm.my/akademik/pelajar-pascasiswazah/)	✓
2.	Borang Perakuan Tesis / Disertasi Sarjana / Doktor Falsafah dimasukkan bersama tesis akhir dalam bentuk salinan lembut <i>Insert the Certification of Master's/ Doctoral Thesis/ Dissertation with the final thesis/dissertation in soft copy form.</i>	✓
3.	Menyerahkan salinan tesis / disertasi versi akhir (salinan lembut) kepada Fakulti / Institut dan Perpustakaan mengikut keperluan masing-masing <i>Submit the final version of the thesis/ dissertation (soft copy) to the Faculty/Institute and Library according to their respective requirements.</i>	✓
4.	Menyerahkan salinan tesis / disertasi versi akhir kepada semua penyelia <i>Submit a copy of the final version of the thesis/ dissertation to all supervisors.</i>	✓
5.	Menyerahkan salinan syarat penerbitan <i>Submit the proof of publication requirements.</i>	✓

	UKM-SPKPPP-PT(PdP)-05-AK04-BO07	No. Semakan: 02	Tarikh Kuat Kuasa: 27/01/2026
	BORANG DAN SENARAI SEMAK PENYERAHAN TESIS/DISERTASI SELEPAS PEMBETULAN FORM AND CHECKLIST OF AMENDED THESIS/DISSERTATION SUBMISSION		

**BORANG PENYERAHAN TESIS/DISERTASI YANG TELAH DIBUAT PEMBETULAN
AMENDED THESIS/ DISSERTATION SUBMISSION**

A. MAKLUMAT PELAJAR (STUDENT DETAILS)		
Nama Name	ROHARSYAFINAZ BINTI ROSLAN	
No. Pendaftaran Registration No.	P121441	
Jabatan Department	INSTITUT KEJURUTERAAN MIKRO DAN NANOELEKTRONIK	
Fakulti / Institut Faculty / Institute	INSTITUT KEJURUTERAAN MIKRO DAN NANOELEKTRONIK	
Program Pengajian Program of Study	Sarjana (Master) ☒	Doktor Falsafah (Doctor of Philosophy) ☐
Alamat: Address	MC2 07-07 BLOK MAWAR, TAMAN TUN TEJA, 48000 RAWANG, SELANGOR	
E-mel/ Email:	roharsyafinazroslan@gmail.com	No. Telefon/ Tel. No: 010-8280860
B. MAKLUMAT TESIS / DISERTASI (THESIS / DISSERTATION DETAILS)		
Tajuk Tesis/ Disertasi (Thesis / Dissertation Title): SINTESIS LAPISAN AKTIF TIO₂/RGO BAGI PENDERIA BIO TRANSISTOR KESAN MEDAN (FET) UNTUK MENGESAN DNA		
Tandatangan: Signature		Tarikh: Date 22/1/2026
C. PERAKUAN PENYELIA DAN PEMERIKSA DALAM ** (APPROVAL FROM SUPERVISORS AND INTERNAL EXAMINER) **		
Nama: Name PROF. DR. AZRUL AZLAN HAMZAH (Penyelia Utama/Pengerusi Jawatankuasa Penyeliaan)	Tandatangan: Signature 	

	UKM-SPKPPP-PT(PdP)-05-AK04-BO07	No. Semakan: 02	Tarikh Kuat Kuasa: 27/01/2026
	BORANG DAN SENARAI SEMAK PENYERAHAN TESIS/DISERTASI SELEPAS PEMBETULAN FORM AND CHECKLIST OF AMENDED THESIS/DISSERTATION SUBMISSION		

(Main Supervisor/ Chairperson of The Supervisory Committee)	
Nama/Name: DR. AHMAD GHADAFI ISMAIL (Penyelia Bersama / Ahli Jawatankuasa Penyeliaan) (Co-Supervisor/ Member of Supervisory Committee)	Tandatangan:  Signature
Nama/Name: PROF MADYA TS DR. P SUSTHITHA MENON (Ahli Jawatankuasa Penyeliaan / Member of Supervisory Committee)	Tandatangan:  Signature
Nama/Name: DR. MUHAMMAD ANIQ SHAZNI MOHAMMAD HANIFF (Pemeriksa Dalam / Internal Examiner)	Tandatangan:  Signature
**Potong yang tidak berkenaan / Delete where not appropriate	
D. PENGESAHAN FORMAT TESIS/DISERTASI / CONFIRMATION OF THESIS/DISSERTATION FORMAT COMPLIANCE	
Disahkan bahawa format tesis/disertasi adalah mengikut Gaya UKM dan calon dibenarkan menyerahkan tesis/disertasi dalam bentuk salinan lembut. This is to confirm that the thesis/dissertation format complies with the UKM Style Guide and is approved for submission in soft copy form.	
Tandatangan:  (Penyelia Utama / Pengerusi Jawatankuasa Penyeliaan) (Main Supervisor/ Chairperson of The Supervisory Committee)	Tarikh: 28/1/2026 Date
E. PERAKUAN KETUA JABATAN / KETUA PROGRAM / PENERUSI PUSAT PENGAJIAN APPROVAL FROM HEAD OF DEPARTMENT / HEAD OF PROGRAM / SCHOOL CHAIRPERSON	
Tandatangan:  Signature	Tarikh: 27 Februari 2026 Date
Nama dan Cap Rasmi:  Name and Official Stamp	

	UKM-SPKPPP-PT(PdP)-05-AK04-BO07	No. Semakan: 02	Tarikh Kuat Kuasa: 27/01/2026
	BORANG DAN SENARAI SEMAK PENYERAHAN TESIS/DISERTASI SELEPAS PEMBETULAN FORM AND CHECKLIST OF AMENDED THESIS/DISSERTATION SUBMISSION		

F. KELULUSAN DEKAN/PENGARAH / APPROVAL FROM DEAN/DIRECTOR			
Tandatangan: Signature	 PROF. IR. DR. AHMAD ASHRIF A. BAKAR Pengarah Institut Kejuruteraan Mikro dan Nanoelektronik (IMEN) Universiti Kebangsaan Malaysia 43600 UKM Bangi		Tarikh: Date 27 Februari 2026
Nama dan Cap Rasmi: Name and Official Stamp			
G. PERAKUAN TESIS/ DISERTASI SARJANA / DOKTOR FALSAFAH (CERTIFICATION OF MASTER'S / DOCTORAL THESIS / DISSERTATION)			
Nama penuh pengarang (Author's Full Name)	ROHARSYAFINAZ BINTI ROSLAN		
No. Pendaftaran Pelajar (Student's Registration No.)	P121441	Sesi Akademik (Academic Session)	2025/2026
Tajuk Tesis / Disertasi (Thesis / Dissertation Title)	SINTESIS LAPISAN AKTIF TIO ₂ /RGO BAGI PENDERIA BIO TRANSISTOR KESAN MEDAN (FET) UNTUK MENGESAN DNA		
Semua tesis/disertasi dan penerbitan berkaitan hasil penyelidikan pelajar adalah tertakluk kepada Dasar Harta Intelek Universiti Kebangsaan Malaysia. <i>All theses/ dissertations and publications relating to the research work of a student are subject to the Intellectual Property Policy of Universiti Kebangsaan Malaysia.</i>			
Saya mengaku bahawa tahap akses tesis/disertasi ini sebagai (*Tandakan ✓ dalam kotak bagi maklumat yang berkaitan; tandakan satu (1) kotak di bawah sahaja): <i>I hereby declare the level of access for this thesis/dissertation as follows (tick ✓ the relevant box below; tick only one option).</i>			
Pilihan Tahap Akses Access Level Selection		Tafsiran Tahap Akses Tesis/Disertasi Definition of Thesis/Dissertation Access Level	
☐	RAHSIA (CONFIDENTIAL)	Mengandungi maklumat rahsia sepertimana yang diperuntukan bawah Akta Rahsia Rasmi 1972. <i>Contains classified information as stipulated under the Official Secrets Act 1972.</i>	
☐	TERHAD (RESTRICTED)	Mengandungi maklumat yang hanya boleh diakses oleh pihak yang mempunyai kebenaran atau keperluan tertentu untuk mengetahuinya yang ditentukan oleh organisasi/ badan di mana penyelidikan dijalankan. <i>Contains information that may only be accessed by parties with specific authorization</i>	

	UKM-SPKPPP-PT(PdP)-05-AK04-BO07	No. Semakan: 02	Tarikh Kuat Kuasa: 27/01/2026
	BORANG DAN SENARAI SEMAK PENYERAHAN TESIS/DISERTASI SELEPAS PEMBETULAN FORM AND CHECKLIST OF AMENDED THESIS/DISSERTATION SUBMISSION		

		or a defined need to know, as determined by the organization or body where the research is conducted.
☒	AKSES TERBUKA (OPEN ACCESS)	Tesis/disertasi versi akhir dalam format PDF yang boleh diakses secara percuma secara dalam talian dan bebas dari isu hak cipta dan pelesenan <i>The final version of the thesis/dissertation in PDF format that is freely accessible online and free from copyright and licensing issues.</i> Kementerian Pendidikan Tinggi melalui surat bertarikh 27 Mac 2025 memutuskan bahawa kebenaran akses tesis / disertasi dalam borang serahan akses terbuka ditentukan oleh penyelia (bukan pelajar). <i>The Ministry of Higher Education, through a letter dated 27 March 2025, has decided that permission for thesis / dissertation access in the open access submission form shall be determined by the supervisor (not the student).</i>
☐	EMBARGO	Tempoh masa di mana akses kepada tesis/disertasi disekat (ditutup) selama dua (2) tahun atas sebab-sebab tertentu sebagai contoh kerahsiaan atau hak cipta. Tesis/disertasi akan berstatus akses terbuka selepas tamat tempoh <i>embargo</i>. <i>The period during which access to the thesis/dissertation is restricted for two (2) years due to specific reasons, such as confidentiality or copyright. The thesis/dissertation will be granted open-access status upon the expiry of the embargo period.</i>

PENGESAHAN PELAJAR (STUDENT VERIFICATION)	PENGESAHAN PENYELIA (SUPERVISOR VERIFICATION)
 TANDATANGAN PELAJAR (STUDENT'S SIGNATURE)	 TANDATANGAN PENYELIA / Pengerusi JK SISWAZAH (SUPERVISOR'S / CHAIRPERSON SUPERVISION COMMITTEE SIGNATURE)
Nama Pelajar (Student name): No. Pendaftaran Pelajar (Student's Registration No.) ROHARSYAFINAZ BINTI ROSLAN Tarikh: 22/1/2026 (Date)	Nama Penyelia / Pengerusi JK Siswazah : (Supervisor's / Chairperson Supervision Committee Name) PROF AZRUL AZLAN HAMZAH Tarikh: 2/1/2026 (Date)

PENGAKUAN

Saya akui karya ini adalah hasil kerja saya sendiri kecuali nukilan dan ringkasan yang tiap-tiap satunya telah saya jelaskan sumbernya.

18 Februari 2026

ROHARSYAFINAZ BINTI ROSLAN
P121441

PENGHARGAAN

Alhamdulillah Rabil'alamin, syukur ke hadrat Allah SWT dengan limpah kurnia-Nya, Yang Maha Pemberi Pertolongan, yang telah memberikan saya kesihatan fizikal dan mental yang baik untuk melalui perjalanan dalam menyiapkan tesis ini.

Ucapan setinggi terima kasih kepada penyelia utama saya iaitu Prof. Dr. Azrul Azlan Hamzah di atas segala tunjuk ajar, nasihat dan sokongan yang diberikan sepanjang tempoh penyelidikan ini. Terima kasih juga diucapkan kepada penyelia bersama saya iaitu Prof. Madya Dr. P. Sustitha Menon dan Dr Ahmad Ghadafi atas nasihat dan sokongan yang telah diberikan sepanjang tempoh penyelidikan ini. Tanpa tunjuk ajar dan sokongan mereka, tidak mungkin penyelidikan ini dapat disiapkan dengan jayanya.

Tidak dilupakan juga rakan kumpulan pembangunan penderia bio dari Institut Perubatan Molekul Biologi (UMBI), Prof Madya Dr. Nor Azian Abdul Murad, Fakulri Sains Kesihatan (FSK), UKM, Prof. Dr. Nor Aziah Mohamad Zin, dan juga di Institut Kejuruteraan Mikro dan Nanoelektronik (IMEN) iaitu Prof. Dr. Dee Chang Fu, Prof. Madya Dr. Muhammad Ramdhan Buyong, Dr Hafzaliza Erny Zainal Abidin, Dr. Muhammad Aniq Shazni Mohammad Haniff, Dr. Sharifah Nadzirah Syed Ahmad Ayob, Anis Amirah A. Alim, dan Muhammad Nizar Hadi.

Ribuan terima kasih juga kepada rakan seperjuangan saya, Anis Amirah, Nur Nasyifa, Arash Zulkarnain, Muhammad Akmal, Siti Nasuha, Muhammad Faris Musawwi, Nur Ariena Hanis dan Muhammad Firdaus yang bersama-sama memberi semangat dan sokongan sepanjang pengajian ini. Sekalung penghargaan juga kepada staf-staf IMEN, CRIM-UKM serta staf-staf akademik yang banyak membantu memudahkan urusan saya sepanjang pengajian.

Akhir sekali, terima kasih tidak terhingga kepada keluarga saya terutama ibubapa saya yang sentiasa memberi restu dan sokongan serta menjadi sumber semangat sepanjang pengajian ini. Jasa, sokongan dan pemahaman anda semua tidak dapat dilupakan. Semoga semua mendapat Rahmat dari-Nya.

ABSTRAK

Kajian ini memfokuskan kepada sintesis filem nipis titanium dioksida/grafin oksida terkurang (TiO_2/rGO) sebagai lapisan aktif dalam teknologi penderia bio DNA. Penggabungan rGO bertujuan untuk meningkatkan kepekaan dan kebolehpercayaan tindak balas penderia melalui peningkatan interaksi biomolekul dan pengangkutan cas. Filem nipis disintesis menggunakan kaedah sol-gel, dengan parameter pemprosesan seperti kepekatan rGO, suhu penyepuhlindapan, dan tempoh masa dikaji secara sistematik. Analisis parameter individu melalui pencirian FT-IR, XRD, dan FESEM menunjukkan bahawa 0.5% rGO, suhu penyepuhlindapan $300\text{ }^\circ\text{C}$ selama 30 minit menghasilkan morfologi filem yang seragam dengan penggumpalan zarah yang minimum. Walau bagaimanapun, analisis reka bentuk eksperimen Taguchi mendedahkan bahawa prestasi penderia bio terbaik dicapai melalui kombinasi 0.5% rGO pada suhu penyepuhlindapan $800\text{ }^\circ\text{C}$ selama 30 minit. Suhu tinggi ini menggalakkan kehabluran yang lebih baik dan mengukuhkan ikatan antara muka TiO_2/rGO , sekali gus mengatasi had prestasi yang diperhatikan pada suhu rendah. Oleh itu, kombinasi ini dipilih sebagai kombonasi terbaik bagi penghasilan peranti penderia bio. Pencirian elektrik bagi peranti FET menunjukkan anjakan ketara dalam ciri pemindahan, yang mengesahkan mekanisme penderiaan berasaskan modulasi kepekatan pembawa cas pada permukaan penderia bio. Proses imobilisasi berperingkat (APTES, glutaraldehid, prob DNA, dan DNA sasaran) menghasilkan peningkatan arus longkang yang konsisten. Penderia bio yang dioptimumkan ini mencatatkan nilai kepekaan sebanyak $1.1933 \times 10^{-13} \text{ A/log[M]}$ dengan pekali penentuan (R^2) sebanyak 0.93 dengan had pengesanan 0.166 pA (g/mL) . Selain itu, ujian kebolehpilihan menggunakan DNA tidak komplemen menunjukkan perubahan arus yang minimum, membuktikan tahap kekhususan penderia yang tinggi terhadap DNA sasaran. Secara keseluruhannya, kajian ini membuktikan bahawa hibrid TiO_2/rGO yang dioptimumkan menawarkan prestasi yang teguh dari segi kepekaan dan kekhususan. Hasil dapatan ini menonjolkan potensi besar peranti TiO_2/rGO -FET sebagai platform diagnostik bioperubatan yang berkesan untuk aplikasi pengesanan genetik pada masa hadapan.

SYNTHESIS OF TiO₂/RGO ACTIVE LAYER ON FIELD EFFECT TRANSISTOR (FET) BIOSENSOR FOR DNA DETECTION

ABSTRACT

This study focuses on the synthesis of titanium dioxide/reduced graphene oxide (TiO₂/rGO) thin films as the active layer in DNA biosensor technology. The incorporation of rGO aims to enhance the sensitivity and reliability of the sensor response by improving biomolecular interactions and charge transport. The thin films were synthesized using the sol-gel method, with processing parameters such as rGO concentration, annealing temperature, and duration being systematically investigated. Individual parameter analysis via FT-IR, XRD, and FESEM characterization showed that 0.5% rGO, an annealing temperature of 300 °C, and a duration of 30 minutes produced uniform film morphology with minimal particle agglomeration. However, Taguchi experimental design analysis revealed that the best biosensor performance was achieved through a combination of 0.5% rGO at an annealing temperature of 800 °C for 30 minutes. Therefore, this combination was selected as the best combination for the development of a biosensing device. This high temperature promotes superior crystallinity and strengthens the TiO₂/rGO interfacial bonding, thereby overcoming the performance limitations observed at lower temperatures. Electrical characterization of the FET device showed significant shifts in the transfer characteristics, confirming a sensing mechanism based on the modulation of charge carrier concentration at the biosensor surface. The stepwise immobilization process (APTES, glutaraldehyde, probe DNA, and target DNA) resulted in a consistent increase in drain current. The optimized biosensor recorded a sensitivity value of $1.1933 \times 10^{-13} \text{ A/log[M]}$ with a coefficient of determination (R^2) of 0.93 with limit of detection at 0.166 pA (g/mL). Furthermore, selectivity tests using non-complementary DNA showed minimal current changes, proving the high specificity of the sensor toward the target DNA. Overall, this study demonstrates that the optimized TiO₂/rGO hybrid offers robust performance in terms of sensitivity and specificity. These findings highlight the significant potential of the TiO₂/rGO-FET device as an effective biomedical diagnostic platform for future genetic detection applications.

KANDUNGAN

	Halaman
PENGAKUAN	ii
PENGHARGAAN	iii
ABSTRAK	iv
ABSTRACT	v
SENARAI JADUAL	4
SENARAI ILUSTRASI	5
SENARAI SIMBOL	8
SENARAI SINGKATAN	9
BAB I PENDAHULUAN	
1.1 Pengenalan	1
1.2 Permasalahan dan Hipotesis Kajian	3
1.3 Objektif Kajian	4
1.4 Struktur Tesis	4
BAB II KAJIAN LITERATUR	
2.1 Pengenalan	6
2.2 Penderia Bio Berasaskan FET	6
2.2.1 Konsep Penderia Bio	7
2.2.2 Transistor Kesan Medan (FET)	17
2.3 TiO ₂ Sebagai Penderia	22
2.3.2 Kaedah Sintesis TiO ₂	28
2.3.3 Pemfungsian Permukaan TiO ₂ Penderia	35
2.4 Pemfungsian Grafin Untuk Penderia Bio	45
2.5 Reka Bentuk Eksperimen	52
2.6 Rumusan Bab	54
BAB III KAEDAH PENYELIDIKAN	
3.1 Pengenalan	55
3.2 Pengoptimuman Pembentukan Filem Nipis TiO ₂ /rGO	56

3.2.1	Sintesis Larutan TiO_2/rGO Melalui Kaedah Sol-Gel	57
3.2.2	Pembentukan Filem Nipis TiO_2/rGO	59
3.2.3	Pencirian TiO_2/rGO	61
3.2.5	Pencirian Ciri Elektrik TiO_2/rGO Menggunakan Kaedah Taguchi	74
3.2.6	Pencirian Elektrik TiO_2/rGO	75
3.3	Fabrikasi Peranti TiO_2/rGO FET	76
3.3.1	Pembentukan Elektrod	79
3.3.2	Pemfungsian dan Pemegunan Permukaan TiO_2/rGO	80
3.3.3	Pencirian Immobilisasi Permukaan TiO_2/rGO -FET	85
3.4	Penentuan Penderia Bio TiO_2/rGO -FET bagi Pengesanan DNA	86
3.5	Rumusan Bab	90
BAB IV	KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN	
4.1	Pengenalan	91
4.2	Analisa Pembentukan Filem Nipis TiO_2/rGO	92
4.2.1	Analisa ciri mekanikal dan morfologi	92
4.2.2	Analisa Ciri Elektrik TiO_2/rGO Menggunakan Kaedah Taguchi	116
4.2.3	Rumusan Parameter Pembentukan TiO_2/rGO sebagai Penderia Bio	120
4.3	Analisa Ikatan Kimia Permukaan TiO_2/rGO -FET	121
4.4	Analisa TiO_2/rGO -FET Mengesan DNA	123
4.4.1	Penentuan nilai V_g	123
4.4.2	Analisa Pengesanan DNA	124
4.5	Analisa TiO_2/rGO -FET Mengesan DNA	128
4.5.1	Analisa Kepekaan	128
4.5.2	Had Pengesanan	130
4.5.3	Analisa Kebolehpilihan	131
4.6	Rumusan Bab	134

BAB V	KESIMPULAN DAN CADANGAN	
5.1	Pengenalan	132
5.2	Kesimpulan	132
5.3	Cadangan Lanjutan	133

RUJUKAN**135****LAMPIRAN A****165**

SENARAI JADUAL

No. Jadual		Halaman
Jadual 2.1	Senarai penderia berasaskan FET	17
Jadual 2.2	Senarai penderia bio berasaskan TiO_2	36
Jadual 2.3	Kaedah diagnosis biopenanda DNA	60
Jadual 3.1	Pemetaan julat bagi setiap faktor yang dikaji bagi membentuk filem nipis TiO_2/rGO	70
Jadual 3.2	Pemetaan julat bagi setiap faktor bagi kajian penentuan kesan perubahan peratus grafin oksida	71
Jadual 3.3	Pemetaan julat bagi setiap faktor yang kajian penentuan kesan masa penyepuhlindungan filem nipis TiO_2/rGO	71
Jadual 3.4	Pemetaan julat bagi setiap faktor bagi kajian kesan suhu penyepuhlindungan filem nipis TiO_2/rGO	72
Jadual 3.5	Pemetaan tatasusunan ortogon L_{18} bagi sintesis TiO_2/rGO	77
Jadual 3.6	Jujukan prob DNA	86
Jadual 3.7	Senarai jujukan sasaran dsDNA	89
Jadual 4.1	Hasil keputusan eksperimen bagi setiap parameter	112
Jadual 4.2	Jadual tindak balas S/N	113

Typtext here

SENARAI ILUSTRASI

No. Rajah		Halaman
Rajah 2.1	Komponen utama penderia bio (Welch et al. 2021)	10
Rajah 2.2	Perbezaan bentuk hablur TiO ₂ (Navidpour et al. 2023)	22
Rajah 2.3	Ilustrasi skematik pengaruh struktur hablur TiO ₂ terhadap pendedahan tapak pengikatan osteoblas bagi protein yang diserap dan pelekatan/proliferasi osteoblast (Lv et al. 2017)	24
Rajah 2.4	Kaedah sintesis nanozarah TiO ₂	26
Rajah 2.5	Mekanisme tindak balas hidrolisis-kondensasi alkoksida titanium dalam sol-gel (C. Chang et al. 2023)	27
Rajah 2.6	Representasi mekanisme kealiran struktur berasaskan zarah bahan separa pengalir semasa penentuan gas CO. (A) Struktur sebelum interaksi dengan CO, (B) Struktur semasa interaksi dengan CO. (Ramanavicius & Ramanavicius 2020)	35
Rajah 2.7	Struktur bahan berasaskan grafin menunjukkan (a) grafin asli (atom karbon yang tersusun dengan kemurnian) dengan atom karbon yang berhibradisasi sp ² , dan grafin yang dimodifikasi secara kimia, termasuk (b) GO; (c) rGO dan (d) titik kuantum grafin (GQD). (Roy & Jaiswal 2017)	47
Rajah 2.8	Ilustrasi skematik sintesis oksida grafin melalui pengoksidaan kimia menggunakan kaedah Brodie, Staudenmaier, dan Hummer (Adetayo & Runsewe 2019)	48
Rajah 2.9	Ilustrasi jalur heterostruktur TiO ₂ /rGO (a) sebelum pembentukan heterostruktur, (b) selepas pembentukan heterostruktur, (c) apabila pencahayaan UV diaplikasikan, dan (d) apabila pencahayaan UV dimatikan. ('e' ialah elektron; 'h' ialah lubang). (Ramanavicius et al. 2022)	52
Rajah 2.10	Ilustrasi skematik reaksi rantai polimerase transkripsi terbalik (RT-PCR). RT-PCR menghasilkan salinan cDNA bagi segmen tertentu RNA virus, yang kemudiannya ditukarkan kepada dsDNA yang diperkuat secara eksponen (Carter et al. 2020)	56
Rajah 3.1	Carta alir keseluruhan kajian	64
Rajah 3.2	Proses sintesis larutan Titanium dioksida/ grafin oksida terturun (TiO ₂ /rGO) menggunakan kaedah sol-gel	67
Rajah 3.3	Proses penyepuhlindapan TiO ₂ /rGO (a) gambaran proses penyepuhlindapan didalam tiub relau, (b) graf tindak balas proses didalam tiub relau semasa penyepuhlindapan.	69
Rajah 3.4	Ilustrasi skematik mekanisme FT-IR (Ojeda & Dittrich 2012)	73

Rajah 3.5	Ilustrasi mekanisme undang-undang Bragg (Singh et al. 2014)	74
Rajah 3.6	Ilustarsi mekanisme FE-SEM (Billah 2017)	76
Rajah 3.7	Carta alir kaedah aplikasi Taguchi	77
Rajah 3.8	Lukisan skematik sistem pengukuran arus-voltan berasaskan TiO_2/rGO	79
Rajah 3.9	Gambaran peranti TiO_2/rGO -FET dari (a) pandangan tepi (b) pandangan atas	79
Rajah 3.10	Gambaran proses keseluruhan fabrikasi TiO_2/rGO -FET	80
Rajah 3.11	Gambaran langkah keseluruhan proses pengfungsian dan pemegunan permukaan TiO_2/rGO	83
Rajah 3.12	Ilustrasi tindak balas kimia penghubung APTES-GA pada permukaan TiO_2/rGO	85
Rajah 3.13	Mekanisma kimia perubahan yang dilakukan oleh etanolamina kepada permukaan TiO_2/rGO .	86
Rajah 3.14	Pencairan bersiri sasaran dsDNA sebanyak 10 kali ganda	88
Rajah 4.1	Spektrum FT-IR bagi TiO_2 -0.5% rGO dan TiO_2 -3.0% rGO.	94
Rajah 4.2	Spektrum XRD bagi TiO_2 -0.5% rGO dan TiO_2 -3.0% rGO	95
Rajah 4.3	Analisis FE-SEM bagi (a) TiO_2 -0.1% rGO dan (b) TiO_2 -3.0% rGO	97
Rajah 4.4	Pemetaan taburan bagi atom Ti, O dan C dalam bagi sampel (a) TiO_2 -0.5% rGO dan (b) TiO_2 -3.0% rGO	98
Rajah 4.5	Spektrum FT-IR bagi TiO_2/rGO pada suhu 600°C dan 800°C	101
Rajah 4.6	Analisis XRD bagi sampel yang menjalani proses penyepuhlandapan pada suhu 600°C dan 800°C	102
Rajah 4.7	Analisis FESEM bagi sampel yang menjalani proses penyepuhlandapan pada suhu (a) 600°C dan (b) 800°C	104
Rajah 4.8	Pemetaan taburan atom Ti, O dan C bagi sampel TiO_2/rGO bagi sampel yang menjalani proses penyepuhlandapan pada suhu (a) 600°C dan (b) 800°C	105
Rajah 4.9	Spektrum FT-IR bagi TiO_2/rGO menjalani penyepuhlandapan selama 60 dan 90 minit	108
Rajah 4.10	Analisa XRD bagi TiO_2/rGO yang menjalani proses penyepuhlandapan selama 30 dan 90 minit	109
Rajah 4.11	Analisa FESEM bagi sampel yang menjalani proses penyepuhlandapan selama (a) 30 minit dan (b) 90 minit	110
Rajah 4.12	Pemetaan atom C, O dan Ti bagi sampel yang menjalani proses penyepuhlandapan selama (a) 30 minit dan (b) 90 minit	111
Rajah 4.13	Nisbah S/N bagi “terbesar terbaik” pada setiap faktor	114
Rajah 4.14	Plot kebarangkalian normal	115

Rajah 4.15	Gambarajah TiO ₂ /rGO-FET yang digunakan untuk pengesanan DNA	116
Rajah 4.16	(a) Graf lengkung Arus-Voltan (I_{DS} - V_{DS}) untuk TiO ₂ /rGO-FET (V_{DS} sapuan 0V hingga 3V dan bias dengan $V_{GS} = 0.2$ V) pada langkah pengubahsuaian permukaan yang berbeza dan pengikatan prob DNA-DNA sasaran dengan sasaran DNA 10 μ M. (b) Graf diperbesar yang menunjukkan pergeseran arus salir pada setiap pengubahsuaian permukaan	120
Rajah 4.17	Graf arus sumber-salir (I_{DS})	121
Rajah 4.18	Graf linear arus vs kepekatan sasaran bagi penentuan kepekaan FET	126
Rajah 4.19	(a) Graf lengkung arus-voltan (I_{DS} - V_{DS}) untuk TiO ₂ /rGO-FET (V_{DS} sapuan 0V hingga 2V dan bias dengan $V_{GS} = 0.2$ V) bagi kepekaan bagi DNA sepadan dan DNA tidak sepadan.(b) Graf diperbesar yang menunjukkan pergeseran arus salir pada kedua-dua sasaran	128
Rajah 4.20	Graf bar perubahan arus bagi sampel kawalan , DNA sepadan dan DNA tidak sepadan dengan kepekatan 10 μ M setiap satu bagi analisa kebolehpilihan. (n=2)	129

SENARAI SIMBOL

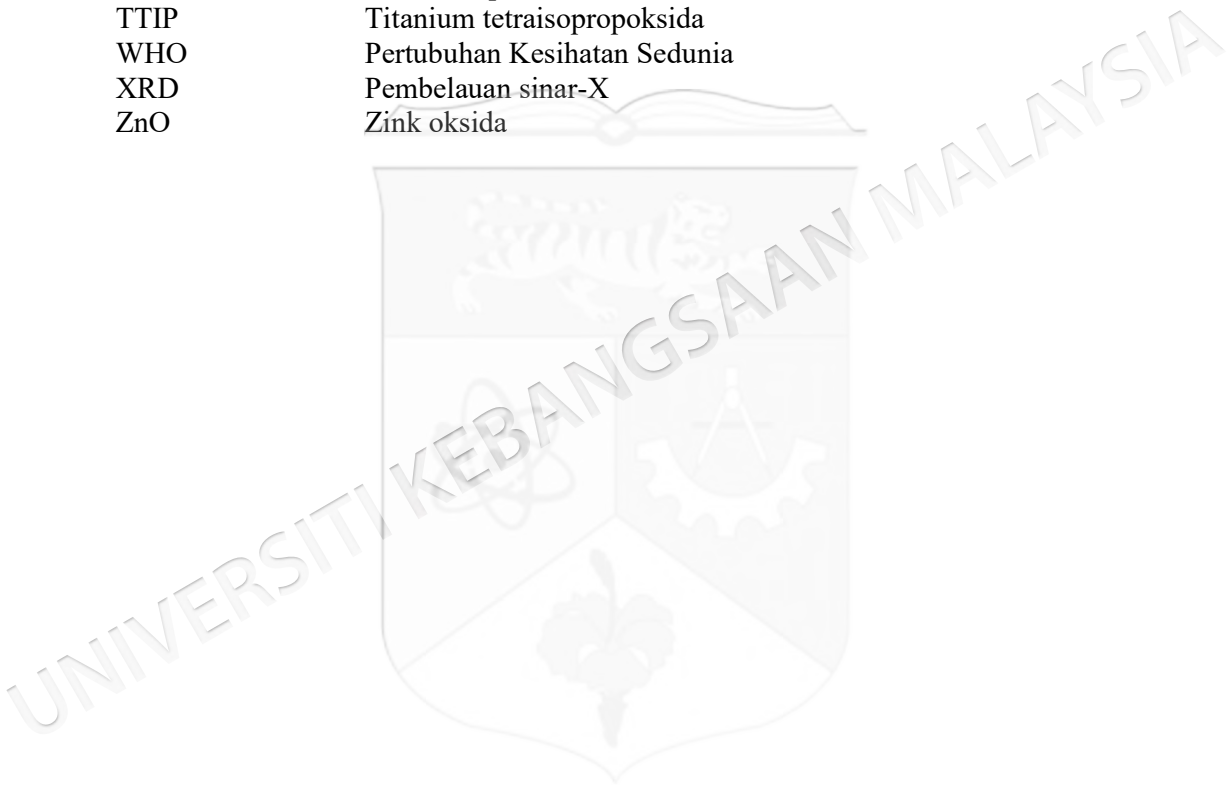
2θ	Sudut pembelauan sinar-X
β	Sudut lebar puncak pembelauan
θ	Sudut kristalografi
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Hematit
Dp	Saiz purata hablur
EF	Tahap Fermi
Id	Arus saluran (<i>Drain Current</i>)
IDS	Arus saluran (<i>Drain–Source Current</i>)
I-V	Ciri arus-voltan
M1	Kepekatan awal
M2	Kepekatan akhir
Qprob	Prob pengurangan
rGO	Grafin oksida terturun
V1	Isipadu awal
V2	Isipadu akhir
VD	Voltan sumber-salir (<i>Drain Voltage</i>)
VG	Voltan get (<i>Gate Voltage</i>)
VGS	Voltan get-sumber

SENARAI SINGKATAN

Ag	Perak
Al ₂ O ₃	Aluminium oksida
APTES	(3-Aminopropyl)triethoxysilana
Ar/H ₂	Gas campuran argon/hidrogen
Au	Emas
Cu	Kuprum
Pt	Platinum
AuNE	Nanoelektroda emas
Bio-FET	Penderia bio transistor kesan medan
BPQD	Titik kuantum fosforus hitam
C	Karbon
C ₂ H ₅ OH	Etanol
UV	Ultraviolet
CD	Densiti kritikal
cDNA	DNA komplementari
CEA	Antigen carcinoembryonic
CH ₃ OH	Metanol
CNT	Karbon nanotiub
CO	Karbon monoksida
CO ₂	Karbon dioksida
-COOH	Asid karboksilik
COVID-19	Coronavirus 2019
CPP	Satah yang tegak lurus
CTS	Chitosan
CuO	Kuprum oksida
CVD	Pemendapan wap kimia
DC	Arus terus
DI	Air deionisasi
DMSA	Dimerkaptosuksinik
DNA	Asid deoksiribonukleik
dsDNA	DNA heliks berkembar
EDC	<i>1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide</i>
EDLC	Kapasitor lapisan berganda elektrik
EGFET	Transistor kesan medan get diperluas
Fe ₂ O ₃	Ferum oksida
FESEM	Mikroskop elektron imbasan pancaran medan
FET	Transistor kesan medan
FISH	Hibridisasi fluorens in situ
FN	Fibronectin
FRET	Pemindahan tenaga resonans fluorens
FTIR	Spektroskopi transformasi inframerah Fourier
GA	Glutaraldehida
Ga ₂ O ₃	Gallium oksida
GCE	Elektrod karbon kaca
GFET	Transistor kesan medan berasaskan grafin
GO	Grafin oksida

GR	Grafin
H ₂	Hidrogen
H ₂ S	Hidrogen sulfida
HCoV-NL63	Human Coronavirus NL63
HPV	Human Papillomavirus
IC	Litar bersepadu
IgG	Immunoglobulin G
In ₂ O ₃	Indium oksida
ISFET	Transistor kesan medan peka ion
ITO	Indium tin oksida
IUPAC	Persatuan Antarabangsa Kimia Tulen dan Terapan
KOH	Kalium hidroksida
LAMP	Penguatan isotermik digerakkan gelung
LDLR	Reseptor lipoprotein ketumpatan rendah
LOD	Had pengesanan
MERS-CoV	<i>Middle East Respiratory Syndrome Coronavirus</i>
Mn ₃ O ₄	Mangan oksida
MNP	Nanozarah magnetik
MoS ₂	Molibdenum disulfida
MOx	Logam oksida
MR	Magnetoresistif
MWNT	Karbon nanotub berbilang dinding
N	Nitrogen
NaOH	Natrium hidroksida
NASBA	Penguatan berasaskan urutan asid nukleik
Nb/V	Niobium/Vanadium
NGS	Penjujukan generasi seterusnya
-NH ₂	Amina
NH ₃	Amonia
NiO	Nikel oksida
NO ₂	Nitrogen dioksida
O ₂	Oksigen
PANI	Polianilin
PATES	Poly(3-aminothiophene-2,5-diyl sulfonic acid)
PB	<i>Prussian Blue</i>
PCR	Rantai polimerase
POC	Titik penjagaan
POCT	Ujian titik penjagaan
PP/PGE	Elektrod karbon berpasta / elektrod grafit pensil
PPa	Polipirol-anilin
PSA	Antigen spesifik prostat
PVD	Pemendapan wap fizikal
Q-PCR	PCR kuantitatif
RNA	Asid ribonukleik
RT-LAMP	Penguatan isotermik digerakkan gelung masa nyata
RT-PCR	Rantai polimerase transkrip terbalik
Ru	Rutenium
S	Sulfur
SAM	Lapisan molekul penyusunan diri

SARS-CoV-2	<i>Severe Acute Respiratory Syndrome Coronavirus 2</i>
SERS	Hamburan Raman dipertingkatkan permukaan
SiNW	Nano wayar silikon
SiO ₂	Silikon dioksida
SnO ₂	Timah oksida
SNR	Nisbah isyarat kepada hingar
SPR	Resonans plasmon permukaan
ssDNA	DNA tunggal berantai
TiO ₂	Titanium dioksida
TiO ₂ NF	Nano fiber titanium dioksida
TiO ₂ NT	Nano tiub titanium dioksida
TMA	Trimethylaluminium
TnI	Kardio troponin I
TTIP	Titanium tetraisopropoksida
WHO	Pertubuhan Kesihatan Sedunia
XRD	Pembelauan sinar-X
ZnO	Zink oksida



BAB I

PENDAHULUAN

1.1 PENGENALAN

Kemajuan pesat dalam penyelidikan penderiaan bio telah banyak membantu dalam bidang bioperubatan dan diagnostik kerana sifatnya yang kepekaan dan kebolehpilihan yang tinggi serta kos penghasilan yang efektif seperti yang berlaku semasa pandemik yang melanda dunia pada 2019 disebabkan oleh wabak Coronavirus 2019 (COVID-19) (Corman et al. 2020; Pokhrel et al. 2020). Lebih daripada jutaan kes yang disahkan dilaporkan dari ratusan negara di seluruh dunia. Dalam peningkatan kes baru yang begitu pesat, paramedik di negara-negara ini dibebani dengan saringan kes-kes yang disyaki untuk pesakit yang dikuarantin. Fakta yang dibawa oleh pandemik terkini yang disebabkan oleh SARS-CoV-2 menekankan keperluan untuk kaedah saringan awal bagi menghentikan penyebaran penyakit. Kaedah-kaedah saringan ini boleh diaplikasikan di lapangan terbang, pelabuhan laut, sempadan negara, atau di kalangan komuniti. Penderia bio bergantung pada interaksi prob molekul dengan afiniti khusus kepada analit sasaran. Dalam beberapa dekad yang lalu, enzim (Davis et al. 1995), antibodi (Arshad et al. 2018; Y. Cui et al. 2001), dan oligonukleotida (Navarro et al. 2015; Weiss 1995) telah digunakan secara meluas sebagai prob dalam penderia bio dengan fungsi pengenalan spesifik. Berbanding dengan penderia bio konvensional, penderia bio berasaskan DNA mempunyai kelebihan seperti sasaran pengesanan yang lebih luas, jangka hayat yang lebih tahan lama, dan kos pengeluaran yang lebih rendah. Selain itu, struktur DNA yang bijak dapat mengawal pengaliran isyarat berhampiran permukaan penderia bio, yang boleh meningkatkan prestasi penderia bio dengan ketara (Hua et al. 2022). Kaedah konvensional untuk pengesanan patogen, seperti sistem kultur sel atau tindak balas rantai polimerase transkrip terbalik (RT-PCR), adalah sukar, mahal, dan

memakan masa dari penyediaan sampel sehingga interpretasi isyarat (F. Cui & Zhou 2020).

Kaedah penderia bio berasaskan transistor kesan medan (FET) telah menarik perhatian besar sebagai platform pengesanan molekul bio tanpa label dan sangat peka, yang boleh diintegrasikan dengan komponen elektronik lain, seperti penganalisis data dan penukar isyarat (Park et al. 2014; Vu & Chen 2019). Selain itu, kos penghasilan penderia bio FET juga boleh dikawal dengan pemilihan kaedah fabrikasi dan bahan. Bahan separa pengalir oksida logam seperti TiO_2 (Nadzirah et al. 2022) dan ZnO (Fathil et al. 2018) banyak digunakan dalam fabrikasi peranti penderia. Hal ini kerana logam oksida merupakan bahan penyalur yang baik dengan sifat optik, elektrik, dan molekul yang unik bersama dengan fungsi dan sifat cas permukaan yang diingini menyediakan pelantar berada dalam sentuhan langsung dengan persekitaran, dan ini memberikan kawalan yang lebih baik terhadap cas permukaan dan meningkatkan tindak balas redoks berkenaan dengan bahan yang hendak dikesan, dengan itu mengubah pengaliran elektrik (Yoo et al. 2021). Ini bermakna penderia bio berasaskan FET permukaan mungkin lebih peka dengan peristiwa biologi yang berlaku di permukaan saluran boleh mengakibatkan perubahan potensi permukaan saluran bahan separa pengalir dan seterusnya mengubah pengaliran saluran (S. Liu & Guo 2012). Disamping itu, prestasi penderia bio berasaskan bahan separa pengalir logam oksida boleh dipertingkatkan dengan melalui pengubahsuaian kejuruteraan morfologi, saiz zarah, luas permukaan yang berkesan, pengfungsian, keupayaan penjerapan, dan sifat pemindahan elektron (Gupta & Tripathi 2011; Q. Yu et al. 2022).

Peranti penderia berasaskan karbon seperti karbon nanotub, grafen dan grafen terbitan memberikan kelebihan yang ketara berbanding dengan piawaian emas semasa, dengan potensi besar untuk merealisasikan pengesanan elektrik langsung, tanpa label, masa nyata bagi biomolekul dalam pelbagai cara dengan kepekaan ultratinggi dan kebolehpilihan yang cemerlang. Kebolehlaksanaan untuk mengintegrasikannya dengan pelantar bahan separa pengalir logam oksida pelengkap semasa dan modul pengendalian cecair menggunakan teknologi mikro-pembuatan piawai membuka peluang baru untuk pembangunan penderia bio elektrik mudah alih yang rendah kos,

rendah hingar, untuk digunakan dalam peranti praktikal pada masa depan (S. Liu & Guo 2012).

Justeru, gabungan logam oksida dan bahan berasaskan karbon dalam FET membolehkan peranti ini digunakan sebagai penderia bio bagi pengesanan DNA khususnya sebagai peranti yang mencapai ujian titik penjagaan (POCT). Hal ini secara tidak langsung dapat meningkatkan sistem saringan penyakit dengan lebih efisien pada masa akan datang

1.2 PERMASALAHAN DAN HIPOTESIS KAJIAN

Pengesanan DNA yang pantas, peka dan kebolehpilihan merupakan keperluan kritikal dalam aplikasi bioperubatan, termasuk diagnosis penyakit, pengesanan patogen dan analisis genetik. Walaupun penderia bio berasaskan oksida logam seperti titanium dioksida (TiO_2) telah digunakan secara meluas sebagai lapisan penderia aktif kerana kestabilan kimia dan keserasian biologinya yang baik, prestasi penderiaannya masih terhad oleh kekonduksian elektrik yang rendah dan kepekaan terhadap perubahan cas permukaan yang terhad. Kekangan ini menyebabkan had pengesanan (LOD) yang lebih tinggi serta kebolehpercayaan isyarat yang kurang memuaskan, terutamanya bagi aplikasi pengesanan DNA pada kepekatan yang sangat rendah.

Penggabungan bahan berasaskan karbon seperti grafin oksida terkurang (rGO) telah dikenal pasti sebagai pendekatan berpotensi untuk meningkatkan pengangkutan cas dan penguatan isyarat penderiaan. Namun demikian, prestasi penderia bio hibrid TiO_2/rGO sangat bergantung kepada parameter sintesis seperti kandungan rGO, suhu penyepuhlindapan dan tempoh penyepuhlindapan. Sehingga kini, masih terdapat kekurangan kajian sistematik yang menilai kesan gabungan dan interaksi antara parameter-parameter ini terhadap sifat struktur, elektrik dan prestasi penderia DNA secara menyeluruh. Selain itu, ketidakselarasan antara keputusan analisis faktor individu dan pengenaltastian prestasi keseluruhan peranti turut menimbulkan cabaran dalam menentukan resipi peranti yang sesuai untuk mengesan DNA

Secara hipotesisnya, penggabungan bahan berasaskan karbon, iaitu RGO, dengan TiO_2 mampu meningkatkan prestasi bahan dari segi kepekaan apabila digunakan sebagai permukaan aktif biosensor bagi mengesan DNA.

Oleh itu, satu kajian yang sistematik dan berasaskan reka bentuk eksperimen diperlukan bagi mengenalpasti parameter sintesis filem nipis TiO_2/rGO serta memahami hubungan antara sifat bahan dan prestasi penderiaan DNA. Pendekatan ini penting bagi menghasilkan biosensor DNA berasaskan TiO_2/rGO yang mempunyai kepekaan tinggi, kebolehpilihan yang baik dan kebolehulangan prestasi yang mantap untuk aplikasi diagnostik bioperubatan pada masa hadapan.

1.3 OBJEKTIF KAJIAN

Objektif utama penyelidikan ini adalah untuk membangunkan peranti penderia bio transistor kesan medan (FET) berasaskan TiO_2/rGO yang dapat mengesan DNA. Kajian ini dapat dicapai dengan 2 objektif khusus yang disenaraikan seperti berikut :

1. Untuk mengenalpasti resepi mensintesis TiO_2/rGO yang sesuai bagi penderia bio DNA dengan menentukan kandungan rGO dan proses penyepuhlindapan yang sesuai, bagi meningkatkan penghantaran arus, kestabilan antara muka, dan kualiti isyarat sambil mengurangkan gangguan seperti arus bocor dan bunyi isyarat.
2. Untuk menentukan pengesanan DNA menggunakan penderia TiO_2/rGO berasaskan FET dengan menilai prestasi pengesanan dari segi kepekaan arus elektrik dan had pengesanan (LOD) dalam julat pikomolar

1.4 STRUKTUR TESIS

Penulisan tesis penyelidikan ini terbahagi kepada 5 bab. Bab Satu merupakan pengenalan ringkas mengenai latar belakang kajian, permasalahan kajian, hipotesis juga objektif kajian. Bab ini akan memberikan gambaran asas tujuan penyelidikan dijalankan untuk mencapai hasil akhir.

Bab dua membentangkan kajian kepustakaan kajian secara terperinci berkaitan kaedah pembentukan TiO_2/rGO untuk penderia bio, aplikasi FET sebagai penderia bio juga peranti sedia ada dalam pengesanan DNA. Bab ini juga menerangkan mengenai cabaran yang dihadapi untuk membangunkan peranti bio yang lebih mudah dan murah serta mempunyai kebolehpilihan dan kepekaan yang tinggi.

Bab tiga memfokuskan metodologi kajian yang dijalankan dalam penyelidikan ini. Bahan dan kaedah terperinci pelaksanaan kajian yang bermula dari pengoptimuman parameter bagi sintesis TiO_2/rGO , kaedah fabrikasi FET tanpa litografi, kaedah pengfungsian tanpa kovalen, kaedah pencirian dan juga kaedah pengujian prestasi peranti. Pelaksanaan kaedah Taguchi dalam analisis kajian juga diterangkan secara teliti dalam bab ini.

Bab empat merupakan hasil dan perbincangan setiap kajian yang dijalankan. Bab ini dimulai dengan hasil kesan nilai parameter tertinggi dan terendah setiap faktor kepada ciri mekanikal dan morfologi filem TiO_2/rGO . Kemudian, hasil pengoptimuman pembentukan filem menggunakan kaedah taguchi kaedah taguchi. Seterusnya, hasil fabrikasi TiO_2/rGO -FET menggunakan pes perak juga dibincangkan dalam bahagian seterusnya. Peranti juga diuji pada sifat elektrik untuk memastikan peranti berfungsi dengan baik bagi aplikasi penderia bio. Hasil pengfungsian peranti FET juga diterangkan dalam bab ini dari sudut kimia. Pada bahagian akhir bab, hasil pengujian peranti FET diterangkan dengan lebih lanjut dari segi kepekaan dan kebolehpilihan peranti TiO_2/rGO -FET bagi mengesan DNA

Bab lima merupakan bab terakhir yang melaporkan rumusan berkaitan kesimpulan penemuan keseluruhan kajian, sumbangan kajian dan cadangan lanjutan mengenai kemajuan teknologi penderia bio TiO_2/rGO -FET.

BAB II

KAJIAN LITERATUR

2.1 PENGENALAN

Bab ini akan dimulakan dengan Bahagian 2.2 yang akan menjelaskan mengenai asas penderia bio berasaskan transistor kesan medan (FET), dimana konsep penderia bio dan FET diterangkan. Bahagian 2.3 pula membincangkan tentang bahan separa pengalir yang digunakan sebagai lapisan penderiaan dalam penderia bio. Bab ini adalah berfokus kepada bahan separa pengalir TiO_2 , dimana kaedah-kaedah sintesis TiO_2 serta kesan TiO_2 tanpa dop dan berdop sebagai lapisan penderiaan diterangkan. Seterusnya, bahagian 2.4 menerangkan tentang pemfungsian grafin dalam penderia bio. Dibahagian 2.5 pula, mekanisme dan kaedah penyesanan DNA diterangkan secara terperinci dan bab ini diakhiri dengan ringkasan bab pada bahagian 2.7.

2.2 PENDERIA BIO BERASAKAN FET

Kemajuan pesat dalam teknologi penderia bio boleh pakai telah mengubah cara pemantauan kesihatan dijalankan dengan menyediakan kaedah penapisan yang tidak invasif dan berterusan (Fiordeliso et al. 2021). Di antara pelbagai jenis peranti, penderia bio boleh pakai berasaskan FET semakin mendapat perhatian kerana kelebihanannya seperti pengesanan tanpa label, tindak balas yang cepat, kemudahan operasi, dan kemampuan untuk integrasi (Bergveld 1986; F. Cui & Zhou 2020; Park et al. 2014; Sedki et al. 2021). Kemajuan terkini dalam peranti boleh pakai yang berasaskan FET adalah fleksibel terhadap tekanan, suhu, bahan kimia, dan analit biologi. Gambaran keseluruhan yang perlu dititikbertakan dalam penghasilan penderia bio boleh pakai berasaskan FET yang peka dan sangat memilih dari pelbagai perspektif, termasuk mekanisme pengesanan, pengelasan peranti mengikut mod get, bahan,

geometri, elemen pengiktirafan, dan imobalisasi sasaran pada permukaan peranti. (S. Chen & Bashir 2023; Nguyen et al. 2023).

2.2.1 Konsep Penderia Bio

Perjuangan menentang penyakit berjangkit yang disebabkan oleh virus kekal menjadi tugas yang mencabar dan tiada penghujung walaupun terdapat usaha yang luar biasa dan kemajuan yang bererti dalam penjagaan kesihatan awam. Penyakit berjangkit menimbulkan risiko besar kepada kesihatan manusia dan telah menyebabkan kira-kira satu perempat kematian di seluruh dunia. Oleh itu, diagnosis awal adalah penting kerana ia membolehkan pengesanan penyakit atau masalah kesihatan pada peringkat awal, sering kali sebelum simptom menjadi ketara (Boonham et al. 2014; F. Cui & Zhou 2020; Saidi et al. 2023). Faktor utama peranti yang digunakan dalam mencapai diagnosis awal adalah "ultrapeka". Pengesanan ultrapeka adalah bermanfaat untuk mengenal pasti mikrob patogen serta mengesan biopenanda penyakit.

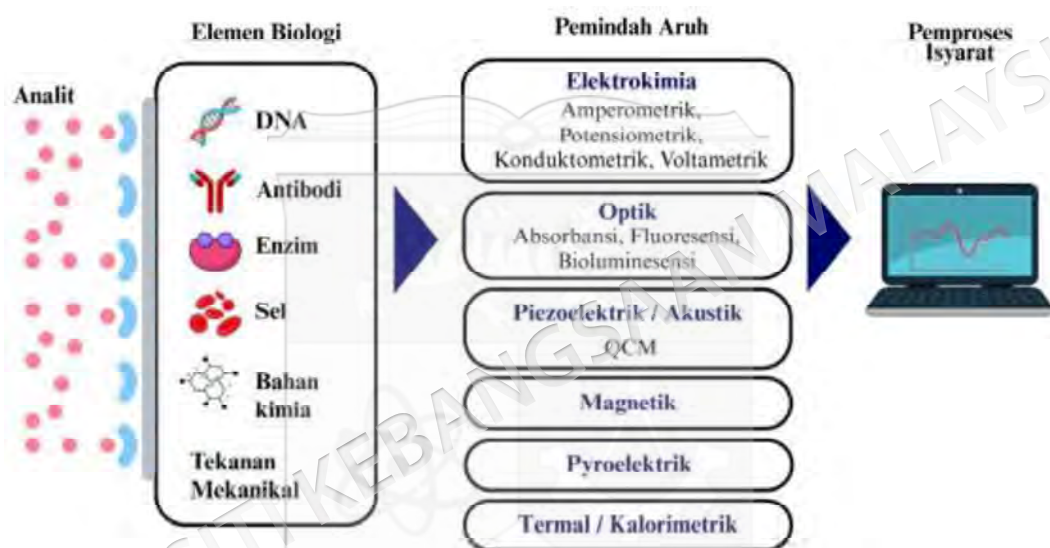
Penderia bio telah digunakan untuk pengesanan awal penyakit sejak tahun 1960-an, walaupun pembangunan dan aplikasinya dalam bidang ini telah berkembang pesat dari masa ke masa. Pada awalnya, penderia bio digunakan terutamanya dalam diagnosis klinikal untuk memantau paras glukosa dalam pesakit diabetes, dengan penderia bio glukosa yang pertama berjaya dibangunkan oleh Clark dan Lyons pada tahun 1962. (Clark & Lyons 1962). Hari demi hari, teknologi ini berkembang menghasilkan penderia yang lebih tinggi kepekaan dan kekhususan. Kini sudah menjadi perkara biasa dalam diagnosis bioperubatan serta dalam pelbagai bidang lain seperti pemantauan rawatan dan perkembangan penyakit di titik penjagaan (POC), pemantauan alam sekitar, kawalan makanan, penemuan ubat, forensik dan penyelidikan bioperubatan (Turner 2013). Penderia bio menyediakan asas untuk memahami peningkatan teknologi dalam instrumentasi yang melibatkan mesin berkapasiti tinggi untuk ahli biologi kuantitatif dan peranti kualitatif atau semi-kuantitatif mudah alih untuk bukan pakar. Penderia dan ujian bio, yang menggabungkan interaksi memilih molekul bio dengan kepekaan tinggi kaedah analisis moden untuk analisis tidak invasif, menawarkan pengesanan kanser titik penjagaan (POC) yang cepat dan tepat. Sebelumnya, pengenalan dan pengesanan bio penanda tumor telah banyak dilakukan menggunakan

penderia elektrokimia (Freitas et al. 2020). Disebabkan oleh kepekaan yang tinggi, kos rendah, tindak balas pantas, dan kesederhanaannya, penderia bio elektrokimia merupakan alat analisis yang berkuasa dalam pelbagai bidang perubatan, pemantauan alam sekitar, analisis makanan, dan diagnosis penyakit seperti kanser (Bergveld 1986; Oh et al. 2017; Park et al. 2014; L. Zhou et al. 2014). Keupayaan untuk meminimumkan penyerapan tidak spesifik juga penting dalam penggunaannya di persekitaran semula jadi yang kompleks.

Definisi penderia bio oleh Persatuan Antarabangsa Kimia Tulen dan Terapan (IUPAC) ialah peranti atau platform yang menggunakan reaksi biokimia khusus yang dimediasi oleh enzim yang diasingkan, sistem imun, tisu, organel, atau sel utuh untuk mengesan sebatian biokimia tertentu, biasanya melalui isyarat elektrik, terma, magnetik atau optik (Nagel et al. 1992). Secara umum, semua penderia bio terdiri daripada tiga ciri utama: elemen pengiktirafan sasaran yang berinteraksi dengan analit biologi, pemindaharuh yang menukar interaksi ini kepada isyarat yang boleh diukur, dan elemen pemprosesan isyarat yang mengesan dan mentafsirkan isyarat yang diukur seperti yang dinyatakan dalam Rajah 2.1. Pembuatan penderia bio, bahan-bahannya, peranti transduksi, dan kaedah imobilisasi memerlukan penyelidikan multidisiplin dalam bidang kimia, biologi, dan kejuruteraan (Turner 2013). Menurut Pertubuhan Kesihatan Sedunia (WHO), satu keperluan yang muncul untuk ciri teknologi penderia bio dipanggil ASSURED, yang merujuk kepada mampu milik, peka, tentu, mesra pengguna, pantas dan kukuh, tanpa peralatan, dan boleh dihantar kepada pengguna akhir (Puiu & Bala 2020). Lapisan pengiktirafan biologi dalam sesuatu penderia bio yang berkesan mesti mempunyai keupayaan pengesanan yang sangat khusus terhadap analit yang disasarkan, dan tindak balasnya hendaklah bebas daripada pengaruh pelbagai parameter fizikal seperti pH, pengacauan, serta suhu. Selain itu, isyarat yang dihasilkan oleh penderia bio mestilah stabil dan bebas daripada gangguan elektrik, manakala tindak balas penderian perlu bersifat berurutan dalam julat analisis yang berguna, tepat, jitu, dan boleh diulang. Kemajuan dalam reka bentuk penderia bio sering melibatkan pengintegrasian struktur nano baharu dan bertujuan untuk mengoptimumkan kepekaan, kekhususan, dan had pengesanan (LOD).

a. Penderia Bio berasaskan Elemen Biologi

Pelbagai jenis penderia bio telah dibangunkan, termasuk penderia berasaskan enzim, tisu, immunosensor, DNA, serta penderia bio terma dan piezoelektrik. Selain itu, pelbagai pelantar penderia bio turut diperkenalkan, antaranya pelantar berasaskan magnetoresistif (MR), transistor, dan optik (Prabowo et al. 2021).



Rajah 2.1 Komponen utama penderia bio

Jenis pengesanan berdasarkan elemen biologi, contohnya penderia bio berasaskan enzim menggunakan enzim sebagai elemen pengiktirafan biologi untuk mengesan analit tertentu melalui tindak balas khusus. Prinsip asasnya bergantung kepada kekhususan tinggi enzim terhadap substrat, menghasilkan isyarat yang boleh diukur seperti perubahan arus elektrik atau optik. Kelebihan utama penderia ini ialah ketepatan tinggi, masa tindak balas yang pantas, dan kesesuaian untuk pelbagai aplikasi. Sebagai contoh, kajian oleh Wang et al. (2008) telah membangunkan penderia glukosa berasaskan enzim *glucose oxidase*, yang menunjukkan kepekaan tinggi terhadap glukosa dengan julat pengesanan antara 0.05 hingga 30 mM, sesuai untuk pemantauan glukosa darah pesakit diabetes. Selain itu, Liu et al. (2016) melaporkan penggunaan *acetylcholinesterase* dalam penderia untuk mengesan racun organofosfat, dengan kepekaan mencapai 0.1 $\mu\text{g/L}$ dalam sampel air, membuktikan potensi penderia

enzimatik dalam keselamatan makanan dan persekitaran. Disamping itu, terdapat cabaran yang perlu dititikberatkan termasuk kestabilan enzim yang mudah terdenaturasi dalam keadaan ekstrem, sekali gus menjejaskan jangka hayat dan prestasi peranti. Variasi aktiviti enzim serta kaedah pengimobilisasian turut menimbulkan ketidakseragaman yang mengurangkan kebolehasilan semula dan kebolehpercayaan. Matriks sampel kompleks seperti alam sekitar dan makanan juga boleh menyebabkan gangguan terhadap ketepatan peranti.

Seterusnya, penderia immuno ialah penderia bio yang menggunakan prinsip tindak balas khusus antara antibodi dan antigen untuk mengesan kehadiran bahan sasaran. Interaksi antibodi-antigen seperti konsep kunci-mangga seperti yang ditunjukkan dalam rajah 2.2. Prinsip ini amat penting untuk pengesanan analit dalam pelbagai aplikasi seperti diagnosis penyakit dan pemantauan alam sekitar. Tapak pengikatan antibodi dibentuk khusus untuk sesuai dengan antigen sasaran, sekali gus memastikan kepekaan yang tinggi serta meminimumkan pengikatan luar sasaran. Interaksi ikatan khusus dan kuat antara antibodi dan antigen akan diukur kepada isyarat elektrik, optik, atau piezoelektrik yang boleh diukur oleh pemindaharuh. Kelebihan utama penderia immuno adalah kekhususan yang sangat tinggi, kepekaan terhadap kepekatan analit yang sangat rendah, serta keupayaan untuk mengesan pelbagai jenis molekul biologi. Namun begitu, penderia immuno juga menghadapi beberapa kekangan seperti kestabilan antibodi yang rendah, kos penghasilan yang tinggi, dan kemungkinan berlakunya gangguan oleh bahan lain dalam sampel kompleks. Kajian oleh Xu et al. (2018) telah membangunkan penderia immuno berasaskan elektrod emas untuk pengesanan awal kanser prostat menggunakan antigen PSA, dengan keputusan menunjukkan had pengesanan serendah 0.1 ng/mL, membuktikan potensi penderia immuno untuk diagnosis penyakit secara awal. Selain itu, pengkaji seperti Pundir et al. (2018) juga melaporkan penderia immuno optik berasaskan resonans plasmon permukaan (SPR) yang berjaya mengesan toksin makanan dengan kepekaan tinggi. Kajian menunjukkan aplikasi penderia immuno yang meluas dalam bidang perubatan dan keselamatan makanan.

Penderia bio berasaskan DNA pula merupakan alat yang menggunakan prinsip pengesanan asid nukleik untuk mengenal pasti dan mengukur kehadiran khusus urutan

DNA atau RNA dalam sampel. Teori asas penderia ini berasaskan kepada konsep hibridisasi, di mana prob DNA akan terikat secara khusus dengan urutan sasaran dalam sampel yang mengandungi DNA atau RNA yang berkaitan. Prinsip asas penderia ini melibatkan pengesanan perubahan fizikal atau kimia yang berlaku apabila prob berikatan dengan sasaran, seperti perubahan dalam daya pengaliran elektrik, peralihan voltan ambang dalam FET, atau perubahan dalam sifat optik. Dalam konteks klinikal, penderia DNA telah digunakan secara meluas untuk pengesanan penyakit berjangkit dan bio pengesanan kanser. Sebagai contoh, dalam pengesanan klinikal virus, kajian oleh Zhang et al. (2018) telah membangunkan penderia DNA berasaskan elektrokimia untuk mengesan virus Zika, di mana prob DNA direka untuk berikatan dengan urutan genom Zika dan menunjukkan kepekaan yang sangat tinggi (0.05 fM) dengan ketepatan yang terbukti dalam sampel klinikal. Dalam bidang onkologi, Li, et al. (2020) pula telah membangunkan sistem pengesanan DNA berasaskan FET untuk mengenal pasti kehadiran sel kanser payudara dengan kepekaan setinggi 0.1 ng/mL, menunjukkan potensi besar dalam pengesanan awal kanser. Selain itu, penderia DNA juga telah diaplikasikan untuk pengesanan klinikal virus Ebola (Cai et al., 2014), HIV (Ragavan et al., 2013), serta mutasi genetik dalam penyakit keturunan (Rahmani-Azad et al., 2022), di mana kaedah seperti FET berasaskan TiO_2 , pengesanan elektrokimia berlabel/tanpa label, dan penderia optik berasaskan plasmon permukaan (SPR) telah digunakan bagi meningkatkan kepekaan serta kebolehpercayaan. Kelebihan penderia bio berasaskan DNA termasuk keupayaan untuk mengesan urutan genetik secara sangat khusus dengan ketepatan tinggi, serta kebolehan menganalisis molekul bio dalam kepekatan yang amat rendah, menjadikannya sangat sesuai untuk aplikasi klinikal berketepatan tinggi. Walaubagaimanapun, ia juga mempunyai kekangan seperti kos pembangunan dan pengeluaran yang tinggi, keperluan kestabilan prob yang baik, serta kerumitan dalam prosedur persediaan sampel yang masih memerlukan penambahbaikan.

Selain itu, penderiaan berasaskan sel merupakan alternatif yang paling berpotensi kepada teknik penderian bio sedia ada kerana sel mempunyai keupayaan untuk mengenal pasti kepekatan agen persekitaran yang sangat kecil. Penggunaan sel hidup sebagai elemen penderiaan memberikan peluang untuk mencapai kepekaan yang tinggi terhadap pelbagai bahan kimia aktif yang mempengaruhi aktiviti elektrokimia sel. Sebagai contoh, dalam bidang keselamatan makanan, sel bakteria telah digunakan

untuk mengesan kehadiran toksin seperti aflatoksin serta pencemaran oleh *Escherichia coli* dengan kepekaan yang tinggi (Gutiérrez et al., 2019). Dalam pemantauan alam sekitar, penderiaan bio berasaskan sel yis dan bakteria berjaya diaplikasikan bagi mengesan kehadiran logam berat seperti plumbum dan merkuri dalam air sisa industri (Gupta et al., 2021). Sementara itu, dalam bidang perubatan dan farmaseutikal, kultur sel mamalia digunakan dalam peranti penderiaan untuk menilai kesan toksik ubat-ubatan baharu sebelum ujian klinikal, sekali gus mengurangkan kebergantungan kepada haiwan makmal (Velasco-Garcia, 2009). Tambahan pula, perkembangan kejuruteraan genetik telah membolehkan pembinaan sel yang berfungsi sebagai pengesan pantas terhadap bahan kimia berbahaya serta agen bioterorisme, menjadikannya relevan dalam aspek keselamatan biologi (Zhou et al., 2020).

Penderia bio bahan kimia atau penderia bio kimia menggunakan bahan biologi seperti enzim, antibodi, atau asid nukleik untuk mengenal pasti dan mengukur bahan kimia tertentu dengan tahap kepekaan yang tinggi. Keupayaan elemen biologi ini untuk berinteraksi secara khusus dengan sasaran molekul membolehkan pengesanan bahan kimia walaupun pada kepekatan yang sangat rendah. Sebagai contoh, enzim glukosa oksidase telah digunakan secara meluas dalam penderia glukosa untuk pemantauan tahap gula dalam darah pesakit diabetes, menunjukkan prestasi yang tinggi dari segi kepekaan dan kebolehpercayaan (J. Wang 2008). Dalam bidang keselamatan makanan, antibodi khusus telah diaplikasikan untuk mengesan toksin seperti aflatoksin dan patogen seperti *Salmonella*, membolehkan pengesanan awal bagi mengelakkan keracunan makanan (Rasooly & Herold, 2011). Selain itu, penderia berasaskan asid nukleik telah digunakan untuk pengesanan bahan kimia toksik dan residu antibiotik dalam air dan produk makanan, dengan ketepatan yang tinggi kerana kebolehspesifikan interaksi hibridisasi DNA (Turner et al., 2009). Tambahan pula, kombinasi penderia bio bahan kimia dengan teknologi mikrofluida dan nanobahan telah membuka peluang untuk pembangunan peranti miniatur yang pantas dan mudah alih, sesuai untuk pemantauan alam sekitar dan aplikasi perubatan di lapangan (Ronkainen et al., 2010).

Penderia bio tekanan mekanikal menggunakan prinsip interaksi mekanikal antara sel, tisu, atau molekul bio dengan permukaan penderia untuk mengesan perubahan tekanan, ketegangan, atau kekerasan. Elemen biologi yang peka terhadap

perubahan mekanikal membolehkan pengesanan yang tepat terhadap isyarat mekanikal pada skala mikro hingga nano. Sebagai contoh, cantilever mikroskopik berlapis protein atau antibodi digunakan untuk mengesan interaksi molekul dengan menghasilkan perubahan lengkungan yang boleh diukur secara elektrik atau optik, membolehkan pengesanan molekul bio pada kepekatan rendah (Jiang et al., 2016). Dalam bidang perubatan, penderia tekanan mekanikal yang mengintegrasikan sel endotelium atau otot jantung digunakan untuk menilai kekuatan kontraksi atau tindakbalas tekanan sel terhadap ubat, memberikan maklumat penting untuk penilaian toksikologi dan pembangunan ubat (X. Zhang et al. 2020). Selain itu, penderia ini turut diaplikasikan dalam pemantauan persekitaran, seperti pengesanan tekanan mikro dalam sistem aliran air atau pengesanan kehadiran zarah pencemar melalui perubahan sifat mekanikal permukaan penderia (Guo et al., 2020). Integrasi teknologi nano dan mikroskala dalam penderia bio tekanan mekanikal juga membolehkan pembangunan peranti yang lebih peka, pantas, dan mudah alih untuk pelbagai aplikasi bioperubatan dan alam sekitar.

Secara keseluruhannya, penderia bio berasaskan elemen biologi menawarkan kelebihan tersendiri dalam pengesanan analit, termasuk ketepatan tinggi, kekhususan, dan kepekaan terhadap bahan pada kepekatan sangat rendah. Walaupun penderia enzimatik, penderia imuno, dan sel hidup mempunyai aplikasi luas, penderia DNA menonjol sebagai pilihan terbaik dalam banyak konteks kerana kebolehkhususannya yang unik melalui hibridisasi urutan nukleik. Keupayaan untuk mengenal pasti urutan DNA atau RNA tertentu membolehkan pengesanan yang sangat khusus, termasuk varian genetik atau patogen tertentu, yang sukar dicapai dengan elemen lain. Selain itu, penderia DNA dapat dikembangkan untuk pengesanan multiplex, membolehkan analisis pelbagai biopenanda dalam satu sampel, dan dapat diintegrasikan dengan teknologi mikrofluida dan nano-bahan untuk peranti miniatur yang pantas dan mudah alih. Walaupun kos dan keperluan kestabilan prob DNA masih menjadi cabaran, kelebihan ketepatan, kekhususan, dan fleksibiliti membuatkan penderia berasaskan DNA lebih unggul untuk aplikasi diagnostik perubatan, keselamatan makanan, dan pemantauan alam sekitar berbanding elemen biologi lain. Dengan perkembangan teknologi terkini, penderia DNA dijangka terus memainkan peranan utama dalam penderiaan bio masa hadapan.

b. Penderia Bio berasaskan Jenis Pemindaharuh

Penderia bio bukan sahaja boleh dikategorikan berdasarkan elemen biologi, tetapi juga melalui jenis pemindaharuh (transducer) yang digunakan untuk menukar interaksi biologi kepada isyarat yang boleh diukur. Pemindaharuh merupakan komponen penting dalam sistem penderiaan kerana ia menentukan kepekaan, julat pengesanan, dan ketepatan peranti. Berdasarkan jenis pemindaharuh, penderia bio boleh dibahagikan kepada beberapa kategori utama, termasuk elektrokimia, optik, piezoelektrik, magnetik, pyroelektrik, dan terma (Mehrotra 2016; Turner 2013).

Penderia bio elektrokimia merupakan jenis penderiaan yang paling banyak digunakan kerana keupayaannya untuk mengesan interaksi biologi melalui perubahan sifat elektrik seperti arus, voltan, atau impedans. Prinsip asasnya adalah tindak balas antara elemen biologi (contohnya enzim, antibodi, DNA, atau sel) dengan analit sasaran, yang kemudiannya ditukarkan oleh pemindaharuh elektrokimia kepada isyarat elektrik yang boleh diukur (Mehrotra 2016; J. Wang 2008). Kelebihan utama penderia bio elektrokimia termasuk kepekaan yang tinggi, masa tindak balas pantas, kos yang rendah, serta kebolehan untuk digabungkan dengan teknologi mikro dan nanofabrikasi, menjadikannya sesuai untuk aplikasi mudah alih dalam diagnostik dan pemantauan kesihatan.

Dalam perkembangan terkini, teknologi FET telah digabungkan dengan platform elektrokimia untuk meningkatkan prestasi penderia bio. Dalam FET penderia bio, permukaan get transistor diubahsuai dengan elemen biologi. Apabila analit berikatan, ia mengubah cas permukaan atau medan elektrik setempat, lalu mempengaruhi arus saluran transistor. Mekanisme ini membolehkan pengesanan dilakukan secara tanpa label, masa nyata, dan pada kepekatan ultra-rendah (Cui et al., 2001; Poghosian & Schöning, 2014). Sebagai contoh, silikon nanowayer FET dan grafin FET telah digunakan untuk pengesanan DNA, protein, dan biopenanda kanser dengan kepekaan hingga tahap fM (Patolsky et al., 2004; Shao et al., 2019). Oleh itu, integrasi FET dalam penderia elektrokimia dianggap sebagai platform masa depan yang mampu menawarkan kepekaan tinggi, miniaturisasi, dan keserasian dengan teknologi elektronik moden.

Penderia bio magnetik menggunakan prinsip interaksi antara bahan magnetik (seperti nanopartikel magnetik) dengan medan magnet untuk mengesan kehadiran analit. Dalam penderia bio ini, elemen biologi seperti antibodi, enzim, atau asid nukleik diimobilisasikan pada permukaan nanopartikel magnetik. Apabila analit berikatan, berlaku perubahan sifat magnetik atau pola gerakan zarah yang boleh dikesan menggunakan pemindaharuh magnetoresistif atau nuclear magnetik resonan (NMR). Kaedah ini mempunyai kelebihan kepekaan tinggi, kebolehan pengesanan dalam sampel kompleks, serta sesuai untuk aplikasi miniatur dan mudah alih. Sebagai contoh, Wang et al. (2009) melaporkan penderiaan bio magnetik berasaskan *giant magnetoresistance* (GMR) untuk pengesanan DNA kanser dengan had pengesanan femtomolar. Selain itu, Baselt et al. (1998) membangunkan penderia magnetik untuk mengesan antigen protein menggunakan partikel superparamagnetik, yang menunjukkan ketepatan tinggi dalam pengesanan biomolekul. Kajian terkini oleh Wu et al. (2021) pula melaporkan penderia bio magnetik berasaskan nanopartikel logam oksida untuk pengesanan SARS-CoV-2, membuktikan potensinya dalam diagnostik penyakit berjangkit.

Penderia bio berasaskan terma adalah jenis penderia yang mengukur perubahan suhu yang berlaku semasa tindak balas biologi, seperti metabolisme atau penguraian bahan biologi. Teori asas penderia ini adalah bahawa kebanyakan tindak balas biokimia melibatkan perubahan dalam tenaga, terutamanya dalam bentuk haba, yang boleh diukur dengan tepat menggunakan penderia terma. Prinsip asasnya melibatkan pengesanan perubahan suhu yang dihasilkan daripada aktiviti enzimatik atau tindak balas biologi lain yang berlaku dalam sampel. Kelebihan utama penderia bio berasaskan terma termasuk kepekaan yang tinggi, kemampuan untuk mengesan tindak balas biologi secara langsung tanpa memerlukan bahan penanda tambahan, dan keupayaan untuk mengukur perubahan suhu yang sangat kecil. Namun, kekurangannya adalah keperluan untuk peralatan yang sangat peka dan tepat, serta kemungkinan gangguan daripada persekitaran sekitar yang dapat mempengaruhi ketepatan pengukuran. Sebagai contoh, kajian oleh Wang et al. (2017) telah membangunkan penderia terma untuk mengesan glukosa dalam darah menggunakan enzim glukosa oksidase. Keputusan kajian menunjukkan bahawa penderia ini mampu mengesan glukosa dengan kepekaan yang sangat tinggi, mencapai pengesanan seawal 0.01 mM, dan sangat berguna dalam

aplikasi pemantauan diabetes. Kajian oleh Liu et al. (2019) juga telah menunjukkan penggunaan penderia terma untuk mengesan aktiviti enzim protease dalam air, dengan keputusan menunjukkan prestasi yang sangat baik dalam pengesanan bahan pencemar.

Penderia bio berasaskan piezoelektrik adalah sejenis penderia yang menggabungkan prinsip pengukuran perubahan suhu (terma) dengan sifat piezoelektrik bahan, di mana bahan piezoelektrik menghasilkan voltan apabila dikenakan tekanan mekanikal atau perubahan dalam getaran. Teori asas penderia ini berasaskan kepada pengesanan perubahan dalam sifat mekanikal atau termal yang berlaku semasa tindak balas biologi, yang kemudian diterjemahkan menjadi isyarat elektrik menggunakan elemen piezoelektrik. Prinsip asasnya melibatkan pengukuran perubahan tekanan atau getaran yang berkait rapat dengan aktiviti biologi atau interaksi molekul bio. Kelebihan utama kaedah ini adalah kepekaan yang tinggi terhadap perubahan kecil dalam suhu dan tekanan, serta keupayaan untuk mengesan perubahan massa pada permukaan penderia tanpa keperluan untuk penanda tambahan. Walau bagaimanapun, kekurangannya termasuk keperluan untuk peralatan yang peka dan mahal, serta kesukaran dalam menyesuaikan penderia untuk aplikasi dalam sampel yang kompleks. Sebagai contoh, kajian oleh Zhang et al. (2015) telah membangunkan penderia piezoelektrik untuk mengesan glukosa dalam sampel darah, dengan keputusan menunjukkan bahawa penderia ini mampu mengesan kepekatan glukosa serendah 0.1 mM dengan ketepatan yang tinggi. Selain itu, kajian oleh Li et al. (2017) menggunakan teknologi piezoelektrik untuk mengesan biopenanda kanser dalam sampel serum, di mana mereka melaporkan keupayaan penderia untuk mengesan biopenanda pada tahap yang sangat rendah, menjadikannya berguna dalam aplikasi diagnostik awal. Penderia bio berasaskan piezoelektrik ini mempunyai potensi besar dalam bidang perubatan, pemantauan kesihatan, dan keselamatan makanan.

Akhir sekali, penderia bio berasaskan optik adalah jenis penderia bio yang paling biasa. Penderia ini memanfaatkan keupayaan elemen pengiktirafan untuk menghasilkan atau mengubah gelombang cahaya apabila berinteraksi dengan analit sasaran. Perubahan dalam isyarat ini boleh dikesan dan diukur, menghasilkan maklum balas langsung dan masa nyata dengan kepekaan dan kekhususan yang tinggi (Daniele Tosi et al. 2022). Contohnya, pembezaan sel kanser dari sel normal melalui penderia optik

berdasarkan perbezaan dalam indeks biasan. Sel kanser mengalami kadar pertumbuhan yang tidak terkawal, di mana kandungan protein dalam sel kanser jauh lebih besar daripada dalam sel normal. Ini menyebabkan perbezaan yang ketara dalam indeks biasan antara sel kanser dan sel normal. Oleh itu, interaksi antara gelombang elektromagnetik yang datang dengan sel normal akan berbeza daripada interaksi dengan sel kanser (Azab et al. 2023).

Kesimpulannya, walaupun terdapat pelbagai kategori penderia bio berasaskan pemindaharuh, penderia bio elektrokimia yang digabungkan dengan teknologi FET menonjol sebagai pilihan terbaik. Hal ini kerana ia bukan sahaja menggabungkan kepekaan tinggi, kebolehpercayaan, dan masa tindak balas pantas, tetapi juga membolehkan miniaturisasi dan integrasi dengan sistem elektronik moden untuk menghasilkan platform diagnostik generasi baharu yang lebih praktikal, mudah alih, dan berprestasi tinggi.

2.2.2 Transistor Kesan Medan (FET)

Antara pelbagai jenis penderia bio, penderia bio transistor kesan medan (Bio-FET), yang menggabungkan bio reseptor dan transistor kesan medan peka ion (ISFET), banyak digunakan kerana beberapa kelebihan. Sebenarnya, hampir setengah abad sejak penemuan generasi ISFET pertama oleh Bergveld pada tahun 1970, kita telah menyaksikan evolusi pemindaharuh ini dalam pelbagai aplikasi penderia bio (Bergveld 1986). Prinsip kerja penderia bio berasaskan FET yang membolehkan pengesanan biomolekul adalah berdasarkan penghasilan perbezaan keupayaan permukaan pada permukaan pemindaharuh semasa interaksi biologi, yang seterusnya menyumbang kepada modulasikan aliran arus dalam saluran, yang terletak antara dua kawasan, iaitu sumber dan salir sambil satu potensi dipincangkan dan dimodulasikan pada elektrod get (Bergveld 1986; Wadhera et al. 2019). Pengesanan tertentu biomolekul adalah mungkin dengan menggunakan reseptor biologi tertentu seperti DNA, RNA, aptamer, atau antibodi, yang dipasang pada permukaan pemindaharuh melalui ikatan kovalen dengan penghubung kimia yang sesuai. Molekul bio, yang boleh bercas positif atau negatif, ditangkap oleh bio reseptor, ia boleh mengubah pengagihan cas bahan separa pengalir, yang mengakibatkan perubahan dalam kealiran saluran FET. Ia boleh mengesan

biomolekul seperti asid nukleik dan protein melalui lapisan kepekanaan biologinya. Terdapat perubahan keupayaan permukaan sebaik sahaja molekul-molekul tersebut terikat, jadi akan berlaku pengaliran cas pada bahan separa pengalir dan analit yang terikat pada elemen pengenalan. Oleh itu, dengan perubahan keupayaan, arus permukaan akan mengalir dari sumber ke salir. Dengan mengukur perbezaan dalam arus, kita boleh mengesan pengikatan analit, yang kita inginkan (Ratnesh et al. 2021).

Oleh itu, pemilihan bahan saluran memainkan peranan penting dalam menentukan keupayaan penderia, termasuk kepekanaan, kestabilan, dan kecekapan keseluruhannya (Bergveld 1986). Bahan saluran berfungsi sebagai komponen utama di mana interaksi antara biomolekul sasaran dan penderia berlaku, memudahkan proses pengesanan. Pemilihan bahan saluran adalah penting kerana ia mempengaruhi sifat elektrokimia, tingkah laku pengangkutan cas, dan keupayaan untuk menukarkan isyarat biologi menjadi tindakbalas elektronik yang boleh diukur. Aliran arus (I_{DS}) antara elektrod salir dan sumber dalam FET dikawal oleh voltan berubah (V_{GS}) yang dikenakan antara elektrod get dan sumber. Voltan yang dikenakan ini mendorong pengaliran semula medan elektrik dalam lapisan dielektrik, menyebabkan pembentukan lapisan elektrik dua hala. Akibatnya, pembawa cas boleh bergerak melalui lapisan bahan separa pengalir yang berhampiran dengan antara muka yang bersebelahan dengan lapisan dielektrik. Tingkah laku beraliran yang dipamerkan oleh pembawa cas ini berbeza bergantung kepada hubungan aras tenaga antara bahan separa pengalir dan elektrod salir/sumber. Lebih tertentu lagi, sama ada lubang (h^+) atau elektron (e^-) boleh bertindak sebagai pembawa cas dalam lapisan bahan separa pengalir. Voltan get yang dikenakan sama ada dari get belakang atau get elektrolit melalui elektrod rujukan atau penjerapan molekul bercas mampu mengubah tahap Fermi (EF) lapisan saluran, oleh itu memodulasi aliran peranti (X. Zhang et al. 2020). Terdapat dua jenis FET, iaitu jenis-n dengan elektron sebagai pembawa cas utama dan jenis-p dengan rongga sebagai pembawa cas utama. Dalam sistem FET jenis-n, jika penderia mengesan molekul yang bercas positif, pembawa cas (elektron) akan terkumpul pada saluran pengesanan dan meningkatkan kealiran. Jika sasaran yang bercas negatif dikesan, kealiran akan berkurang akibat pengurangan elektron. Sebaliknya, untuk sistem FET jenis-p, pengikatan dengan cas positif menyebabkan penurunan kealiran disebabkan oleh pengurangan pembawa cas (lubang) dan penangkapan cas

negatif meningkatkan kealiran kerana pengumpulan lubang. Letusan teknologi nanoteknologi mencetuskan gabungan antara penderia bio dan bahan nano untuk aplikasi pengesanan biomolekul (antibodi, nukleotida dan sebagainya) sebagai reseptor diikat pada permukaan pemindaharuh (Vu & Chen 2019).

Pelbagai bahan separa pengalir telah digunakan sebagai saluran dalam penderia bio FET termasuk oksida logam, karbon tiub nano, sebatian berasaskan polimer, bahan bukan organik, dan pelbagai komposit yang menawarkan kepekaan dan keboleklenturan tinggi (Alivisatos 1996). Bahan tersebut mesti dipilih dengan teliti berdasarkan aplikasi yang diinginkan, mengambil kira faktor seperti biokompatibiliti, kekonduksian, dan keupayaan untuk menyokong interaksi molekul tertentu dengan gangguan yang minimum. Kemajuan dalam bahan nano dan pengubahsuaian permukaan terus meningkatkan prestasi penderia bio FET, membolehkan pengesanan dengan kepekaan yang tinggi pada masa sebenar bagi pelbagai sasaran biologi, termasuk protein, asid nukleik, dan patogen.

Selain itu, dimensi bahan nano memberi pengaruh besar pada kepekaan peranti (Devi et al. 2024). Pemilihan bahan bagi saluran (channel) dalam FET penderia bio memainkan peranan penting dalam menentukan prestasi pengesanan. Seperti yang ditunjuk dalam jadual 2.1, bahan berasaskan silikon, khususnya nanowire silikon (SiNW), telah lama digunakan kerana ia serasi dengan teknologi fabrikasi CMOS yang matang serta mampu mencapai had pengesanan pada tahap pg/mL untuk biopenanda seperti PSA, CEA, dan troponin I. Namun begitu, silikon mempunyai bandgap sempit (~ 1.1 eV) dan arus bocor yang lebih tinggi, menjadikannya kurang peka berbanding bahan baharu. Bahan berasaskan karbon seperti grafin dan karbon nanotub (CNT) pula menawarkan mobiliti elektron yang tinggi dan permukaan 2D yang sepenuhnya terdedah, membolehkan interaksi langsung dengan biomolekul. Ia sesuai untuk pengesanan molekul kecil seperti dopamin, glukosa, DNA dan hormon, tetapi ketiadaan jurang sela semula jadi dalam grafin mengehadkan nisbah on/off dan kepekaan, dengan had pengesanan biasanya berada pada tahap μM .

Sebaliknya, bahan oksida logam dan logam separa pengalir 2D seperti molybdenum disulfide (MoS_2), zink oksida (ZnO), dan titanium dioksida (TiO_2)

semakin menonjol kerana sifat elektriknyanya yang lebih baik. MoS_2 , dengan bandgap yang jelas ($\sim 1.2\text{--}1.8\text{ eV}$), mempunyai arus bocor rendah dan nisbah on/off yang tinggi, membolehkan pengesanan biopenanda kanser, sitokin, urea, dan kolesterol pada tahap ultra rendah hingga fM. ZnO pula menawarkan jurang sela luas ($\sim 3.3\text{ eV}$) dan titik isoelektrik tinggi, menjadikannya sangat sesuai untuk pengikatan DNA dan molekul bio bermuatan, dengan LOD yang meliputi julat fM hingga mM. TiO_2 , yang stabil secara kimia dan mempunyai permukaan hidrofilik, lebih sesuai untuk aplikasi pH dan pengesanan cahaya UV dengan kepekaan pada tahap nM. Selain itu, polimer separa pengalir juga digunakan dalam FET penerima bio kerana kos rendah, fleksibiliti, dan kesesuaian untuk peranti boleh pakai, meskipun ia kurang stabil dan hanya mampu mencapai LOD sekitar nM.

Secara keseluruhannya, walaupun silikon dan karbon kekal relevan, bahan oksida logam serta logam separa pengalir 2D jelas lebih unggul kerana mempunyai jurang sela luas, kebolehlaraan permukaan, hingar elektrik yang rendah, dan kepekaan ultra-tinggi. Ciri-ciri ini menjadikan oksida logam seperti ZnO dan TiO_2 serta bahan 2D seperti MoS_2 sebagai calon paling berpotensi untuk FET penerima bio generasi akan datang (Ahmad et al. 2017a; Arshad et al. 2018; Bao et al. 2017; Cai et al. 2014; Y. Zhang et al. 2021).

Jadual 2.1 Senarai penderia berasaskan FET

Bahan Saluran	Jenis Sasaran	Had Pengesanan (LOD)	Rujukan
Silikon (SiNW)	PSA, CEA, Mucin-1, Streptavidin, Cardiac Troponin I (TnI), Gas NH ₃ , Gas CO ₂	pg/mL – 100 ppm	(Bao et al. 2017; Kim et al. 2006; Song et al. 2021)
Karbon (Grafin, CNT)	Biotin, Glukosa, Insulin, H ₂ O ₂ , Dopamin, Kortisol, DNA, Asid askorbik, Asid urik, Antigen Ebola	μM	(Cai et al. 2014; Campos et al. 2019; Yantao Chen et al. 2017; Z. Gao et al. 2016)
MoS ₂ (2D logam separa pengalir)	Prostate cancer antigen, Streptavidin, Asid urik, Glukosa, Urea, Kolesterol, Riboflavin, Sitokin	fM	(Sha & Bhattacharyya 2020; Shan et al. 2018; Wei et al. 2022; Y. Zhang et al. 2021)
ZnO (Oksida logam)	Glukosa, COVID-19 antigen, Kolesterol, Urea, Cardiac Troponin I	fM – mM	(Ahmad et al. 2017b; Fathil et al. 2018; X. Liu et al. 2013; Zong et al. 2017)
TiO ₂ (Oksida logam)	Cardiac Troponin, pengesanan UV, pH	nM	(Arshad et al. 2018; Londhe et al. 2021)
Polimer logam separa pengalir	Glycoproteins (IgA, IgG, Chromogranin A)	nM	(Oh et al. 2017; Sedki et al. 2021)

2.3 TiO₂ SEBAGAI PENDERIA

Penderia boleh dibina daripada pelbagai bahan bergantung kepada fungsi. Kepekaan yang tinggi, tindakbalas pantas, dan kebolehpilihan yang baik adalah ciri-ciri utama bagi penderia yang berkesan (Dey 2018; Sze & Ng 2006). Untuk penggunaan berskala besar, kos bahan yang rendah dan kemudahan pembuatan juga penting. Kemajuan terkini dalam nanoteknologi telah membawa kepada kemajuan yang ketara, terutamanya dengan pembangunan bahan nano baru untuk aplikasi penderia. Disebabkan sifat unik bahan nano, seperti saiz yang sangat kecil dan nisbah permukaan-ke-isipadu yang besar, ia dapat meningkatkan kepekaan penderia dengan ketara berbanding bahan tradisional. Dengan memodifikasi komposisi permukaan nanozarah dengan teliti, penderia dapat mencapai sifat pengikatan sasaran yang sangat memilih. Selain itu, ketahanan semikonduktor nano menjadikannya sangat boleh dipercayai dalam pelbagai persekitaran pengesanan (Dey 2018; Șerban & Enesca 2020). Selain itu, logam oksida dengan sifat redoks dan asid-bes yang cekap telah menduduki tempat yang penting dalam dunia pemangkin heterogen dan khususnya dalam bidang fotopemangkin (Geldasa et al. 2023; Nunes et al. 2021). Antara beberapa logam oksida, TiO₂ mempunyai tempat istimewa kerana aktiviti yang menguntungkan, sifat elektrokimia yang bererti, kestabilan kimia yang menjanjikan, sifat tidak toksik, dan kebolehlaksanaan komersialnya. TiO₂ merupakan salah satu bahan separa pengalir yang banyak digunakan dalam pelbagai bidang teknologi seperti perubatan, tenaga, dan penderiaan bio.

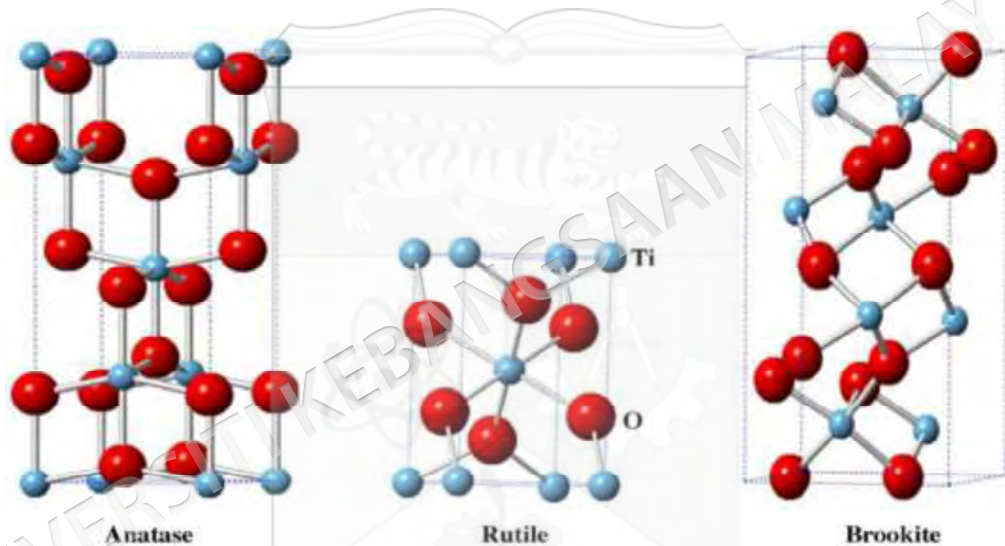
2.3.1 Ciri TiO₂

Hal ini kerana sifat TiO₂ yang tidak toksik, tahan lama, dan agak murah, dan juga mempunyai keupayaan yang hebat untuk menguraikan bahan pencemar organik secara beroksida. Kemajuan pendekatan sintesis terkawal untuk merancang morfologi yang diinginkan adalah kunci utama dalam disiplin sains bahan dan nanoteknologi. TiO₂ boleh berupa dalam pelbagai bentuk susunan struktur nano seperti nanowayar, nanorod, nanotiub, nanobunga dan nanozarah. Dalam beberapa dekad yang lalu, kajian yang meluas telah dijalankan ke atas struktur nano TiO₂ yang mempunyai susunan morfologi dan aplikasi mereka dalam pelbagai bidang (Reghunath et al. 2021). Dengan mengawal

saiz dan komposisi pelbagai morfologi TiO_2 , sifat-sifat baru dan diperbaiki telah diperoleh, yang membawa kepada kemajuan yang bererti dalam kimia bahan, terutamanya dalam bidang tenaga dan alam sekitar. Kecekapan yang dipertingkatkan dan aplikasi luas bahan-bahan ini adalah disebabkan oleh sifat fiziko-kimia mereka seperti kestabilan, pemindahan cas elektronik dan berion yang cekap, kawasan permukaan tentu yang lebih tinggi, dan sebagainya (Reghunath et al. 2021). Pada kajian lepas, Mun et al. membangunkan penderia bio interferometrik optik untuk mengesan IgG arnab. Protein A sebagai prob diikat secara elektrostatik pada TiO_2 nanotiub (NT) dan bertindak sebagai biomolekul khusus untuk IgG. Kebolehpantulan optik adalah indeks utama yang digunakan untuk membezakan sasaran dan menganalisis kekekatannya. berbanding dengan SiO_2 berliang atau Al_2O_3 berliang, TiO_2 NT menawarkan kelebihan yang bererti termasuk kestabilan kimia yang sangat baik dalam julat pH 2–12 dan daya tarikan permukaan yang cukup tinggi untuk membenarkan ikatan bukan kovalen yang kuat bagi prob protein A yang ditangkap (Mun et al. 2010). Kubacha et al., menyatakan struktur susunan yang direka dengan baik yang mempunyai rangkaian berliang yang saling bersambung boleh memudahkan pergerakan penindakbalas ke arah tapak aktif yang terletak pada dinding liang, sekali gus membolehkan pengembangan yang lebih baik. Menggabungkan morfologi dan keliangan yang betul dalam struktur nano boleh memberi impak besar dalam meningkatkan sifat seperti pengumpulan cahaya yang lebih baik, kinetik pengembangan molekul yang lebih baik, kawasan permukaan yang lebih besar, dan seterusnya, bilangan tapak aktif (Kubacka et al. 2012).

TiO_2 struktur nano wujud dalam 3 jenis bentuk hablur, iaitu anatase, rutil dan brookite. Pada umumnya, semua bentuk di atas mempunyai geometri oktahedral TiO_6 yang herotan ion titanium yang terkoordinasi dengan enam ion oksigen. Seperti yang digambarkan dalam Rajah 2.2, Bentuk anatase terdiri daripada unit oktahedron TiO_6 di mana sudutnya dikongsi, manakala dalam bentuk rutil, tepi-tepinya dikongsi, dan dalam bentuk brookite, kedua-dua sudut dan tepi dikongsi. Dalam struktur anatase dan rutil, setiap ion Ti^{+4} dikelilingi oleh oktagon dengan 6 ion O^{2-} . Dalam fasa anatase, jarak atom Ti-Ti lebih besar berbanding fasa rutil, tetapi jarak O-Ti lebih kecil (Ahmadlouydarab et al. 2023). Fasa anatase lebih memanjang sepanjang paksi. Dalam struktur rutil, setiap oktagon bersentuhan dengan 10 oktahedron berjiran (2 pasang atom oksigen biasa

di tepi dan 8 atom oksigen biasa di sudut), manakala dalam struktur anatase, setiap oktagon berkait dengan lapan jiran (4 atom oksigen biasa di tepi, dan 4 atom biasa di sudut). Perbezaan dalam struktur rangkaian ini menghasilkan perbezaan dalam ketumpatan fasa dan struktur jalur elektronik (Hsu et al. 2024). Fasa rutile secara amnya dianggap sebagai fasa yang paling stabil di kalangan semua bentuk titania, tetapi dalam dimensi skala nano, fasa brookite dan anatase dianggap lebih stabil. Walaupun kestabilan yang lebih tinggi bagi yang terakhir kepada tenaga permukaan yang lebih rendah. Setiap bentuk hablur memberi ciri-ciri yang berbeza dan setiap hablur dibentuk mengikut kesesuaian dan keperluan untuk sesuatu peranti berfungsi (Zerjav et al. 2022).



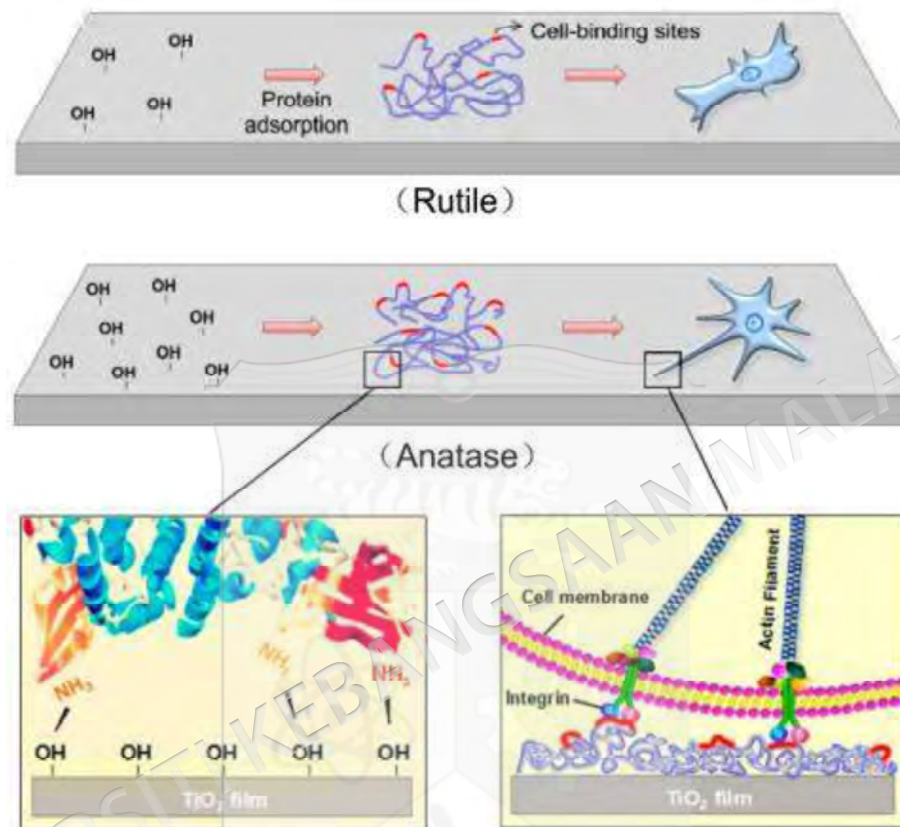
Rajah 2.2 Perbezaan bentuk hablur TiO_2 (Navidpour et al. 2023)

Seperti yang dinyatakan oleh Tay et al., brookite TiO_2 dalam bentuk serbuk atau filem nipis menunjukkan kestabilan yang baik dan aktiviti fotopemangkin yang lebih baik berbanding anatase TiO_2 (Tay et al. 2013). Kehadiran perangkap elektron cetek dalam brookite memanjangkan bilangan dan jangka hayat lubang yang dihasilkan, jadi brookite adalah pilihan yang baik sebagai fotopemangkin dalam sistem fotopemangkin heterogen di mana kedua-dua pembolehubah ini adalah faktor had tindak balas. Penjanaan yang rendah dan kadar gabungan semula yang tinggi bagi pembawa cas dalam rutile adalah akibat daripada perangkap elektron yang terlalu dalam, oleh itu elektron yang dihasilkan tidak dapat mengambil bahagian dalam tindak balas penghasilan spesies oksigen bertindakbalas pada permukaan pemangkin (Low 2020). Jangka hayat pembawa cas yang lebih lama yang dihasilkan dalam anatase adalah

disebabkan oleh hakikat bahawa anatase tergolong dalam separa pengalir jurang pita tidak langsung. Selain daripada tindakbalas penggabungan elektron dan lubang pada bahan, ciri pengangkutan bunyi dan proton juga sangat dipengaruhi oleh saiz dan geometri bahan. Luas permukaan tertentu dan nisbah permukaan kepada isipadu meningkat dengan ketara apabila saiz bahan berkurangan. Luas permukaan yang tinggi yang disebabkan oleh saiz zarah kecil adalah menguntungkan bagi banyak peranti berasaskan TiO_2 , kerana ia memudahkan interaksi antara peranti dan media yang berinteraksi, yang kebanyakannya berlaku di permukaan atau di antara muka dan bergantung dengan kuat kepada luas permukaan bahan tersebut (Dey 2018; Fröschl et al. 2012; E. Lee et al. 2018; Ortiz et al. 2019). Oleh itu, prestasi peranti berasaskan TiO_2 sangat dipengaruhi oleh saiz unit pembinaan TiO_2 , yang jelas pada skala nanometer.

Dalam proses pembentukan TiO_2 , tekanan dan haba yang disalurkan semasa proses sintesis memberi pengaruh yang besar kepada saiz, struktur hablur, bentuk dan tahap kestabilan bahan (X. Chen & Mao 2007). Seterusnya, permukaan yang kecil dan kasar TiO_2 rutil meningkatkan kepekaan yang tinggi terhadap molekul gas yang lebih banyak. Oleh kerana nanobunga TiO_2 rutil yang diperoleh mempromosikan nisbah permukaan-ke-isipadu yang tinggi (Hamdan et al. 2020). Disamping itu, Cao S., et al. juga membuktikan penderiaan wap aseton 100 ppm menunjukkan nilai tindak balas penyerapan tertinggi (12.3), dan terendah bagi tindak balas penguraian di 1 ppm (1.2) pada suhu 320°C berbanding dengan fasa hablur anatase dan brookite. Selain itu, penderia gas berasaskan rutil- TiO_2 nanorod menunjukkan kebolehulangan yang sangat baik di bawah enam kitaran dan kebolehpilihan yang baik terhadap aseton (Cao et al. 2022). Penderia berasaskan TiO_2 boleh dikaitkan dengan penyebaran pantas molekul gas aseton ke arah permukaan pengesanan TiO_2 disebabkan oleh serakan hablur rutil yang lebih sekata. Selain itu, pengecilan jurang jalur rutil- TiO_2 juga dapat mempercepatkan pemisahan elektron dan pembentukan ion oksigen pada permukaan penderia (Cao et al. 2022; P. Li et al. 2020). Penderia gas berasaskan TiO_2 boleh bergantung pada beberapa mekanisme pengesanan yang berbeza, yang berbeza dengan ketara untuk penentuan sebatian gas pengurang, seperti H_2 , H_2S , NH_3 , CO , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, dan sebagainya serta untuk sebatian gas pengoksida, seperti O_2 , NO_2 , CO_2 (Ramanavicius et al. 2022). Fasa rutil mempunyai kecenderungan yang lebih tinggi

untuk menyerap molekul oksigen pada permukaannya, yang penting untuk pengesanan gas.



Rajah 2.3 Ilustrasi skematik pengaruh struktur hablur TiO₂ terhadap pendedahan tapak pengikatan osteoblas bagi protein yang diserap dan pelekatan/proliferasi osteoblast (Lv et al. 2017).

Bagi aktiviti penderian bio, jumlah protein yang diserap pada permukaan nano TiO₂ bergantung kepada ciri-ciri permukaan, seperti tenaga permukaan, kebolehasahan, topografi, kekasaran, dan cas permukaan (Kulkarni et al. 2016; Lorenzetti et al. 2015; Lv et al. 2017) serta fasa hablur TiO₂ (Raffaini & Ganazzoli 2012). Dalam pelbagai aplikasi bioperubatan, fasa hablur anatase atau rutile lebih sesuai berbanding TiO₂ amorfus (Benčina et al. 2020). Sebagai contoh, fibronectin (FN) memainkan peranan penting dalam menggalakkan pelekatan osteoblast dan filem nipis TiO₂ anatase menggalakkan pelekatan osteoblas, pembezaan, dan mineralisasi disebabkan oleh kehadiran lebih banyak kumpulan hidroksil pada permukaan anatase

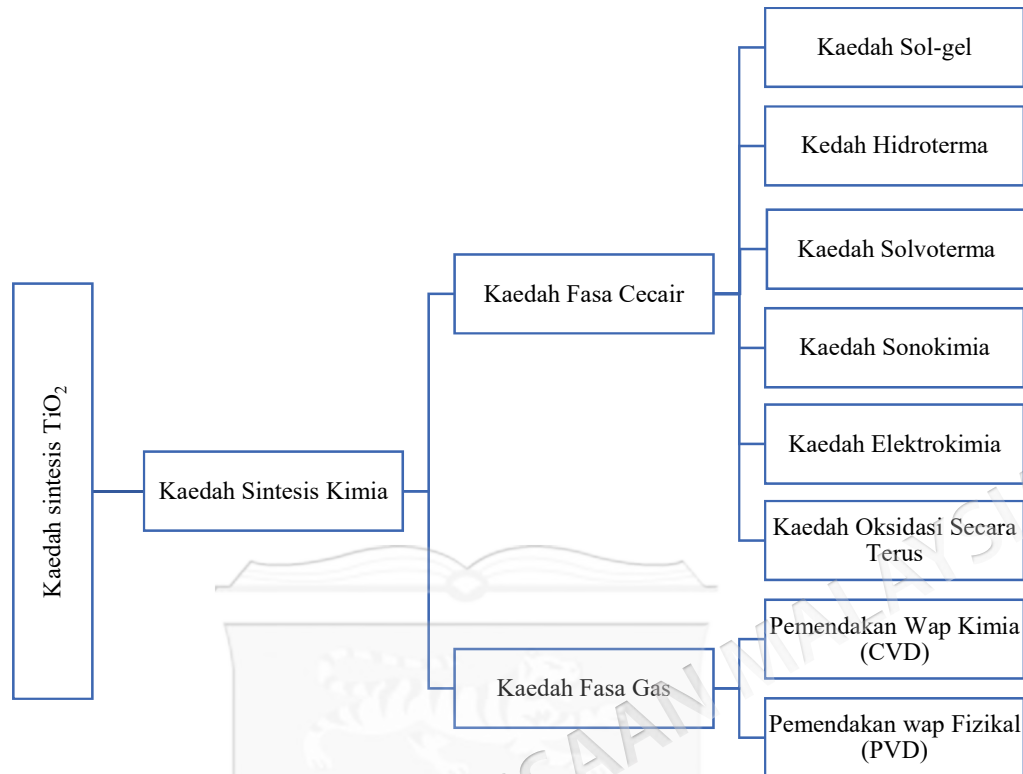
seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 2.3, yang meningkatkan tapak pengikatan sel FN yang terdedah pada permukaannya, menyebabkan FN yang diserap menjadi lebih aktif (K. Li et al. 2020; Lv et al. 2017). Oleh itu, setiap struktur nano TiO_2 yang dikehendaki memerlukan kaedah yang sesuai.

Melalui kajian berikut, struktur anatase TiO_2 mempunyai kelebihan dari segi sifat elektronik dan biologi, di mana ia mampu memanjangkan jangka hayat pembawa cas serta mengurangkan penggabungan semula pasangan elektron-lubang (e^- - h^+). Selain itu, anatase juga bersifat biokeserasian yang tinggi dan mempunyai banyak kumpulan hidroksil pada permukaannya, yang memudahkan pengikatan biomolekul berlaku dengan lebih kuat dan khusus. Oleh itu, anatase lebih sesuai digunakan dalam pembangunan FET penderia bio yang memerlukan kepekaan yang tinggi, had pengesanan (LOD) yang rendah, kestabilan yang baik, serta kebolehiakan bio untuk aplikasi bioperubatan. Sebaliknya, rutil TiO_2 dalam bentuk nanorod atau nanobunga lebih menonjol dari segi sifat elektriknyanya, kerana ia mempunyai pengaliran arus elektrik yang lebih tinggi, mobiliti cas yang pantas, dan kestabilan struktur yang kukuh. Selain itu, rutil juga menunjukkan kecenderungan yang lebih tinggi untuk menyerap oksigen pada permukaannya, yang penting dalam mempercepatkan proses penghantaran cas serta meningkatkan tindak balas elektrik. Justeru, rutil lebih sesuai diaplikasikan dalam penderia bio FET yang memerlukan penghantaran cas yang cepat dan tindak balas elektrik yang segera.

Oleh itu, struktur campuran anatase–rutil adalah pilihan terbaik untuk pembangunan FET penderia bio kerana ia menggabungkan kekuatan anatase (kepekaan tinggi, biokeserasian, LOD rendah) dan rutil (pengaliran arus tinggi, penghantaran cas cepat). Walau bagaimanapun, nisbah campuran sangat penting — kajian menunjukkan bahawa anatase yang dominan (~70–80%) dengan sedikit rutil (~20–30%) memberikan prestasi optimum kerana anatase meminimalkan kehilangan cas manakala rutil mempercepatkan arus (Arzaee et al. 2023). Seperti yang ditunjukkan dalam kajian nanotiub TiO_2 dengan nisbah anatase–rutil 4:1 menunjukkan peningkatan yang ketara dalam aktiviti fotopemangkin untuk degradasi metelin biru (Boehme & Ensinger 2011).

2.3.2 Kaedah Sintesis TiO₂

Kaedah penyediaan bahan 2D memainkan peranan penting dalam menentukan sama ada bahan tersebut sesuai untuk pengesanan biomolekul dan terapi bioperubatan kerana ciri-ciri dan aplikasi struktur nano TiO₂ sangat bergantung kepada saiz zarah, struktur, kawasan permukaan yang berkesan, dan sifat permukaan. Kaedah sintesis nanostruktur boleh dibahagikan kepada dua kategori umum, iaitu kaedah sintesis dari fasa cecair dan sintesis dari fasa wap. Terdapat beberapa kaedah yang digunakan untuk sintesis Titania dan bahan nano berasaskan Titania seperti kaedah sol-gel (Kajihara & Yao 2000), kaedah hidrotermal (X. Gao et al. 2017), kaedah solvothermal (R. Guo et al. 2022), kaedah sonokimia, elektrokimia (Ahmadlouydarab et al. 2023), kaedah pengoksidaan langsung (Nyamukamba et al. 2018), pemendapan wap kimia (CVD) (Carlos et al. 2020), dan pemendapan wap fizikal (PVD). Walau bagaimanapun, kaedah-kaedah ini menghasilkan nanozarah yang heterogen dengan penggunaan tenaga yang tinggi dan juga proses kimia melibatkan agen pelindung, pengurangan, dan penstabil yang menyebabkan penciptaan produk sampingan yang tidak selamat untuk alam sekitar.

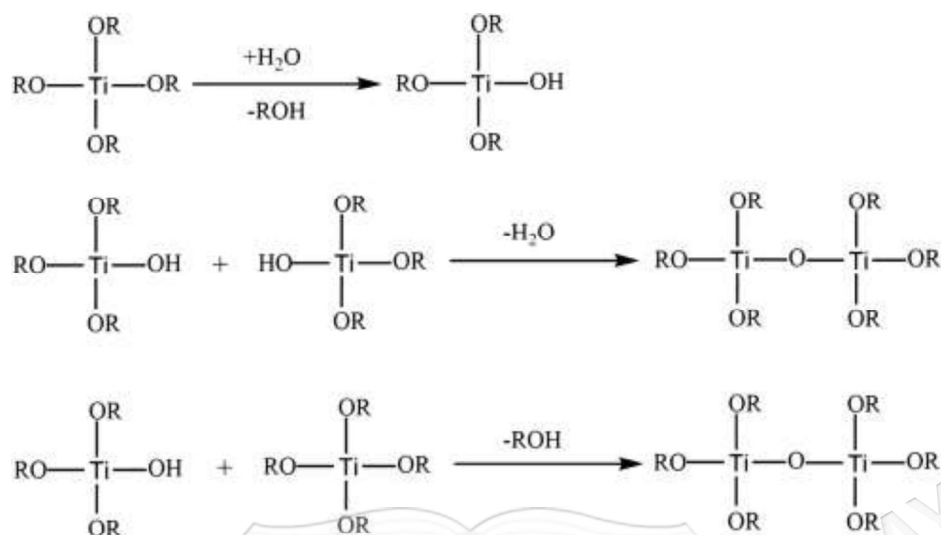
Rajah 2.4 Kaedah Sintesis Nanozarah TiO₂

a. Kaedah Sol-gel

Proses sol-gel pertama kali ditemui pada akhir abad ke-19 dan telah digunakan secara meluas sejak awal tahun 1940-an. Sintesis bahan menggunakan kaedah ini menghasilkan oksida dengan pelbagai sifat fizikal dan kimia yang berbeza. Kaedah sol-gel mempunyai kelebihan berbanding kaedah lain, menjadikannya kaedah yang sesuai dengan perhatian yang teliti dalam penyediaan nanozarah dan filem nipis. Antara kelebihan kaedah ini adalah: kesederhanaan kaedah, kawalan terhadap langkah sintesis, ketulenan dan keseragaman produk, kawalan perkadaran unsur, kadar tindak balas kimia yang tinggi, suhu tindak balas yang rendah, dan penyediaan salutan dalam skala besar (Hsu et al. 2024). Kaedah Sol-gel dilaporkan sebagai yang terbaik dan paling tepat untuk sintesis zarah TiO₂ dalam julat skala nano. Sol-gel merupakan salah satu kaedah sintesis kimia basah (Gonçalves et al. 2017). Melalui sintesis kimia basah, adalah mungkin untuk mencapai struktur permukaan, fasa, bentuk, dan saiz nanozarah logam oksida yang memilih, untuk menghasilkan sekumpulan sifat yang diinginkan. Oleh kerana mendapan yang dihasilkan oleh proses sol-gel bersifat amorfus, maka proses

penyepuhlindapan pada suhu yang sesuai diperlukan untuk mencapai kehabluran sampel. Kaedah Ssol-gel juga bersesuaian bagi proses pendopan logam oksida. Hal ini kerana ia membenarkan penyerapan pendopan ion pada tahap molekul dengan keseragaman dan ketulenan kimia yang tinggi. Proses sol-gel melibatkan perkembangan rangkaian tak organik melalui pembentukan ampaian koloid (sol) dan penggelenan sol untuk membentuk rangkaian dalam fasa cecair berterusan (gel) (Sadek et al. 2022). Kaedah ini memberikan fleksibiliti untuk menyesuaikan sifat komposisi dan mikrostruktur nanozarah.

Dalam proses sol-gel biasa, pengembangan koloid, atau sol, terbentuk dari tindak balas hidrolisis dan pempolimeran prapenanda, yang biasanya adalah garam logam bukan organik atau sebatian logam organik seperti alkoksida logam. Alkosida logam merupakan pendahulu yang digunakan untuk sintesis larutan ini terdiri daripada unsur logam atau metaloid yang dikelilingi oleh tindak balas dan air dengan mudah. Pempolimeran yang lengkap dan kehilangan pelarut membawa kepada peralihan dari sol kepada fasa gel. Bahan nano TiO_2 telah disintesis dengan kaedah sol-gel dari hidrolisis prekursor titanium. Proses ini biasanya berlaku melalui langkah hidrolisis dengan bantuan pemangkin asid bagi alkoksida titanium (IV) diikuti dengan pemeluwapan. Di peringkat kumpulan pengfungsian, tiga tindak balas biasanya berlaku untuk menerangkan proses sol-gel: hidrolisis, pemeluwapan alkohol, dan pemeluwapan air (Miditana et al. 2022; Oh et al. 2017). Mekanisme kimia yang terlibat dalam kaedah sol-gel digambarkan seperti dibawah:



Rajah 2.5 Mekanisme tindak balas hidrolisis-kondensasi alkoksida titanium dalam sol-gel (C. Chang et al. 2023).

Proses sintesis larutan TiO_2 menggunakan kaedah sol-gel memerlukan tiga bahan utama: prapenanda, pelarut alkohol, dan ejen pengaktifan permukaan. Pemilihan prapenanda mempengaruhi ciri-ciri seperti saiz zarah, morfologi, kehabluran, dan kawasan permukaan (Fröschl et al. 2012; Simonsen & Søgaard 2010). Titanium Tetraisopropoksida (TTIP) sering digunakan kerana tindak balasnya yang tinggi berbanding prapenanda lain. Kajian menunjukkan bahawa saiz hablur lebih besar dengan prapenanda seperti TTIP berbanding Titanium Butoksida. Kepekatan prapenanda juga memberi kesan kepada struktur hablur dan saiz liang. Pemilihan pelarut alkohol mempengaruhi saiz hablur dan kadar pergumpalan zarah TiO_2 , dengan pelarut berkelikatan rendah menghasilkan saiz zarah lebih besar (L. Hu et al. 1992; Kajihara & Yao 2000; Wiranwetchayan et al. 2017). Tindak balas hidrolisis melibatkan penambahan air dengan pH yang disesuaikan untuk mempengaruhi proses sol-gel, menghasilkan gel TiO_2 dengan sifat pelbagai (Z. Chen et al. 2009; Rahmani-Azad et al. 2022). Keasidan larutan turut mempengaruhi pembentukan fasa TiO_2 . Faktor-faktor seperti suhu, kelembapan, kelajuan pengadukan, urutan penambahan bahan kimia, dan penuaan gel juga memainkan peranan penting dalam mempengaruhi ciri-ciri gel TiO_2 yang dihasilkan (S. M. Chang & Doong 2006; Johari et al. 2019; Kment et al. 2012; Matsuda et al. 1993; Pirzada et al. 2020; Šefčík & McCormick 1997; Venkatachalam et al. 2007).

b. Kaedah Hidrotermal

Hidrolisis larutan garam logam boleh mensintesis banyak nanozarah, seperti pelbagai sebatian kimia, termasuk oksida, sulfat, karbonat, fosfat, dan sulfida. Sintesis hidrotermal biasanya dilakukan dengan tindak balas dalam larutan akues di bawah suhu dan tekanan terkawal dalam bekas tekanan keluli yang dipanggil kapal tekanan berlapis Teflon atau autoklaf. Mengikut kaedah sintesis hidrotermal, dengan melangkaui langkah gel dalam proses sol-gel, selepas tindak balas hidrolisis logam-alkoksida dalam persekitaran alkohol-air, ia dikeringkan hingga suhu bilik dan terus dipanaskan untuk mendapatkan MOx pepejal. Nanozarah dengan saiz dan morfologi zarah yang diingini disintesis dengan mengawal parameter seperti suhu, pH, kepekatan bahan tindak balas, dan bahan tambahan (Warhurst 2002). Gomathi et al. menyatakan pemilihan pelarut memberi kesan terhadap fasa kehabluran dan morfologi nanostruktur TiO₂. NaOH dianggap sebagai pelarut yang paling popular di kalangan teknik penyediaan bahan. Tenaga bandgap yang dikira bagi nanostruktur TiO₂ yang disintesis menggunakan NaOH dan KOH masing-masing didapati adalah 3.43 eV dan 2.96 eV. Peningkatan selajalur adalah disebabkan oleh pengurangan saiz sampel yang dipanggil kesan saiz. Hal ini kerana rawatan hidrotermal dengan pelarut NaOH menghasilkan morfologi seperti tiub dan dengan pelarut KOH menghasilkan morfologi seperti rod (Gomathi Thanga Keerthana et al. 2018). Seterusnya, peningkatan suhu memihak kepada penggulungan helaian nano. Ini boleh dijelaskan oleh hakikat bahawa kehabluran yang dipertingkatkan oleh peningkatan suhu cenderung untuk menyebabkan mikrostruktur berubah menjadi struktur helaian nano yang digulung (Luo & Taleb 2021).

c. Kaedah Solvothermal

Kaedah solvothermal adalah proses hidrotermal yang dijalankan dengan kehadiran pelarut tertentu (Kumar 2018). Dalam kaedah ini, pelarut tertentu yang digunakan adalah bukan berasaskan air. Oleh kerana sejumlah pelarut organik boleh dipilih dalam proses solvothermal yang mempunyai titik didih yang tinggi, suhu dalam proses solvothermal boleh dinaikkan jauh lebih tinggi daripada dalam kaedah hidrotermik (Kumar 2018; Zdravkov et al. 2015). Dalam kaedah ini, kita mempunyai kawalan yang lebih baik untuk saiz dan taburan bentuk serta kehabluran nanozarah TiO₂. Ini adalah kaedah yang serba boleh untuk sintesis pelbagai nanozarah dengan

taburan saiz dan serakan yang rendah. Ia digunakan untuk sintesis logam bersaiz nano, semikonduktor, seramik, dan polimer dengan menggunakan pelarut di bawah tekanan sederhana hingga tinggi. Apabila air digunakan sebagai pelarut dalam proses solvothermal, kaedah ini dipanggil sintesis hidrotermal. (Byranvand & Beiranvand 2015) Sintesis di bawah keadaan hidrotermal biasanya dilakukan di bawah suhu kritikal air (374°C).

d. Kaedah Sonokimia

Teknik ultrabunyi telah digunakan untuk penyediaan pelbagai jenis bahan nano, termasuk logam peralihan dengan luas permukaan tinggi, karbida, oksida, aloi, dan koloid. Kesan kimia ultrabunyi tidak datang dari interaksi langsung dengan spesies molekul (Kumar 2018). Sebagai alternatif, sonokimia muncul daripada kavitasi akustik: pembentukan, pertumbuhan, dan kejatuhan letupan gelembung dalam cecair. Kaedah sonokimia adalah kaedah yang sangat maju dan sangat memilih untuk sintesis penyediaan bahan nano berasaskan Titania. Penyediaan bergantung kepada kuasa frekuensi mandian sonikator dengan suhu yang berbeza. Kita boleh menyediakan produk bahan nano yang diingini dengan perubahan dalam kuasa mandian sonikator mengikut suhu (J. M. Wu et al. 2002).

e. Kaedah Elektrokimia

Kaedah sintesis kimia ini biasanya digunakan untuk menyediakan filem nipis canggih seperti pertumbuhan epoksi, superlatit, titik kuantum, dan salutan berliang. Kaedah ini juga telah digunakan untuk salutan logam seperti TiO_2 (Ahmadlouydarab et al. 2023). Lapisan pemendapan biasanya dilakukan dengan melaksanakan tindak balas pengurangan pada katod. Substrat diletakkan sebagai katod dalam mandian garam logam, dan apabila arus mengalir, ion logam diserap oleh katod dan dikurangkan. Dengan cara ini, salutan bahan yang diingini terbentuk pada katod. Anodisasi mengubah tekstur mikroskopik dan struktur hablur logam berdekatan permukaan (Nyamukamba et al. 2018).

f. Kaedah Oksidasi Secara Terus

Dalam kaedah pengoksidaan langsung, logam titanium digunakan sebagai oksidan atau melalui penyaduran anod. Titania yang bersifat nanostruktur boleh disediakan dengan kaedah pengoksidaan. Kaedah ini berlaku melalui mekanisme pembubaran pemendakan. Sebagai contoh, apabila plat titanium yang dianodkan dirawat haba pada suhu 500 °C selama 6 jam dalam persekitaran oksigen, nanotub TiO_2 yang terhablur akan diperolehi (Nyamukamba et al. 2018). Pengoksidaan langsung pada plat logam titanium dengan hidrogen peroksida telah menghasilkan nanorod TiO_2 hablur. Aseton dan air tulen boleh digunakan sebagai sumber oksigen untuk pengoksidaan logam titanium. Aseton merupakan sumber oksigen yang baik, dan apabila digunakan pada suhu tinggi, nanorod yang teratur dengan baik dan sangat padat boleh disintesis (Byranvand & Beiranvand 2015).

g. Kaedah Mendakan Wap Kimia (CVD)

Proses Pemendapan wap kimia (CVD) adalah salah satu kaedah yang paling penting dan banyak digunakan untuk penghasilan lapisan, salutan, dan zarah. Terdapat lebih dari sepuluh jenis kaedah CVD. Kaedah ini boleh digunakan dalam pelbagai keadaan untuk salutan, pengeluaran filem nipis, dan sintesis serbuk, terutamanya nanozarah. Jika operasi percambahan dalam fasa wap adalah heterogen dan berdekatan dengan substrat, produk yang dihasilkan adalah lapisan nipis. Tetapi jika percambahan homogen berlaku dalam sistem, serbuk akan dihasilkan. Berbeza dengan kaedah Pemendapan Uap Fizikal (PVD), di mana atom terdeposit terus pada permukaan, dalam kaedah CVD, atom terletak secara merata pada semua sudut dan bahagian substrat.

Dalam kaedah ini, substrat dipengaruhi oleh satu atau lebih bahan mentah meruap (dalam fasa gas), lapisan salutan diaplikasikan melalui tindak balas kimia pada suhu tinggi (biasanya melebihi 500°C), menghasilkan corak yang diinginkan. Produk gas buangan dikeluarkan dari medium tindak balas dengan aliran gas pembawa. Peranti ini terdiri daripada ruang tindak balas silinder, dilengkapi dengan beberapa saluran masuk untuk bahan wap. Sampel atau substrat diletakkan di dalam ruang ini dan lapisan nipis disimpan pada substrat, dengan bahan melewati suhu tinggi (Hsu et al. 2024; Kumar 2018).

h. Kaedah Mendapan Wap Fizikal (PVD)

Dalam Pemendapan Wap Fizikal (PVD), merangkumi beberapa kaedah yang melibatkan pemendapan fizikal filem nipis atau struktur nano. Ia dijalankan pada pelbagai permukaan dan terdiri daripada tiga peringkat: penyejatan sumber pepejal, pengangkutan fasa wap dari sumber ke substrat, dan pemeluwapan wap. Dengan kata lain, tanpa sebarang tindak balas kimia, prapenanda menjadi produk. PVD melibatkan proses pemendapan vakum di mana satu atau lebih spesies yang memendapkan disejat atau diatomkan dari sumber pepejal dalam ruang salutan, manakala CVD melibatkan proses pemendapan di mana spesies yang memendapkan dimasukkan ke dalam ruang salutan dalam bentuk gas atau wap. Bahan sumber diubah menjadi wap atau plasma menggunakan proses fizikal melalui pemanasan atau pembedilan. Wap tersebut kemudian bergerak ke arah substrat di mana ia mengembun pada permukaan. Kelebihan utama pemendapan wap fizikal tidak memerlukan penggunaan bahan tindak balas kimia atau rawatan pembersihan selepas, jadi ia mempunyai impak alam sekitar yang sangat rendah. PVD boleh digunakan untuk sebarang jenis bahan tidak organik. Salutan yang diperoleh dengan PVD mempunyai daya lekatan, ketahanan, dan ketahanan yang sangat baik (Byranvand & Beiranvand 2015; Kumar 2018).

Dapat disimpulkan bahawa kaedah sol-gel diiktiraf sebagai kaedah terbaik dan paling tepat untuk sintesis nanozarah TiO_2 kerana kelebihanannya dari segi kawalan morfologi, keseragaman pendapan, ketulenan tinggi, serta kesesuaian untuk penghasilan filem nipis dan aplikasi penderia bio. Walau bagaimanapun, proses ini biasanya memerlukan penyepuhlindapan untuk mencapai kehabluran optimum anatase/rutile.

2.3.3 Pempungsian Permukaan TiO_2 Penderia

Pengfungsian TiO_2 untuk penderia bio telah mendapat perhatian yang besar dalam beberapa tahun kebelakangan ini disebabkan oleh sifat-sifatnya yang luar biasa, termasuk kawasan permukaan yang tinggi, keserasian bio, dan aktiviti fotopemangkin. TiO_2 merupakan sebuah oksida logam yang banyak digunakan, menunjukkan kestabilan yang sangat baik, tidak toksik, dan profil elektrokimia yang baik, menjadikannya bahan yang ideal untuk pembangunan penderia bio yang sangat peka dan memilih (Bhowmik

& Bhattacharyya 2017; Nadzirah et al. 2014; S. Wu et al. 2014). Walau bagaimanapun, untuk meningkatkan prestasinya dan meluaskan julat aplikasinya, TiO_2 sering difungsikan dengan pelbagai bahan organik atau bukan organik, seperti polimer, nanozarah, atau molekul bio. Pengfungsian ini meningkatkan interaksi bahan dengan molekul bio sasaran, seperti DNA, protein, atau glukosa, memudahkan tindak balas penderia yang lebih baik dan keupayaan pengesanan yang lebih tinggi. Dengan mengubah sifat permukaan TiO_2 , adalah mungkin untuk meningkatkan ciri-ciri utama penderia bio, termasuk kepekaan, kebolehpilihan, dan had pengesanan, membolehkan pengesanan molekul bio pada kepekatan yang sangat rendah. Selain itu, pengfungsian dengan ligan atau elemen pengiktirafan tertentu boleh memberikan penderia bio dengan tahap tentu yang tinggi untuk analit tertentu, membuka aplikasi dalam diagnosis perubatan, pemantauan alam sekitar, dan keselamatan makanan (Gopal Krishna et al. 2017; Raffaini & Ganazzoli 2012; Rzaij & Abass 2020). Oleh itu, pengfungsian TiO_2 adalah penting untuk memajukan teknologi penderiaan, menyediakan penyelesaian baru untuk pelbagai aplikasi pengesanan.

Dalam penderia bio elektrokimia berasaskan TiO_2 , elektron daripada tindak balas antara bioreseptor dan analit boleh dikumpulkan oleh TiO_2 kerana sifatnya yang menerima elektron; oleh itu, ia digunakan untuk mengesan tindak balas tersebut (Anaya-Esparza et al. 2020; Bai & Zhou 2014). Satu kelebihan penting dalam pengfungsian separa pengalir logam oksida untuk aplikasi penderia bio adalah sifat keberacunan yang rendah dan kebarangkalian gangguan negatif yang rendah dengan sebatian farmaseutikal biasa (Soldatkina et al. 2018). Kaedah pengfungsian utama berasaskan interaksi kovalen (Feizabadi et al. 2019), tetapi interaksi bukan kovalen juga telah digunakan (Ortiz et al. 2019). Bahan nano logam oksida telah dikaji dengan pelbagai kaedah pengfungsian permukaan. Pengfungsian antara permukaan oksida dan protein menggunakan ikatan kovalen antara oksida logam dan cabang protein yang terdiri daripada amina ($-\text{NH}_3$) dan asid karboksilik ($-\text{COOH}$). Untuk ikatan yang lebih stabil, bahan perlu diubahsuai dengan lapisan Monolayer penyusunan diri (SAM) tertentu yang mempunyai kecintaan lebih tinggi terhadap protein berbanding permukaan oksida.

Pemfungsian permukaan TiO_2 untuk penerima DNA boleh dilakukan dengan pelbagai pendekatan bergantung kepada keperluan kestabilan, kepekaan, dan kekhususan penerima bio. Antara kaedah yang paling meluas digunakan ialah silanisasi menggunakan APTES (aminopropyltriethoxysilane). DNA yang bermuatan negatif kemudian boleh berinteraksi secara elektrostatik dengan permukaan tersebut, menghasilkan ikatan yang stabil serta meningkatkan kecekapan penerimaan (Johari et al., 2019). Penggunaan (3-aminopropil)triethoxysilan (APTES) bersama glutaraldehyd (GA) merupakan kaedah pemfungsian permukaan yang paling meluas digunakan dalam pembangunan biosensor berasaskan TiO_2 , termasuk bagi penerima DNA. APTES bertindak membentuk ikatan silanol (Si-O-Ti) pada permukaan TiO_2 dan menyediakan kumpulan amino terminal ($-\text{NH}_2$), manakala GA berperanan sebagai agen penghubung silang (cross-linker) yang mempunyai dua kumpulan aldehyd aktif untuk mengikat biomolekul seperti DNA secara kovalen. Kaedah ini terbukti lebih stabil berbanding pengikatan fizikal kerana ikatan kovalen yang terhasil dapat mengurangkan nyahjerapan probe DNA serta meningkatkan ketumpatan pengikatan, sekali gus menghasilkan biosensor yang lebih sensitif, stabil, dan boleh digunakan semula. Sebagai contoh, Cai et al. (2014) telah menggunakan pemfungsian APTES/GA pada permukaan TiO_2 bagi pengesanan DNA berkaitan virus Ebola, di mana sistem ini menunjukkan julat pengesanan hingga ke tahap pikomolar dengan kepekaan tinggi. Kajian oleh Fathil et al. (2017) pula membuktikan bahawa FET berasaskan TiO_2 nanotube yang difungsikan dengan APTES/GA mampu mengesan biomarker cardiac troponin I (cTnI) dengan had pengesanan femtomolar, jauh lebih baik daripada pendekatan konvensional. Tambahan pula, Simonsen dan Sogaard (2010) menunjukkan bahawa penggunaan APTES/GA pada nanopartikel TiO_2 dapat meningkatkan kestabilan imobilisasi biomolekul serta memperbaiki nisbah isyarat-kepada-hingar dalam pengesanan elektrokimia. Sementara itu, Rahmani-Azad et al. (2022) turut melaporkan bahawa pemfungsian logam oksida seperti TiO_2 menggunakan APTES/GA membolehkan probe DNA diikat dengan sangat stabil, sekali gus mencapai kepekaan femtomolar dalam pengesanan DNA kanser. Kesemua kajian ini secara konsisten membuktikan bahawa kombinasi APTES dan GA merupakan pendekatan terbaik bagi pemfungsian permukaan TiO_2 , kerana ia menggabungkan kestabilan ikatan kovalen, biokeserasian tinggi, kepekaan yang unggul serta had pengesanan yang sangat rendah. Selain itu, kaedah ikatan kovalen menggunakan agen penghubung EDC/NHS

juga telah banyak digunakan. Pendekatan ini melibatkan pengaktifan kumpulan karboksil ($-\text{COOH}$) pada DNA probe untuk membentuk ikatan kovalen dengan kumpulan amino yang terdapat pada permukaan TiO_2 yang telah disilanisasi. Kaedah ini menghasilkan lapisan DNA yang stabil dan tahan lama, serta sangat sesuai untuk penderia bio FET yang memerlukan kebolehpercayaan tinggi (Rahmani-Azad et al., 2022).

Di samping itu, penggunaan molekul bio penghubung berasaskan tiol seperti MPTMS (3-mercaptopropyltrimethoxysilane) juga telah diterokai. Molekul tiol membentuk ikatan kuat dengan permukaan TiO_2 dan pada masa sama menyediakan tapak pengikatan yang teratur untuk DNA prob, sekali gus meningkatkan keberkesanan hibridisasi DNA (Kment et al., 2012). Kaedah lain pula ialah dengan melapisi permukaan TiO_2 menggunakan polimer konduktif atau biopolimer seperti polianilin, polipirol, atau kitosan. Lapisan ini bukan sahaja menyediakan tapak untuk pengikatan DNA melalui ikatan hidrogen atau elektrostatik, tetapi juga meningkatkan konduktiviti peranti serta biokeserasian (Simonsen & Søgaard, 2010). Walau bagaimanapun, dalam beberapa kajian terdahulu, DNA juga difungsikan melalui penjerapan fizikal secara langsung pada permukaan TiO_2 . Kaedah ini sangat mudah kerana tidak memerlukan agen penghubung, namun ikatan yang terhasil adalah lemah dan kurang stabil, menjadikannya sesuai hanya untuk aplikasi ringkas atau eksperimen awal (Hu et al., 1992).

Secara keseluruhan seperti yang disimpulkan dalam jadual 2.2, strategi pemfungsian APTES diikuti penghubung glutaraldehida (GA) adalah pilihan paling praktikal dan berprestasi tinggi untuk permukaan TiO_2 dalam penderia bio DNA berasaskan FET. Silanisasi APTES mewujudkan lapisan amino yang seragam dan mesra bio pada TiO_2 , manakala GA membentuk jambatan kovalen (ikatan *Schiff* yang lazimnya distabilkan melalui penurunan) antara permukaan ber- NH_2 dan prob DNA/biomolekul ber- $\text{NH}_2/-\text{NH}-$, menghasilkan pengikatan yang kuat, stabil jangka panjang, serta ketumpatan prob yang tinggi. Gabungan ini terbukti mengurangkan nyahjerapan, memelihara aktiviti biologi prob, meningkatkan nisbah isyarat-kepada-hingar, dan seterusnya mendorong kepekaan lebih tinggi dengan LOD yang lebih rendah serta kebolehlulangan yang baik dalam matriks sampel kompleks. Di samping

itu, APTES+GA serasi dengan morfologi nano TiO₂ (contoh nanotub/nanorod), boleh dijalankan pada keadaan lembut (*mild conditions*), mudah diskalakan untuk pembuatan filem nipis, dan boleh digandingkan dengan langkah “*backfilling/passivation*” untuk meminimumkan pengikatan tak khusus dengan menjadikannya rangka kerja pemfungsian yang seimbang antara prestasi, ketahanan, dan kemudahan proses bagi FET penerima bio generasi baharu.

Jadual 2.2 Senarai pemfungsian penerima DNA berasaskan TiO₂

Pemfungsian Permukaan	LOD	Nilai Kepekaan	Rujukan
APTES/GA (ikatan kovalen)	~10 fM	68.2 $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot (\text{ng/mL})^{-1}$	Cai et al. (2014); Fathil et al. (2017); Rahmani-Azad et al. (2022)
EDC/NHS (pengaktifan -COOH)	~100 fM – 1 pM	0.21 $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot (\text{pM})^{-1}$	Rahmani-Azad et al. (2022)
MPTMS (thiol-silane linker)	~0.5–1 pM	56 $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot (\mu\text{M})^{-1}$	Kment et al. (2012)
Polimer konduktif (Polianilin, Polipirol, Kitosan)	~1–10 nM	0.12–0.15 $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot (\text{nM})^{-1}$	Simonsen & Søgaard (2010)
Penjerapan fizikal	~0.1–1 μM	$\leq 0.01 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot (\mu\text{M})^{-1}$	Hu et al. (1992)

a. TiO₂ tanpa dop

Seperti yang diterangkan pada subbab 2.3.1, Sifat TiO₂ memberi impak yang besar terhadap aktiviti penderiaan seperti yang dinyatakan dalam subbab 2.3.3, pemindaharuh berasaskan TiO₂ berfungsi dengan memanfaatkan perubahan dalam sifat elektrik bahan apabila terdedah kepada pelbagai rangsangan, seperti cahaya, gas, atau biomolekul. Keupayaan ini untuk menukar peristiwa fizikal atau kimia kepada isyarat elektrik menjadikan TiO₂ calon yang sangat baik untuk aplikasi pengesanan, terutamanya dalam pemantauan alam sekitar dan penerima bio. Interaksinya dengan cahaya atau agen kimia luar boleh menghasilkan pasangan elektron-lubang, yang menyebabkan perubahan dalam kealiran, kemuatan, atau ciri elektrik lain yang boleh dikesan dan diukur dengan mudah.

Yoo et al. menunjukkan bahawa penerima bio berasaskan TiO₂ yang dihasilkan mampu mengesan DNA sasaran dengan kepekaan dan kebolehpilihan yang tinggi menggunakan picoammeter, dengan kepekaan dan had pengesanan (LOD) bagi

penderia IDE ditentukan sebagai $286 \text{ nA logM}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ dan 0.43 pM (Yoo et al. 2021). Seterusnya, kajian lain telah membuktikan kepekaan yang tinggi dan keberkesanan TiO_2 dalam mengesan DNA HPV 16 dengan had pengesanan kira-kira 0.1 fM dengan kepekaan $2.5 \times 10^{-5} \text{ } \mu\text{A} \cdot \mu\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ (Parmin et al. 2019). Filem nipis TiO_2 bertindak sebagai kawasan penderia yang tidak hanya menyediakan nisbah permukaan kepada isipadu yang tinggi dan sifat elektrik yang bergantung kepada persekitaran kimia, tetapi ia juga mempromosikan ikatan kumpulan oksigen semula jadi yang penting untuk penghubungan biomolekul. Selepas itu, permukaan TiO_2 menjalani proses pemfungsian permukaan untuk membolehkan tindak balas biopenanda.

Kemudian, Nadzirah et al. menunjukkan keupayaan TiO_2 dalam mengesan larutan pada pH yang berbeza, di mana peningkatan kepekatan ion bergantung kepada kewujudan ion tersebut. Pada pH 4, kepekatan ion H^+ adalah tinggi manakala pada pH 9, ia adalah ion OH^- . Ion negatif meningkatkan kealiran (Nadzirah et al. 2014; Uda et al. 2020). Kajian-kajian lepas juga menunjukkan peranti penderia gas berasaskan TiO_2 menunjukkan kemampuan dalam mengesan gas metana, toluena, hidrogen, etanol aseton dan hidrogen sulfida pada had pengesanan yang berbeza. Disebalik kemampuan pengesanan tersebut, TiO_2 memerlukan suhu yang tinggi untuk pengaktifan pengesanan (Ponce et al. 2009; Ramanavicius et al. 2022; Rzajj & Abass 2020; G. Yang et al. 2019).

TiO_2 tanpa dop tetap merupakan bahan yang menjanjikan untuk aplikasi penderia, terutamanya disebabkan oleh kosnya yang rendah, mesra alam, dan kestabilannya. Keupayaannya untuk mengalami perubahan yang bererti dalam daya ketahanan sebagai tindak balas terhadap gas (Nasirian & Milani Moghaddam 2014), bersama dengan sifat fotopemangkin (Oder et al. 2020; Villarreal-Morales et al. 2022), membuka pelbagai aplikasi berpotensi dalam pengesanan alam sekitar, industri, dan biologi. Penyelidikan berterusan dalam mengoptimumkan reka bentuk penderia TiO_2 mungkin akan membawa kepada teknologi pengesanan yang lebih cekap dan serba boleh pada masa depan. Logam oksida menawarkan kepekaan yang tinggi terhadap perubahan dalam persekitaran, yang sangat penting untuk mengesan kepekatan rendah molekul biomolekul dalam aplikasi penderiaan bio (Şerban & Enesca 2020; Solanki et al. 2011). Kepekaan ini membolehkan pengesanan bahan sasaran dalam jumlah yang

sangat kecil, menjadikannya efektif untuk pengesanan penyakit awal dan pemantauan. Selain itu, sifat elektrik logam oksida yang lebih baik berbanding silikon atau bahan berasaskan karbon menjadikannya lebih bersambutan terhadap perubahan cas permukaan, yang penting untuk pengesanan biomolekul dalam penderia bio.

Logam oksida juga mempunyai jurang pita yang lebih luas, menjadikannya lebih stabil terhadap perubahan suhu dan faktor persekitaran (Perera & Gillan 2005; Rzaiz & Abass 2020). Ketahanan kimia mereka juga menjadikan mereka sesuai untuk digunakan dalam persekitaran yang keras, seperti dalam kehadiran cecair biologi atau bahan kimia yang kasar. Tambahan pula, permukaan logam oksida mudah untuk difungsikan dengan biomolekul tertentu, meningkatkan kepekaan dan kekhususan penderia.

b. TiO₂ Terdop

Logam oksida seperti TiO₂ mempunyai sifat penyerap yang baik TiO₂ adalah sangat peka dan memilih. Disamping itu, suhu yang tinggi diperlukan kerana tenaga kinetik molekul gas tidak mencukupi untuk memudahkan penyebaran dan penyerapan yang efisien ke atas permukaan TiO₂. Seterusnya, untuk meningkatkan lagi sifat TiO₂ bagi aplikasi pengesan, pendopan bahan ini dengan pelbagai elemen atau sebatian telah menjadi pendekatan biasa. Pendopan dengan elemen lain juga boleh mengubah sifat optik nanobahan TiO₂ terdop (Rzaiz & Abass 2020). Bahan TiO₂-dop menggabungkan kelebihan TiO₂ dengan sifat tambahan yang diberikan oleh dopan, memperbaiki ciri-ciri seperti kecekapan fotokatalitik, sifat elektronik, dan kepekaan terhadap analit tertentu. Dopan biasa untuk TiO₂ termasuk logam (contohnya, platinum, emas, tembaga) dan bukan logam (contohnya, nitrogen, sulfur, karbon). Bahan TiO₂ yang didop ini sering menunjukkan prestasi yang dipertingkatkan dalam aplikasi fotopemangkin dan penderiaan kerana struktur elektronik yang diubah, mobiliti pembawa cas yang lebih baik, dan peningkatan kereaktifan permukaan (Fu et al. 2019; Gupta & Tripathi 2011; Imawan et al. 2000; Ruidíaz-Martínez et al. 2020). Dengan pendopan TiO₂ dengan elemen tertentu, adalah mungkin untuk menala tindak balas bahan ini terhadap keadaan alam sekitar atau sasaran biologi, menjadikannya pemindaharuh yang lebih berkesan untuk pelbagai aplikasi pengesanan.

Seterusnya, kajian lepas melaporkan filem TiO_2 dalam pengesanan H_2 , di mana prestasinya terhad dalam julat pengesanan dan kepekaan. Devi et al. melaporkan TiO_2 mesoporous yang dihasilkan menggunakan kaedah sol-gel yang dimodifikasi. Penderia ini mendapat manfaat daripada luas permukaan yang besar iaitu $66.3 \text{ m}^2/\text{g}$, yang menghasilkan kepekaan tinggi iaitu 10 apabila terdedah kepada gas H_2 sebanyak 500 ppm. Liu et al. melaporkan bahawa TiO_2 NT yang dicampur dengan Nb menunjukkan prestasi baik dalam pengesanan H_2 pada suhu bilik dan mencapai julat pengesanan yang luas, dari 50 ppm hingga 2% H_2 , sama ada dalam atmosfera hidrogen yang cair atau yang pekat. Apabila terdedah kepada 2% H_2 , kepekaan adalah 40%, dengan masa tindak balas selama 12 saat (Tay et al. 2013). Mereka juga mendapati bahawa anatase- TiO_2 mempunyai masa tindak balas yang lebih pendek. Walau bagaimanapun, Li et al. mencadangkan bahawa fasa rutil pada suhu pengewapan yang lebih tinggi mungkin tidak sesuai untuk pengesanan hidrogen pada suhu bilik dengan nanotub yang dicampur dengan Nb (Y. Wang et al. 2017). Faktor luaran yang boleh memberi kesan langsung kepada prestasi penderia harus dipertimbangkan. Sebagai contoh, dalam keadaan lembap, molekul air diserap secara fizikal pada lapisan radikal OH yang telah diserap secara kimia di permukaan TiO_2 , yang mengurangkan rintangan asas TiO_2 . Molekul air yang diserap menghalang tapak aktif di mana penyerap hidrogen berlaku, dengan itu mengurangkan kepekaannya (Cano et al. 2024). Oksigen dalam udara boleh diserap secara kimia dalam bentuk O_2 pada permukaan nanotub dengan menjebak elektron dari jalur konduksi dan meningkatkan rintangan asas. Hidrogen boleh menghapuskan oksigen yang diserap ini, mengurangkan rintangan. Kepekaan yang tinggi tanpa oksigen menunjukkan bahawa penyerap hidrogen secara langsung pada TiO_2 adalah mekanisme dominan yang menyebabkan pengurangan besar dalam rintangan TiO_2 , manakala kehadiran oksigen membantu menghapuskan hidrogen yang diserap secara kimia. Jun et al. menghasilkan penderia TiO_2 dengan pengoksidaan haba plat Ti. Dalam kerja mereka, filem padat menunjukkan prestasi yang lemah berbanding dengan filem berliang yang diperoleh dengan menghapuskan lapisan luar padat. Pada suhu operasi 300°C , lapisan dalam yang berliang menunjukkan penurunan rintangan yang cepat selepas terdedah kepada gas H_2 , dan masa tindak balas dikurangkan dengan ketara dari 500 saat kepada 2 saat. Selain itu, isyarat juga agak stabil, dan kepekaannya (10^4) jauh lebih tinggi daripada yang (~ 10) dari spesimen yang diperoleh hanya dengan pengoksidaan haba (Song et al. 2021).

‘Pemanasan sendiri’ lapisan penderiaan berlaku apabila ia mempunyai rintangan rendah, membolehkan tenaga elektrik yang melalui lapisan tersebut ditukarkan menjadi tenaga haba (Ramanavicius & Ramanavicius 2020). Walau bagaimanapun, lapisan berasaskan titanium oksida stokiometrik mempunyai jurang jalur yang tinggi, menjadikan kealiran lapisan ini tidak mencukupi untuk ‘pemanasan sendiri’ kerana voltan yang tinggi diperlukan untuk mencapai kesan tersebut. Sebaliknya, mod operasi ini sangat sesuai untuk penderia berasaskan titanium oksida tidak stokiometrik, kerana lapisan ini baik dalam penghantaran pada suhu rendah dan menunjukkan kepekaan yang sangat baik terhadap gas tertentu dalam julat suhu 72–180 °C. Sifat pengaliran boleh diubah dengan pendopan elemen lain seperti logam ke dalam bahan TiO₂. Dengan mengawal corak dopan, seperti dos dopan dan suhu pemanasan, bahan TiO₂ jenis n boleh diubah menjadi jenis p. Berbeza dengan jenis n, rintangan TiO₂ jenis p akan meningkat apabila bersentuhan dengan gas (Bu & Zhuang 2012; Drunka et al. 2016; Gonell et al. 2016; Kaphle et al. 2023).

Pendopan TiO₂ dengan logam seperti Au, Ag, Cu dan Pt dapat meningkatkan lagi kepekaan peranti sebagai penderia bio. Seperti yang dinyatakan oleh kajian lepas, pendopan TiO₂ dengan emas (Au) dapat meningkatkan sensitivity pengesanan sehingga $170.37 \mu\text{A} \cdot \text{mM}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ dengan had pengesanan 1.3 μM (W. T. Chiu et al. 2020; Fu et al. 2019). Hal ini kerana pendopan logam Au pada TiO₂ menyebabkan perubahan sifat kimia dan fizikal pada TiO₂, iaitu lebih banyak kecacatan Ti³⁺, kekosongan oksigen dan kandungan hidroksil pada permukaan TiO₂ (Cano et al. 2024; Mintcheva et al. 2020; S. Yu et al. 2021). Oleh itu, kepekatan dan jangka hayat lubang pada permukaan TiO₂ meningkat.

Bagi nanozarah yang disubstitusikan dengan C-, N-, dan S-, semua tenaga pembentukan dopan adalah lebih rendah berbanding dengan yang dikira untuk rutil pukal (Khan et al. 2023). Kedua-dua dopan C- dan N- lebih suka berada pada tapak oksigen 4-lipat, memaksimumkan koordinasi mereka, manakala dopan S- berada pada tapak 2-lipat di luar kelompok. Dopan anion dengan tenaga pembentukan terendah adalah sulfur, diikuti oleh nitrogen, dengan karbon mempunyai tenaga pembentukan yang paling tinggi. Semua dopan mengurangkan tenaga peralihan, dengan dopan nitrogen memberikan tenaga peralihan yang terlalu rendah (sekitar 1.0 eV) untuk

aplikasi pemisahan air. Pendopan karbon dan sulfur memberikan tenaga peralihan yang hampir dengan puncak dalam spektrum solar (~ 2.5 eV), dan oleh itu lebih cekap dalam penukaran foton berbanding dengan nanozarah yang tidak didopan (Gonell et al. 2016; Tay et al. 2013). Berbanding dengan TiO_2 tradisional, penambahan grafin dapat meningkatkan sifat penyerapan dan fotopemangkin dengan ketara. Ikatan Ti–O yang baru terbentuk dan ikatan hidrogen di antara muka telah menyumbang kepada pembentukan struktur yang stabil. Keadaan perangkap fotoelektron berpotensi C dan sumbangan daripada petala kumpulan berfungsi oksigen dalam TiO_2/GO dapat menghalang penggabungan elektron–lubang (Garmroudi et al. 2022; Y. J. Lin & Yang 2014).

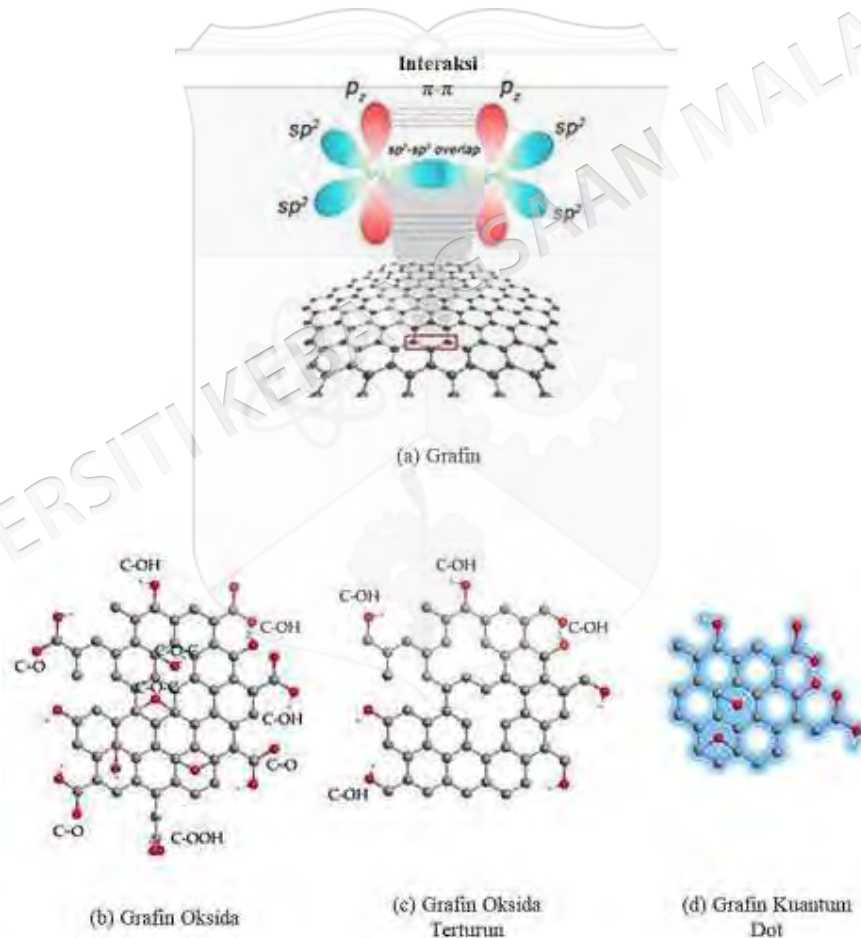
Kebelakangan ini, TiO_2 sering didop dengan bahan berasaskan grafin. Grafin mempunyai kekonduksian elektrik yang tinggi, luas permukaan yang besar, dan keserasian biologi yang baik, yang dapat meningkatkan kecekapan penghantaran cas dalam TiO_2 , sekali gus meningkatkan kepekaan dan kebolehdapatan penderia (Chithaiah et al. 2020; Roy & Jaiswal 2017). Beberapa kajian telah melaporkan peningkatan prestasi penderia bio berasaskan TiO_2 /grafin dengan kepekaan yang lebih tinggi dan had pengesanan (LOD) yang lebih rendah. Sebagai contoh, penderia bio elektrokimia berasaskan TiO_2/rGO untuk pengesanan glukosa menunjukkan kepekaan tinggi sebanyak $21.6 \mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$ dan LOD serendah $0.1 \mu\text{M}$ (Ognjanović et al. 2020). Satu lagi kajian melaporkan penderia yang diubah suai dengan TiO_2/GO untuk mengesan dopamin, mencapai kepekaan $2.3 \mu\text{A } \mu\text{M}^{-1} \text{cm}^{-2}$ dan LOD $0.05 \mu\text{M}$, menunjukkan potensinya dalam pengesanan neurotransmitter (Devi et al. 2024). Pendopan TiO_2 dengan bahan grafin bukan sahaja meningkatkan penghantaran cas tetapi juga memperbaiki penyerapan permukaan, yang penting untuk interaksi biomolekul (Ji et al. 2022; Jiříčková et al. 2022; Roy & Jaiswal 2017). Tambahan pula, sinergi antara TiO_2 dan grafin meningkatkan mobiliti elektron, menghasilkan masa tindak balas yang lebih pantas dan pemilihan sasaran yang lebih baik. Oleh itu, bahan hibrid TiO_2 /grafin mempunyai potensi besar dalam pelbagai aplikasi penderiaan bio, termasuk diagnostik perubatan, pemantauan alam sekitar, dan analisis keselamatan makanan.

2.4 PEMFUNGSIAN GRAFIN UNTUK PENDERIA BIO

Grafín adalah bahan nano berasaskan karbon dengan ketebalan satu atom, dua dimensi (2D) yang terdiri daripada lapisan karbon yang diubah suai sp^2 dan disusun dalam kekisi heksagonal seperti sarang lebah, seperti yang digambarkan dalam Rajah 2.1 (a). Penemuan dan perkembangan grafín terbitan bermula pada tahun 2004, apabila dua ahli fizik, Profesor Andre Geim dan Profesor Konstantin Novoselov dari Universiti Manchester, berjaya mengasingkan grafín dari grafit menggunakan kaedah yang dikenali sebagai "kaedah pita pelekat" atau "scotch tape method" (Novoselov et al. 2004). Penemuan ini mengubah pandangan dunia terhadap bahan berasaskan karbon. Penemuan ini membawa kepada penghasilan grafín yang merupakan bahan dua dimensi pertama yang terdiri daripada lapisan atom karbon tunggal yang tersusun dalam pola heksagonal. Setelah itu, para penyelidik mula mengembangkan grafín terbitan seperti grafín oksida (GO), dan grafín oksida terkurang (rGO). Terbitan ini muncul sebagai hasil dari pemprosesan atau pengubahsuaian grafín asal, yang memberi mereka sifat kimia dan fizikal yang lebih fleksibel dan berguna dalam pelbagai aplikasi. Pada tahun 2010, Geim dan Novoselov dianugerahkan Hadiah Nobel dalam Fizik atas penemuan mereka mengenai grafín, yang membuka jalan bagi penyelidikan lebih lanjut tentang sifat-sifatnya dan aplikasinya (Gerstner 2010). Sejak itu, grafín terbitan telah menjadi tumpuan penyelidikan dalam pelbagai bidang termasuk elektronik, material komposit, bioteknologi, dan tenaga (Yu Chen et al. 2015; Chimene et al. 2015; X. Huang et al. 2014). Pada masa ini, terdapat juga cara penyediaan grafín yang banyak diperkenalkan, antaranya penendapan wap kimia (CVD), pertumbuhan epitaksial, dan lain-lain (Alnayli et al. 2020; Edward et al. 2023; Urade et al. 2023).

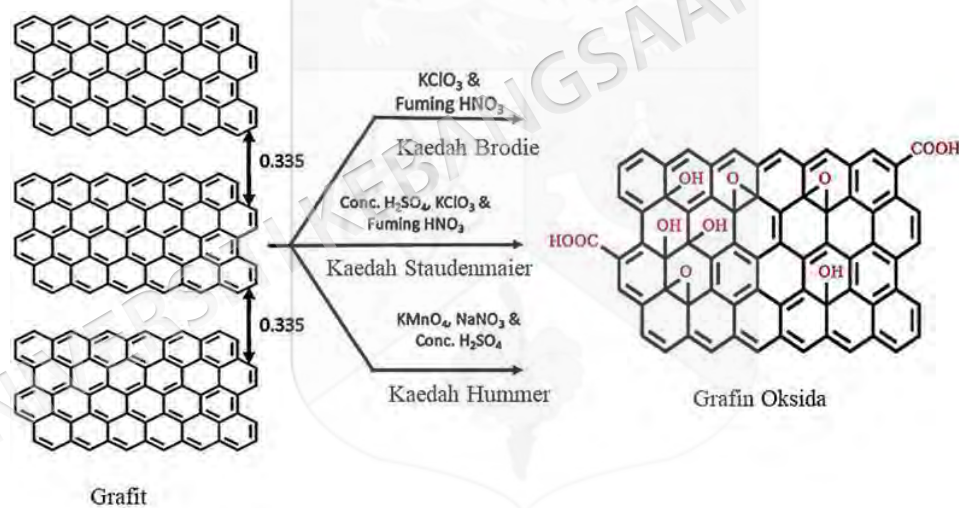
Bahan berasaskan grafín menunjukkan sifat semula jadi yang boleh diubah suai untuk menghasilkan sifat elektrokimia yang dipertingkatkan. Terutama, grafín oksida (GO) dan grafín oksida terkurang (rGO) telah menarik perhatian saintifik yang signifikan kerana kesederhanaan pengubahsuaian permukaannya, tidak toksik, dan ciri permukaan lain. Ini adalah bahan jenis kapasitor lapisan berganda elektrik (EDLC) berasaskan karbon. Mekanisme penyimpanan tenaga dalam bahan jenis EDLC melibatkan mekanisme permukaan yang menghasilkan kadar pelepasan yang tinggi.

Grafin, GO dan rGO mempunyai banyak sifat cemerlang yang menjadikannya digunakan secara meluas dalam aplikasi penderiaan bio. Antaranya ialah kawasan permukaan khusus yang besar, yang menyediakan ketumpatan tinggi tapak aktif permukaan; permukaan yang mengandungi kumpulan berfungsi oksigen memudahkan pengubahsuaian kimia; serta pemindahan tenaga yang cekap dan keserasian bio (Ji et al. 2022; J. Lee et al. 2016). Selain itu, bahan-bahan ini juga menyediakan pengedaran elektron π yang nyahlokalisi pada permukaan, memberikan ia sifat aromatik, yang membantu meningkatkan muatan dan kecekapan pengikatan bahan nano berasaskan grafin dengan molekul lain yang berkepentingan terapeutik melalui interaksi hidrofobik dan tindanan π - π (Dreyer et al. 2010).



Rajah 2.7 Struktur bahan berasaskan grafin menunjukkan (a) grafin asli (atom karbon yang tersusun dengan kemurnian) dengan atom karbon yang berhibridisasi sp^2 , dan grafin yang dimodifikasi secara kimia, termasuk (b) GO; (c) rGO dan (d) titik kuantum grafin (GQD). (Roy & Jaiswal 2017)

Grafin oksida (GO), dan grafin oksida terkurang (rGO), adalah berbeza dari segi struktur, sifat, dan aplikasi. Ketiga-tiga grafin terbitan ini boleh disintesis secara kimia dan haba. Grafit melalui satu siri reaksi pengoksidaan untuk membentuk GO, dan pengurangan GO menghasilkan rGO; setakat ini, seperti dinyatakan dalam rajah 2.8, GO telah disediakan terutamanya dengan kaedah Boride, Staudenmaier, dan Hummers, serta skim yang dipertingkatkan berdasarkan ketiga-tiga kaedah ini (Adetayo & Runsewe 2019). Kaedah yang dipilih adalah sangat mempengaruhi sifat mekanikal dan morfologi grafin (Ji et al. 2022; Jiříčková et al. 2022). Pada umumnya, GO adalah bahan dua dimensi yang terdiri daripada satu lapisan atom karbon dengan pelbagai kumpulan yang mengandungi oksigen, seperti hidroksil, epoksida, dan kumpulan karboksil, yang melekat pada permukaannya seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 2.7 (b). Kumpulan oksigen ini menjadikan GO bersifat hidrofilik dan tidak alir secara elektrik, yang menghadkan kealiran tetapi membolehkan pengubahsuaian kimia yang lebih mudah.



rajan 2.8 ilustrasi skematik sintesis oksida grafin melalui pengoksidaan kimia menggunakan kaedah Brodie, Staudenmaier, dan Hummer (Adetayo & Runsewe 2019)

Manakala rGO pula, sebaliknya, diperoleh dengan mengurangkan kumpulan oksida, seperti hidroksil, asid karboksilik, atau epoksi pada grafin melalui kaedah kimia atau terma, meningkatkan konduktiviti elektriknyanya. Walau bagaimanapun, rGO masih mengekalkan struktur 2D yang agak besar dan berbentuk lembaran, walaupun kurang hidrofilik berbanding GO. Setiap kaedah menghasilkan perubahan yang berbeza pada morfologi, sifat elektrik, dan ciri-ciri lain bahan tersebut. Faktor utama dalam pengurangan GO termasuk nisbah karbon kepada oksigen (C/O) produk akhir,

pembaikan kecacatan permukaan yang disebabkan oleh pengoksidaan, pemilihan agen pengurang mesra alam, dan memastikan atau meningkatkan sifat fizikal dan kimia yang diinginkan bagi rGO, seperti kekuatan mekanikal, kekonduksian, sifat optikal, serta kelarutan atau kebolehan tersebar helain nano. Pengurangan GO secara terma bergantung pada penguraian kumpulan oksigen menjadi gas CO dan CO₂ pada suhu tinggi (Pei & Cheng 2012). Pelepasan gas yang cepat ini juga telah terbukti pengelupasan helaian nano rGO. Pengurangan haba boleh dilakukan melalui kaedah seperti penyejukan terma pada suhu tinggi dalam persekitaran bebas oksigen atau pendekatan alternatif seperti memanaskan serbuk rGO menggunakan gelombang mikro atau pengurangan pantas filem rGO menggunakan cahaya berintensiti tinggi (C. Chen et al. 2012; Hamra et al. 2020). Penambahan agen pengurang kimia pada larutan rGO telah banyak digunakan, termasuk hidrazina, hidrida logam, atau asid hidrohalik (Pei & Cheng 2012; Stankovich et al. 2007). Selain itu, rGO juga boleh disintesis melalui tindak balas fotopemangkin, Williams et al. menunjukkan pengurangan GO menggunakan cahaya UV di hadapan pemangkin TiO₂ (Williams et al. 2008). Akhir sekali, pengurangan elektrokimia juga boleh dilakukan tanpa agen kimia, bergantung sepenuhnya pada pertukaran elektron antara rGO dan elektrod dalam sel elektrokimia biasa (S. Yang et al. 2016).

Grafen terbitan seperti GO dan rGO adalah tidak asing lagi dalam bidang penderiaan. Beberapa kajian telah membuktikan keupayaan grafen terbitan yang bertindak sebagai salur dalam peranti penderia bio. Strategi pengfungsian permukaan memainkan peranan penting dalam menghasilkan penderia bio elektrokimia grafen yang berkesan. Kaedah untuk pengfungsian bahan nano berasaskan grafen dengan molekul bio boleh dibahagikan kepada dua kategori, iaitu pengubahsuaian tidak kovalen dan kovalen, mengikut prinsip interaksi. Kedua-dua kaedah ini mempunyai kelebihan dan kekurangan masing-masing. Sebagai contoh, penyambungan silang tidak kovalen tidak menjejaskan sifat asas dan struktur bahan nano, dan juga tidak menjejaskan aktiviti molekul biologi. Proses penyediaannya adalah mudah, tetapi kestabilan produk adalah lemah, dan kemungkinan isyarat palsu-positif boleh berlaku. Kaedah kovalen menggunakan kaedah kimia untuk menstabilkan molekul biologi pada permukaan grafen dan bahan terbitannya, yang melengkapi kekurangan kaedah tidak kovalen.

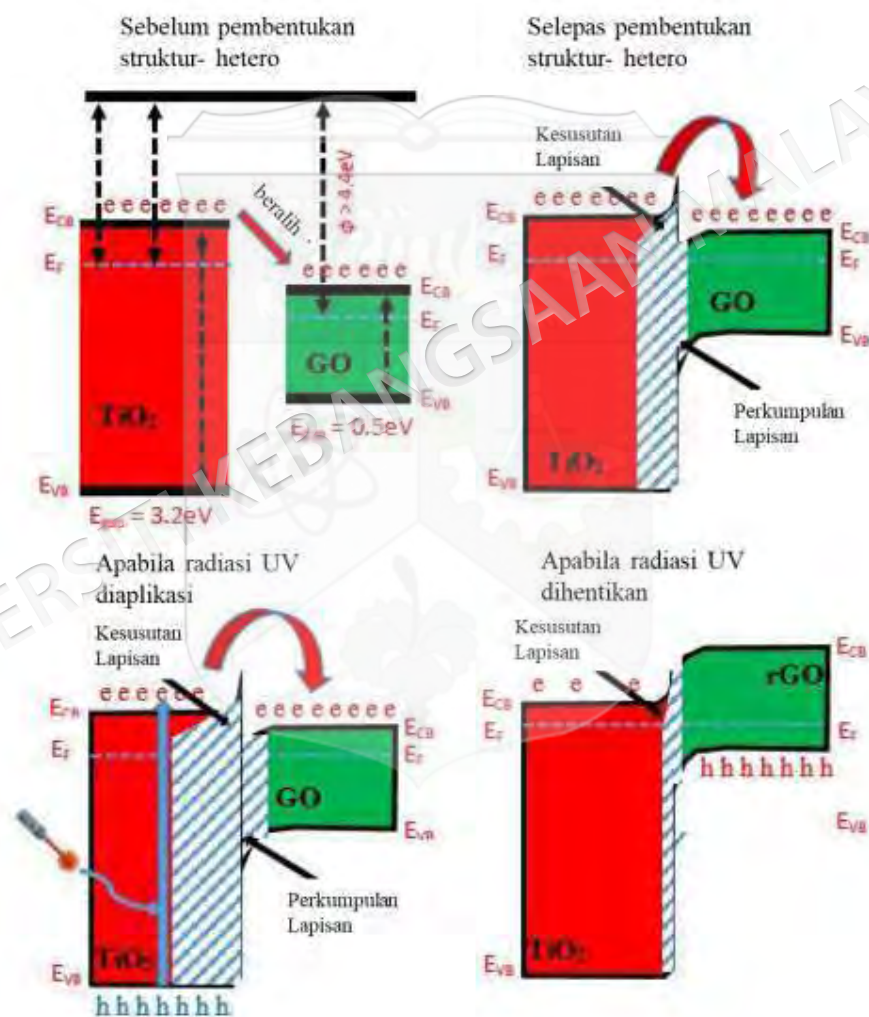
Biasanya, cara yang paling mudah dan cepat untuk menyediakan kompleks grafin dan terbitannya yang difungsikan dengan molekul bio adalah melalui penyerapan fizikal langsung molekul bio pada permukaan grafin dan bahan terbitannya tanpa bantuan syarat luaran. Kajian S. Xu et al. menunjukkan penderia bio GFET pengesanan khusus protein CEA secara masa nyata dengan kepekaan tinggi <100 pg/mL pada had pengesanan 10 pM serta kecintaan pengikatan dan kinetik hibridisasi DNA (S. Xu et al. 2017). Kepekaan penderia grafin sangat bergantung kepada panjang Debye yang ditentukan oleh kekuatan ionik larutan dan suhu. GFET hanya dapat mengesan perubahan ketumpatan cas yang berlaku dalam jarak panjang Debye dari permukaan grafin (Stern et al. 2007). Oleh itu, pengesanan yang optimum memerlukan pemilihan panjang Debye yang sesuai. Tambahan, oleh kerana pengubahsuaian permukaan diterapkan melalui pengfungsian bukan kovalen dan π -stacking pada permukaan grafin, DNA kawalan diperlukan untuk memastikan bahawa pengikatan bukan tertentu pada kekuatan ionik tertentu tidak menjadi isu. Penggunaan pautan PBASE dapat mengurangkan lagi pengikatan elektrostatik bukan khusus terhadap DNA yang tidak berkaitan pada permukaan grafin (S. R. Guo et al. 2011; J. Lin et al. 2010). Selain itu, penderia bio rGO SPR menunjukkan tindak balas terhadap imunoglobulin G arnab (rabbit IgG) dengan LOD sebanyak 0.0625 $\mu\text{g/mL}$ (Jiang et al. 2017). Hal ini kerana, GO dan rGO mempunyai cas negatif disebabkan oleh kumpulan yang mengandungi oksigen, jadi mereka boleh menyerap molekul bio yang mempunyai cas positif (Jain & Chauhan 2017). Bagi molekul bio yang bercas negatif, penyerapan boleh dicapai dengan pengfungsian polimer seperti polietilenaimin dan polianilin untuk mengecas grafin yang neutral secara positif, atau bahkan GO/rGO negatif (N. F. Chiu et al. 2017).

Selain itu, grafin asli dan GO mengandungi domain hidrofobik, dan oleh itu, ia boleh terikat secara tidak kovalen dengan molekul bio tertentu yang mengandungi kumpulan hidrofobik melalui interaksi hidrofobik antara satu sama lain (Schroeder et al. 2016). Ikatan hidrogen adalah interaksi antara atom elektronegatif dan atom hidrogen, yang ditemui wujud di antara molekul bio dan bahan grafin (X. Zhou et al. 2009). Biasanya, penglibatan sinergistik dua atau lebih daya dalam penyusunan diri tidak kovalen grafin yang difungsikan dengan molekul bio. Penyambungan silang tidak kovalen tidak menjejaskan sifat asas dan struktur bahan nano, dan juga tidak menjejaskan aktiviti molekul bio. Proses penyediaannya adalah mudah, tetapi

kestabilan hasil adalah lemah, dan kemungkinan isyarat palsu-positif boleh berlaku. Sebagai alternatif, nanozarah logam juga boleh digunakan sebagai pengubah bahan nano berasaskan grafin, terutamanya GO dan rGO untuk pemfungsian tidak kovalen yang lebih baik (X. Wang et al. 2012); Nanozarah logam ini bukan sahaja dapat mencapai sambungan stabil antara grafin dan biomolekul, tetapi juga meningkatkan dan memperkuat isyarat pengesanan. Bahan terbitan seperti rGO mempunyai kapasiti kerugian dielektrik yang tinggi disebabkan oleh kealiran yang cemerlang. Walau bagaimanapun, ini boleh menyebabkan pantulan yang tinggi pada antara muka penyerap dan padanan impedans yang lemah, yang menghasilkan penyerapan yang rendah. Secara ringkasnya, padanan impedans komposit boleh disesuaikan dengan memperkenalkan bahan separa logam seperti logam oksida untuk meningkatkan nilai permitiviti yang tertinggi di kalangan sampel, menunjukkan kapasiti penyimpanan dan pembuangan tenaga yang terbaik.

Seterusnya, grafin terbitan juga telah digunakan sebagai bahan dopan bagi menghasilkan peranti penderia yang lebih efektif. Kajian menunjukkan pelebaran jurang jalur heterostruktur berasaskan TiO_2 /grafin oksida (TiO_2 /GO) digunakan untuk pengesanan toluena pada 298 K (Stratakis et al. 2014; Ye et al. 2016) disebabkan oleh pembentukan heterojunction n-n meningkatkan tindakannya di bawah pencahayaan UV (E. Lee et al. 2018). Struktur ini mempunyai lapisan pengumpulan dan pengurangan (Lightcap et al. 2010). Rajah 2.7a menunjukkan satu penghalang Schottky terbentuk, menjadikan lapisan pengurangan TiO_2 lebih tebal dan meningkatkan kepadatan elektron pada antara muka GO. Gas yang diserap berinteraksi dengan kumpulan pemfungsian teroksida pada GO, menyebabkan perubahan rintangan dalam heterostruktur TiO_2 /GO, membentuk lapisan penderia. TiO_2 meningkatkan jumlah tapak aktif untuk penjerapan molekul gas (Ammu et al. 2012; Lam et al. 2017), dan dalam beberapa kes, gas yang diserap menurunkan tenaga pengaktifan, meningkatkan aktiviti pemangkin TiO_2 (Ye et al. 2016). Ini meningkatkan kepekaan terhadap gas pengurang, seperti ammonia, tetapi tapak aktif GO sangat peka terhadap kelembapan, meningkatkan rintangan kerana interaksi dengan molekul air dan kumpulan berfungsi berasaskan oksigen (Buchsteiner et al. 2006). Pencahayaan UV membantu dengan menebalkan lapisan pengurangan TiO_2 dan meningkatkan lapisan pengumpulan GO (Rajah 2.7c), memindahkan elektron ke arah GO, dan mengurangkan penjerapan molekul air oleh kumpulan karboksil, karbonil,

dan hidroksil (Phan & Chung 2015). Ini menghasilkan penyambungan p-n pada antara muka TiO_2/GO , dengan lebar sambungan yang lebih sempit (Rajah 2.7d). Pencahayaan UV juga menghalang penggabungan pasangan elektron. Kerosakan dalam TiO_2 , mengurangkan kepekatan permukaan oksigen yang diserap dan penyerapan air (S. Cui et al. 2015; P. Wang et al. 2011). Tindakan TiO_2 yang dipacu oleh UV juga boleh memulihkan sebahagian kumpulan karboksil, karbonil, dan hidroksil dalam struktur GO (E. Lee et al. 2018).



Rajah 2.9 Ilustrasi jalur heterostruktur TiO_2/GO (a) sebelum pembentukan heterostruktur, (b) selepas pembentukan heterostruktur, (c) apabila pencahayaan UV diaplikasikan, dan (d) apabila pencahayaan UV dimatikan. ('e' ialah elektron; 'h' ialah lubang). (Ramanavicius et al. 2022)

Seterusnya, Dilaporkan bahawa penambahan rGO pada SnO_2 meningkatkan aktiviti pemangkinan kerana kealiran tingginya. Berbanding dengan SnO_2 tulen, SnO_2/rGO menunjukkan ciri kelembapan yang lebih baik dengan kepekaan tinggi, tindak balas cepat, dan kestabilan yang baik (J. Xu et al. 2015). D. Toloman et al. menunjukkan bahawa sensor kelembapan komposit SnO_2/Fe -grafin yang disediakan menunjukkan kepekaan yang lebih tinggi berbanding dengan nanozarah $\text{Fe}:\text{SnO}_2$ (Ben Haj Othmen et al. 2018). Hal ini kerana dalam nanokomposit ini, permukaan nanokomposit SnO_2/rGO mempunyai luas permukaan spesifik yang lebih besar, menyediakan lebih banyak tapak aktif untuk molekul air dan mempercepatkan proses penyerapan dan nyaherapan. Oleh itu, prestasi pengesanan kelembapan dipertingkatkan dengan gabungan rGO dan SnO_2 (Lam et al. 2017). Kepekatan grafin yang lebih tinggi tidak semestinya memberikan prestasi pengesanan yang lebih baik. Hal ini kerana kealiran elektrik yang tinggi hasil daripada penghapusan berkesan kumpulan fungsi yang mengandungi oksigen yang sukar dihapuskan dan kecekapan yang lebih besar dalam memperoleh semula rangkaian karbon sp^2 yang penting untuk kealiran elektrik (Childres et al. 2013).

Natijahnya, dalam penyediaan bahan penyalur bagi penderia bio menunjukkan GO menyediakan lebih banyak kumpulan berfungsi untuk penyambungan kovalen molekul bio manakala rGO menawarkan kealiran yang lebih tinggi. Disamping itu, pendopan grafin dengan logam, oksida logam, dan polimer pengalir boleh meningkatkan lagi elektropemangkin dan keserasian bio.

2.5 REKA BENTUK EKSPERIMEN

Dalam pembangunan bahan salur untuk penderia bio FET, pendekatan Design of Experiment (DOE) memainkan peranan penting dalam mengoptimumkan parameter sintesis dengan lebih sistematik berbanding kaedah percubaan rawak (*trial-and-error*). Terdapat beberapa pendekatan DOE yang digunakan dalam bidang ini. *Full factorial design* ialah kaedah paling asas di mana semua kombinasi faktor diuji. Sebagai contoh, Choi et al. (2015) telah menggunakan reka bentuk penuh bagi sintesis TiO_2 nanotub, menilai kesan suhu penyepuhlindapan dan masa tindak balas ke atas kestabilan hablur, lalu mendapati suhu 450°C selama 2 jam menghasilkan fasa anatase optimum dengan

kepekaan tinggi. Walau bagaimanapun, kerana kos dan masa eksperimen boleh menjadi tinggi, sesetengah kajian menggunakan *fractional factorial design* untuk mengurangkan bilangan eksperimen. Contohnya, Wu et al. (2019) dalam pengoptimuman MoS₂ melalui CVD menggunakan *fractional factorial* untuk mengenal pasti parameter dominan (nisbah gas, suhu pertumbuhan, dan tekanan), dengan hasil yang menunjukkan peranti mempunyai mobiliti elektron yang lebih baik.

Selain itu, *screening experiments* juga sering digunakan pada peringkat awal untuk mengenal pasti faktor yang paling signifikan sebelum dianalisis lebih mendalam. Kajian oleh Wang et al. (2020) dalam pertumbuhan hidrotermal ZnO nanorod menggunakan screening design untuk memilih parameter kritikal (pH, kepekatan prekursor, dan masa tindak balas) yang paling mempengaruhi panjang dan ketumpatan nanorod. Setelah faktor kritikal dikenal pasti, pendekatan *response surface methodology* (RSM) sering digunakan untuk membina model ramalan dan mencari kombinasi parameter optimum. Sebagai contoh, Rahman et al. (2021) menggunakan RSM bagi pengoptimuman pertumbuhan grafen oksida berfungsi, dengan hasil menunjukkan kepekaan penderia bio meningkat sehingga 2 kali ganda berbanding pendekatan konvensional.

Bagi sistem multikomponen, reka bentuk campuran turut diaplikasikan untuk menentukan nisbah optimum sesuatu bahan. Sebagai contoh, Li et al. (2019) menggunakan reka bentuk campuran untuk mengoptimumkan nisbah anatase-rutile TiO₂ dalam salur FET, di mana campuran 70% anatase dan 30% rutile didapati memberikan prestasi optimum dari segi kepekaan dan kestabilan. Akhir sekali, kaedah Taguchi pula adalah antara pendekatan DOE yang paling banyak digunakan kerana ia menjimatkan bilangan eksperimen melalui penggunaan tatasusunan ortogon, tetapi masih mampu memberikan maklumat yang kukuh mengenai faktor dominan. Fathil et al. (2017) melaporkan bahawa kaedah Taguchi berjaya mengoptimumkan parameter pertumbuhan TiO₂ nanotub untuk penderia bio troponin I dengan kecekapan lebih baik berbanding pendekatan *fractional factorial*.

Secara keseluruhannya, setiap kaedah DOE mempunyai kelebihan masing-masing, namun kaedah Taguchi dianggap paling sesuai untuk sintesis bahan salur FET kerana

ia menggabungkan ketepatan analisis dengan bilangan eksperimen yang minimum, lebih kos efektif, serta dapat menilai kesan faktor kawalan dan faktor gangguan (noise factors) secara serentak. Tambahan pula, Taguchi terbukti menghasilkan parameter proses yang lebih stabil dan tahan terhadap variasi persekitaran, menjadikannya pilihan paling praktikal untuk pembangunan biosensor yang konsisten, sensitif, dan boleh digunakan semula.

2.6 RUMUSAN BAB

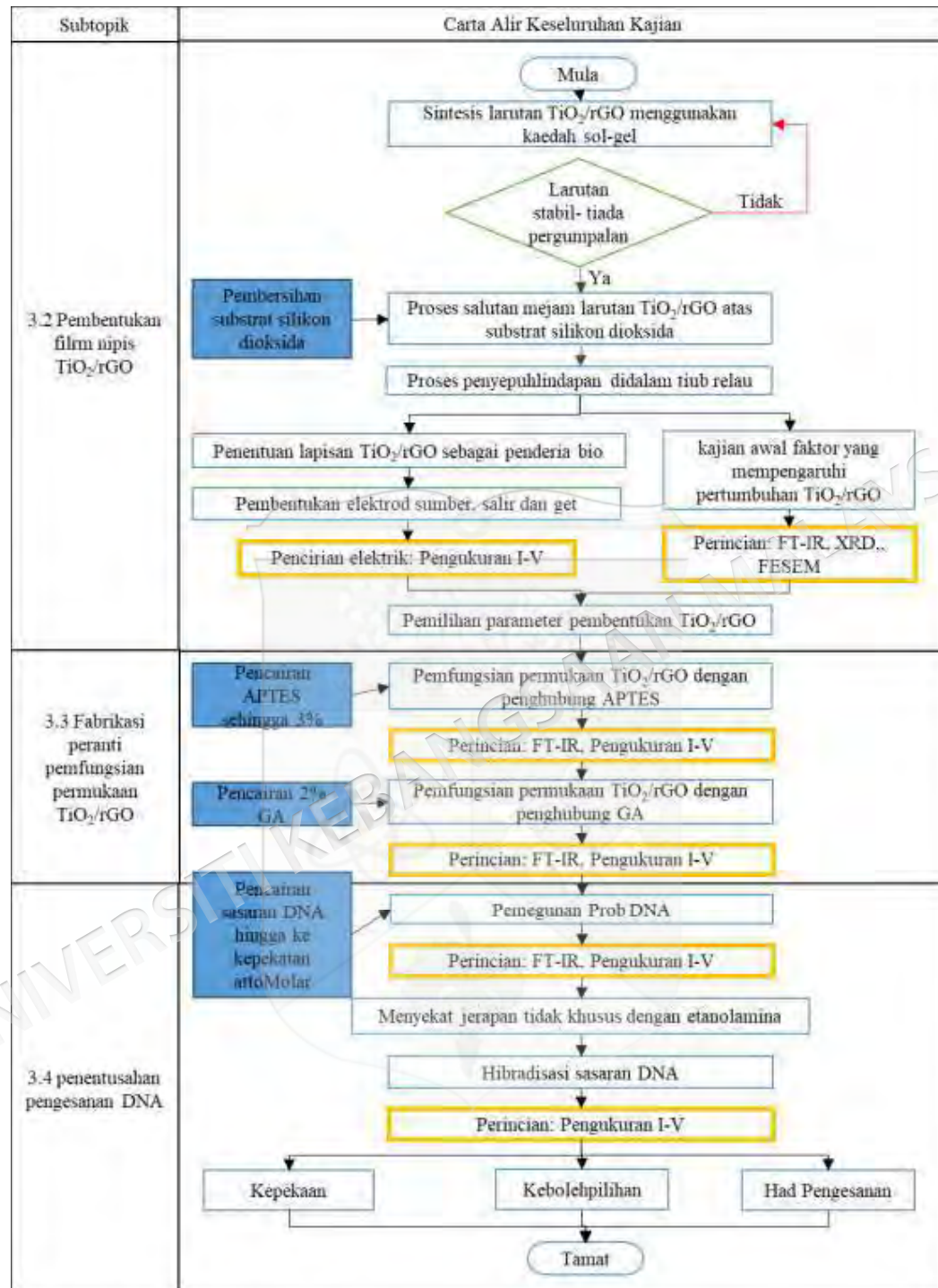
Bab ini membincangkan kajian kepustakaan konsep dan prinsip operasi FET dan aplikasi FET sebagai penderia bio juga diterangkan dalam bab ini. Penggunaan TiO_2 dan grafin sebagai pemindaharuh. Kaedah peningkatan prestasi bagi TiO_2 jdalam penderiaan bio juga dibincangkan. Pelbagai jenis peranti pengesanan DNA diterangkan dalam bab ini dan kajian semasa mengenai aplikasi penderia berasaskan TiO_2 dan grafin terbitan dalam pengesanan DNA juga dibincangkan.

BAB III

KAEDAH PENYELIDIKAN

3.1 PENGENALAN

Bab ini menerangkan kaedah penyelidikan yang digunakan untuk membangunkan peranti penerima bio transistor kesan medan (FET) berasaskan titanium dioksida/ grafen oksida terturun (TiO_2/rGO) bagi pengesanan DNA. Rajah 3.1 menunjukkan carta alir penyelidikan yang disusun mengikut setiap objektif kajian. Bahagian 3.4 membincangkan kaedah sintesis bahan salur TiO_2/rGO menggunakan kaedah sol-gel. Seterusnya, Bahagian 3.5 menerangkan proses fabrikasi dan pencirian FET berasaskan TiO_2/rGO (TiO_2/rGO -FET). Proses fabrikasi dijelaskan secara terperinci bermula daripada pemendapan bahan salur, diikuti pembentukan elektrod punca, saluran, dan get. Dalam Bahagian 3.6, dibincangkan ujikaji untuk menentukan faktor kawalan serta tahap optimum bahan TiO_2/rGO sebelum diaplikasikan dalam peranti penerima bio. Bahagian 3.7 pula menumpukan kepada pengfungsian permukaan TiO_2/rGO , yang melibatkan dua langkah utama: pengubahsuaian permukaan dan pemegunan DNA. Kaedah ini dihuraikan dengan jelas bersama rajah proses pemfungsian, termasuk penerangan tentang teknik pengesanan DNA yang digunakan. Akhir sekali, Bahagian 3.8 membentangkan langkah pencirian TiO_2/rGO -FET dari aspek fizikal, kimia dan elektrik. Secara keseluruhan, fabrikasi FET melibatkan dua peringkat utama iaitu pembentukan lapisan salur dan pembentukan elektrod. Proses lengkap bermula daripada pembersihan substrat, pembentukan filem nipis TiO_2/rGO , sehingga pembinaan elektrod untuk menghasilkan peranti penerima bio FET yang lengkap seperti ditunjukkan dalam Rajah 3.1.



Rajah 3.1 Carta alir keseluruhan kajian

3.2 PENGOPTIMUMAN PEMBENTUKAN FILEM NIPIS TiO_2/rGO

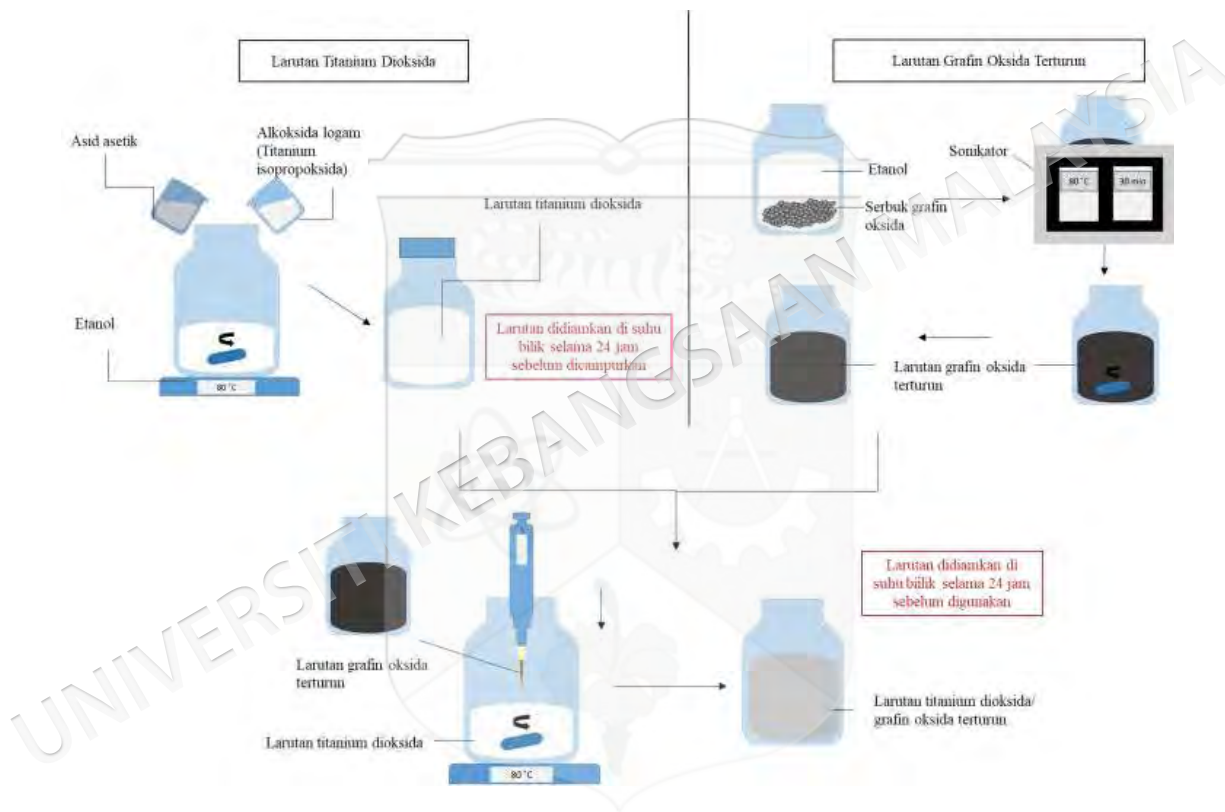
Pengoptimuman pembentukan filem nipis TiO_2/rGO merujuk kepada proses pelarasan parameter sintesis dan pemendapan bagi mendapatkan lapisan yang seragam, stabil, dan

berfungsi. Faktor utama yang mempengaruhi kualiti filem termasuk nisbah TiO_2 kepada rGO, masa pengendapan, suhu penyepuhlingkapan. Pemilihan parameter optimum penting bagi memastikan lekatan baik pada substrat, taburan homogen zarah TiO_2 ke atas helaian rGO, serta pencapaian sifat optik, elektrik, dan morfologi yang diinginkan.

Filem nipis yang terbentuk melalui kaedah teroptimum ini mempunyai saiz zarah yang sesuai, serta interaksi yang efektif antara TiO_2 dan rGO, seterusnya meningkatkan prestasi bahan dalam aplikasi penderiaan bio.

3.2.1 Sintesis Larutan TiO_2 /rGO Melalui Kaedah Sol-Gel

Proses Sintesis bahan titanium dioksida/ grafin oksida terkurang (TiO_2 /rGO) menggunakan kaedah sol-gel. Dalam penyelidikan ini, larutan TiO_2 dihasilkan menggunakan larutan prekursor titanium isopropoksida (TTIP), etanol, dan asid asetik dikacau secara berterusan selama dua jam pada suhu 80°C dengan nisbah TTIP : asid asetik : etanol, 1 : 0.02 : 9 bagi menghasilkan rumusan yang homogen seperti yang ditunjukkan dalam rajah 3.2. Formula bagi sintesis TiO_2 adalah merujuk daripada jurnal dari kajian lepas (Nadzirah et al. 2015). Larutan diletakkan dalam bekas yang tertutup rapat dan didiamkan dalam suhu bilik selama 24 jam untuk memastikan larutan dalam keadaan stabil sebelum digunakan dalam proses seterusnya. Disamping itu, 0.04mg serbuk grafin oksida dicampurkan kedalam 10 ml larutan etanol dengan menggunakan rawatan ultrasonik bagi mengelakkan grafin oksida daripada bergumpal apabila dicampurkan dalam larutan TiO_2 . Kaedah ultrasonikasi digunakan bagi menggalakkan interaksi antara serbuk rGO dan molekul pelarut dengan mendorong kesan penstriman akustik dan penstriman mikro. Ini meningkatkan pembasahan dan penembusan pelarut ke dalam lapisan rGO, memudahkan pemisahan helaian rGO dan mengurangkan ketumpatan. Kemudian, campuran grafin oksida-etanol dicampurkan kedalam larutan TiO_2 . Kemudian, dicampurkan menggunakan pengacau magnetik secara berterusan pada suhu 80°C selama 1 jam. Akhir sekali, hasil campuran disejukkan dan didiamkan selama 24 jam untuk direhatkan. Dalam kajian ini, 5 larutan TiO_2 /rGO disediakan dengan peratusan grafin oksida yang berbeza iaitu, 0, 0.1, 0.3, 0.5, 1.0, dan 3.0 %. Larutan-larutan yang dihasilkan untuk digunakan bagi mencapai objektif kajian ini.



Rajah 3.2 Proses sintesis larutan Titanium dioksida/ grafen oksida terturun (TiO_2/rGO) menggunakan kaedah sol-gel

3.2.2 Pembentukan Filem Nipis TiO₂/rGO

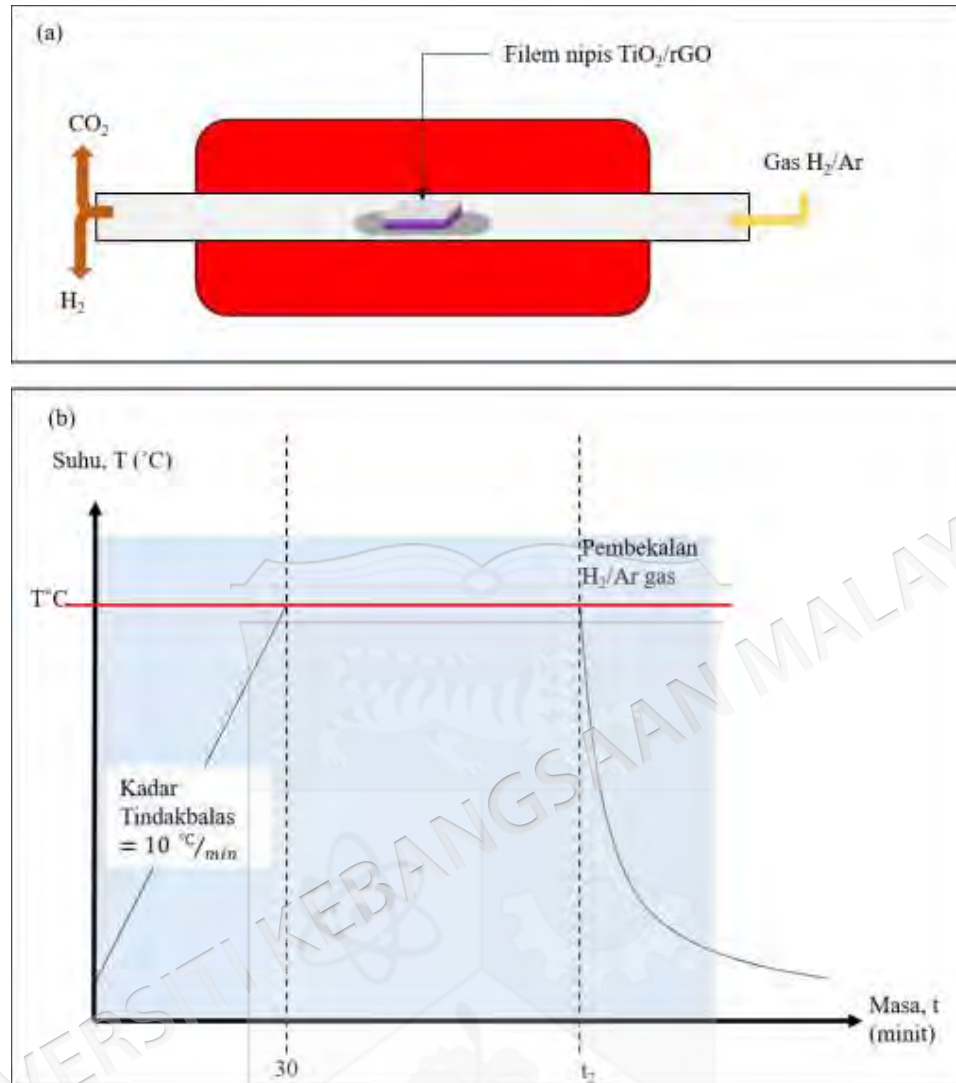
Pembentukan filem nipis TiO₂/rGO dilakukan melalui proses pemendapan lapisan aktif TiO₂ yang digabungkan dengan helaian rGO ke atas substrat terpilih. Proses ini melibatkan persediaan larutan prekursor, penyebaran homogen TiO₂/rGO, serta teknik pemendapan seperti spin-coating bagi memastikan taburan lapisan yang sekata. Seterusnya, filem yang terhasil menjalani proses pengeringan dan rawatan penyepuhlindpan bagi meningkatkan lekatan, kestabilan struktur, serta interaksi antara TiO₂ dan rGO. Hasilnya, terbentuk lapisan komposit nipis dengan ciri morfologi dan sifat optik-elektronik yang sesuai untuk aplikasi penderiaan bio

a. Pembersihan Substrat

Wafer silikon dengan lapisan oksida setebal 300 nm berorientasi <100> digunakan sebagai substrat dalam kajian ini. Wafer silikon dioksida ini adalah jenis-p kerana telah didopkan dengan boron bagi membolehkan pembawa cas bergerak dengan lebih bebas dan secara tidak langsung meningkatkan keupayaan konduktiviti dalam operasi FET. Malah substrat silikon juga mempunyai permukaan yang licin yang dapat membantu proses penyalutan yang lebih sekata. Wafer bersaiz 4 inci dipotong menjadi kepingan kecil bersaiz mejam 1.5 cm x 1 cm menggunakan pemotong bermata berlian. Saiz yang digunakan ini sepadan dengan saiz tiub yang berukuran diameter 1-inci. Substrat tersebut direndam dalam bikar yang mengandungi larutan aseton dan diletakkan dalam peranti ultrasonikasi selama 5 minit. Seterusnya langkah ultrasonikasi diulang dengan menggunakan larutan alkohol isopropil (IPA) selama 5 minit. Kemudian, substrat tersebut dibilas dengan air ternyah ion (DI) sebelum ditembak dengan gas nitrogen dan dikeringkan di atas piring pemanas pada suhu 100 °C. Proses pembersihan menggunakan aseton adalah untuk membuang sisa organik yang berat atau bahan cemar dari permukaan substrat manakala penggunaan IPA dalam langkah pembersihan akhir untuk memastikan penyingkiran sebarang sisa yang tinggal dan untuk menyediakan permukaan hidrofilik yang bersih untuk langkah pemprosesan seterusnya. Substrat dibersihkan dengan air ternyahion semula untuk mengelakkan bendasing yang tertinggal pada substrat.

b. Pembentukan Filem Nipis TiO_2/rGO Melalui Proses Penyalutan Mejam Dan Penyepuhlindapan.

Campuran yang stabil di disalutkan diatas wafer silikon bersaiz 1.5 x 1 cm yang telah dibersihkan menggunakan kaedah penyalutan mejam dengan kelajuan 2000 rpm selama 40 saat menggunakan penyalut mejam vakum padat dengan Vakum chucking Cy-Sp4, menghasilkan filem nipis dengan ketebalan berterusan pada kos yang rendah. Proses penyalutan dilakukan sebanyak 2 kali bagi mengurangkan keliangan TiO_2 . Kemudian, penyepuhlindapan dilakukan dalam tiub relau di bawah aliran gas campuran (Ar/H_2) pada 50 sccm dalam beberapa keadaan seperti dinyatakan dalam pada bahagian 3.2.3. Tujuan penggunaan aliran gas argon semasa proses penyepuhlindapan kerana gas argon adalah lengai, bermakna ia tidak mudah bertindak balas dengan bahan kimia atau bahan lain dalam keadaan biasa (Pei & Cheng 2012). Dengan membersihkan ruang tindak balas dengan gas argon, kandungan oksigen dalam atmosfera diminimumkan. Suasana lengai ini menghalang pembakaran karbon yang berlebihan semasa proses pengurangan kumpulan oksida pada GO (Wanag et al. 2021). Oksigen daripada udara boleh bertindak balas dengan grafin oksida yang dikurangkan, membawa kepada pengenalan semula kumpulan berfungsi yang mengandungi oksigen dan mengurangkan keberkesanan proses pengurangan. Selain itu, proses penurunan oksigen secara terma selalunya melibatkan suhu tinggi, yang berpotensi membawa kepada pembakaran jika terdapat oksigen. Dengan menggantikan oksigen dengan argon, risiko pembakaran dikurangkan dengan ketara (Wanag et al. 2021). Pada waktu yang sama, gas argon mempunyai kekonduksian terma yang tinggi dan boleh memindahkan haba dengan cekap, menggalakkan pemanasan seragam bahan GO semasa proses penurunan oksida. Pemanasan seragam adalah penting untuk mencapai pengurangan yang konsisten di seluruh sampel.



Rajah 3.3 Proses penyepuhindapan TiO_2/rGO (a) gambaran proses penyepuhindapan didalam tiub relau, (b) Graf tindak balas proses didalam tiub relau semasa penyepuhindapan.

3.2.3 Pencirian TiO_2/rGO

Berdasarkan ujikaji kajian awal, terdapat tiga faktor utama yang memberi kesan kepada kehabluran TiO_2 dan penurunan grafin oksida sebagai pemindaharuh (Arifin & Aziz 2017; Doubi et al. 2019; Garmroudi et al. 2022; Lal et al. 2021; Sengupta et al. 2018). Selain itu, terdapat juga kajian lepas telah menyatakan satu faktor bagi sintesis TiO_2/rGO yang mempengaruhi kepekaan dan prestasi peranti (Arifin & Aziz 2017). Berdasarkan jadual 3.1, peratus pendopan rGO pada TiO_2 , Masa penyepuhindapan dan

suhu penyepuhlindapan dipilih untuk mengkaji arus I_D peranti. Julat peratus GO (0–3 wt%) dipilih untuk menilai kesan daripada sampel kawalan (0%), jumlah kecil (0.1–1.0%) yang lazimnya optimum bagi pengurangan rekombinasi elektron-lubang (Marin Kovačić et al., 2014; Zhang et al., 2010), sehingga jumlah lebih tinggi (3.0%) untuk menguji kesan berlebihan GO (Wang et al., 2011). Julat masa annealing (30–90 minit) pula dipilih kerana ia mewakili masa singkat, sederhana, dan lama bagi pembentukan fasa kristal TiO_2 (Chen & Mao, 2007). Manakala julat suhu (400–800 °C) dipilih kerana ia merangkumi keadaan optimum pembentukan anatase ($\approx 400\text{--}600$ °C) (Hanaor & Sorrell, 2011; Yu et al., 2005) sehingga julat tinggi (800 °C) di mana transformasi anatase ke rutil lazimnya berlaku (Hanaor & Sorrell, 2011). Julat peratus GO (0–3 wt%) dipilih untuk menilai kesan daripada sampel kawalan (0%), jumlah kecil (0.1–1.0%) yang lazimnya optimum bagi pengurangan rekombinasi elektron-lubang (Marin Kovačić et al., 2014; Zhang et al., 2010), sehingga jumlah lebih tinggi (3.0%) untuk menguji kesan berlebihan rGO (Wang et al., 2011). Julat masa annealing (30–90 minit) pula dipilih kerana ia mewakili masa singkat, sederhana, dan lama bagi pembentukan fasa kristal TiO_2 (Chen & Mao, 2007). Manakala julat suhu (400–800 °C) dipilih kerana ia merangkumi keadaan optimum pembentukan anatase ($\approx 400\text{--}600$ °C) (Hanaor & Sorrell, 2011; Yu et al., 2005) sehingga julat tinggi (800 °C) di mana transformasi anatase ke rutil lazimnya berlaku (Hanaor & Sorrell, 2011).

Jadual 3.1 Pemetaan julat bagi setiap faktor yang dikaji bagi membentuk filem nipis TiO_2/rGO

Faktor	Parameter
Peratus Grafin Oksida terturun (%)	0 – 3%
Masa Penyepuhlindapan, t (minit)	30 – 90 minit
Suhu Penyepuhlindapan, T (°C)	300 - 800°C

a. Pencirian Struktur Dan Morfologi TiO_2/rGO

Analisis dan morfologi, termasuk saiz zarah, kawasan permukaan, dan pengagihan, memainkan peranan penting dalam meningkatkan pengfungsian campuran TiO_2/rGO . Pengoptimuman ini dapat membawa kepada peningkatan yang ketara dalam teknologi penerima. Oleh itu, kajian ini memberi tumpuan kepada kaedah dan strategi untuk meningkatkan ciri mekanikal dan morfologi komposit TiO_2/rGO , dengan tujuan untuk menghasilkan bahan yang lebih cekap. Dalam kajian ini, ujikaji bagi mengetahui nilai

tahap optimasi dilaksanakan bagi penentuan nilai paras minimum dan maksimum bagi faktor tersebut. Tiga faktor kawalan yang akan dilaksanakan ujikaji dan dicirikan oleh FT-IR, XRD dan FESEM bagi mengenalpasti kesan faktor-faktor yang dinyatakan dalam Jadual 3.1.

i. Kajian Kesan Kandungan Grafin Oksida Terturun

TiO₂ adalah bahan separa pengalir jenis-n yang terkenal dengan sifat fotopemangkin yang cemerlang disebabkan oleh julat jalurnya yang luas (~3.2 eV), yang biasanya menghadkan kealiran elektriknyanya dalam keadaan persekitaran (S. Huang et al. 2021). Walau bagaimanapun, GO atau rGO bersama logam oksida boleh mengubah sifat elektriknyanya dengan ketara, terutamanya dalam konteks penderiaan. Kuantiti grafin yang didopkan memberi impak yang besar kepada TiO₂ sebagai pemindaharuh. Kehadiran GO atau rGO boleh mempengaruhi kestabilan mekanikal TiO₂ dan pembentukan pasangan elektron-lubang apabila pencahayaan, meningkatkan pergerakan pembawa cas dan meningkatkan keupayaan bahan tersebut sebagai penderia (Amarnath & Gurunathan 2021; S. Liu & Guo 2012; Tamang et al. 2023). Oleh itu, pengoptimuman kepekatan GO atau rGO yang teliti adalah penting untuk mencapai keseimbangan antara peningkatan sifat elektrik dan keupayaan pengesanan DNA yang berkesan. Ujian penentuan paras terendah dan tertinggi bagi penentuan peratus rGO yang didopkan pada TiO₂ adalah berdasarkan Jadual 3.2.

Jadual 3.2 Pemetaan julat bagi setiap faktor bagi kajian penentuan kesan perubahan peratus grafin oksida

Masa penyepuhlindapan (t)	Suhu penyepuhlindapan (T)	Peratus rGO yang didopkan
60 minit	600 °C	0.5 %
		3.0 %

b. Kajian Kesan Suhu Penyepuhlindapan

Suhu penyepuhlindapan bagi TiO₂/rGO memberi kesan yang ketara terhadap sifat elektrik, mekanikal, dan morfologi lapisan pengesan, yang penting untuk prestasi penderiaan DNA. Suhu penyepuhlindapan mempengaruhi keseragam sebaran serta saiz nanozarah TiO₂ dan helai rGO yang memberi kesan kepada interaksi bahan pemindaharuh dengan biomolekul (Reyes-Coronado et al. 2008; Sengupta et al. 2018;

Timoumi et al. 2020). Oleh itu, pengoptimuman suhu penyepuhlindapan adalah penting untuk mengekalkan keseimbangan antara peningkatan sifat elektrik, kestabilan mekanikal, dan morfologi yang sesuai untuk pengesanan DNA yang berkesan. Ujian penentuan paras minimum dan maksimum bagi penentuan masa penyepuhlindapan adalah berdasarkan Jadual 3.3.

Jadual 3.3 Pemetaan julat bagi setiap faktor yang kajian penentuan kesan masa penyepuhlindapan filem nipis TiO₂/rGO

Peratus rGO yang didopkan	Suhu penyepuhlindapan, T	Masa penyepuhlindapan, t
3%	600 °C	60 minit
		90 minit

c. Kajian Kesan Masa Penyepuhlindapan

Masa penyepuhlindapan bagi komposit TiO₂/rGO memainkan peranan penting dalam menentukan sifat elektrik, mekanikal, dan morfologi lapisan pengesan, yang secara langsung memberi kesan kepada prestasi penderiaan bio. Semasa proses penyepuhlindapan, nanozarah TiO₂ dan rGO mengalami perubahan struktur yang mempengaruhi kadar kealiranelektrik dan interaksi permukaan penderia dengan biomolekul. Tahap kehabluran, pergumpalan, saiz zarah dan kumpulan berfungsi pada bahan pemindaruh memberi impak yang sangat besar pada aktiviti penderian (Solanki et al. 2011). Oleh itu, pengoptimuman masa penyepuhlindapan adalah penting untuk mencapai keseimbangan antara peningkatan kealiran elektrik, sifat mekanikal yang optimum, dan morfologi yang berkesan untuk pengesanan DNA. Ujian penentuan paras minimum dan maksimum bagi penentuan suhu penyepuhlindapan bagi kehabluran dan proses penurunan grafin oksida adalah berdasarkan Jadual 3.4.

Jadual 3.4 Pemetaan julat bagi setiap faktor bagi kajian kesan suhu penyepuhlindapan filem nipis TiO₂/rGO

Peratus rGO yang didopkan	Masa penyepuhlindapan, t	Suhu penyepuhlindapan, T
3%	60 minit	600 °C
		800 °C

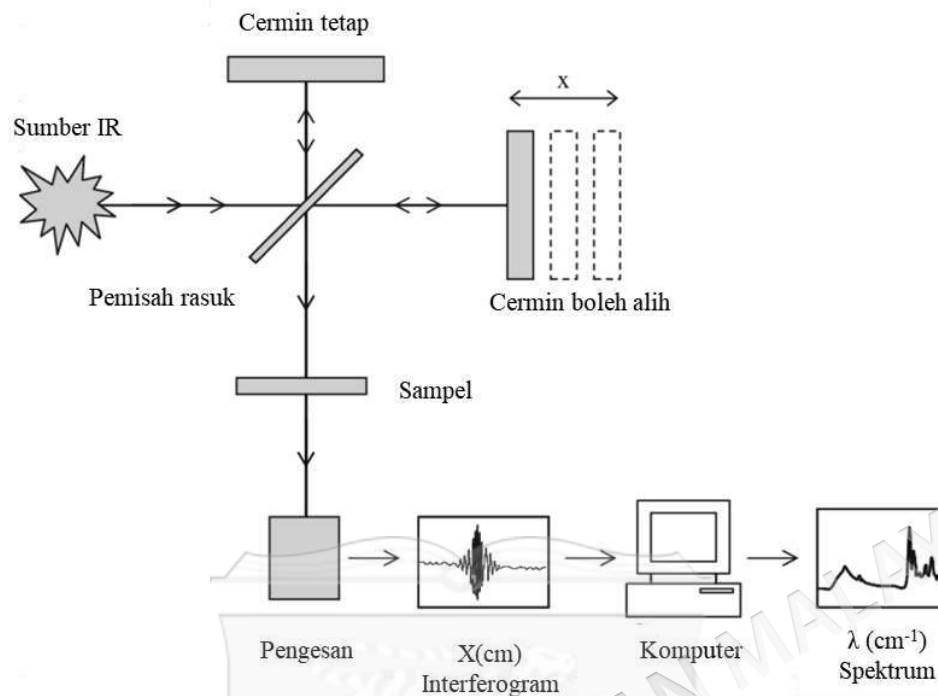
3.2.4 Pencirian Struktur dan Morfologi TiO₂/rGO

Analisis menggunakan FTIR, XRD, dan FESEM telah dijalankan untuk mengkaji transformasi morfologi, struktur nanopartikel, serta ikatan kimia bagi

campuran TiO_2/rGO pada parameter yang berbeza. Proses pendopan memainkan peranan penting dalam meningkatkan aktiviti fotopemangkin melalui pengubahsuaian kimia permukaan, struktur kristal, dan struktur elektronik. Sampel TiO_2/rGO yang dicampurkan telah dinyepulindap pada suhu berbeza bagi menilai kesannya terhadap struktur hablur dan morfologi.

a. Analisis Spektroskopi Transformasi Fourier Inframerah (FTIR)

Spektroskopi inframerah adalah kajian tentang interaksi antara tenaga elektromagnetik inframerah dan bahan. Teknik spektroskopi inframerah mengukur getaran molekul, membolehkan pengukuran kualitatif dan kuantitatif sampel (Mukhamatdinov 2023). Dalam kajian ini, FT-IR jenis *Perkin Elmer Spectrum 400 FT-IR/NIR with Imaging System* digunakan untuk mengenal pasti kumpulan fungsi pada permukaan bahan, dengan parameter utama seperti julat pengukuran $4000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$, resolusi 4 cm^{-1} , dan bilangan imbasan 32–64 untuk memastikan nisbah isyarat kepada hingar yang baik. Seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 3.4, mekanisme FT-IR melibatkan interaksi cahaya inframerah dengan sampel, menyebabkan getaran molekul; sampel disinari dengan cahaya inframerah, dan frekuensi tertentu cahaya diserap bergantung pada mod getaran ikatan kimianya. Penyerapan ini menghasilkan interferogram kompleks yang kemudiannya diproses melalui Transformasi Fourier untuk menghasilkan spektrum dengan puncak penyerapan tertentu. Spektrum FT-IR yang diperoleh memberikan maklumat terperinci mengenai struktur kimia, kumpulan fungsional, dan pengikatan dalam sampel, sekali gus membolehkan pengenalan serta analisis (Chae et al. 2021). Analisis data FTIR merujuk pada pengenalanpastian dan perbandingan spektrum serapan inframerah dengan pangkalan data rujukan atau literatur, khususnya *Sigma-Aldrich Library of FT-IR Spectra* (The Aldrich Collection 2007), untuk menentukan kumpulan fungsi, ikatan kimia, dan struktur molekul dalam sampel.



Rajah 3.4 Ilustrasi skematik mekanisme FT-IR (Ojeda & Dittrich 2012)

Pencirian struktur bagi komposit TiO_2/rGO dalam kajian ini dijalankan menggunakan teknik Fourier Transform Infrared (FTIR) bagi mengenal pasti kumpulan fungsi serta interaksi kimia antara TiO_2 dan grafin oksida terturun (rGO). Berdasarkan kajian literatur terdahulu, spektrum FTIR bagi TiO_2 tulen lazimnya menunjukkan jalur serapan pada julat $400\text{--}800\text{ cm}^{-1}$, yang dikaitkan dengan getaran regangan ikatan Ti-O-Ti , menandakan pembentukan rangka kristal titanium dioksida. Selain itu, jalur serapan lebar pada julat $3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ sering diperhatikan dan dikaitkan dengan getaran regangan kumpulan hidroksil ($-\text{OH}$) daripada molekul air terjerap pada permukaan TiO_2 (Zhang et al., 2010; Williams et al., 2008).

Bagi grafin oksida (GO), spektrum FTIR biasanya mempamerkan kehadiran kumpulan fungsi beroksigen seperti puncak regangan hidroksil ($-\text{OH}$) sekitar 3400 cm^{-1} , puncak karbonil (C=O) pada sekitar 1720 cm^{-1} , serta puncak regangan C-O dan C-O-C pada julat $1050\text{--}1220\text{ cm}^{-1}$. Apabila GO mengalami proses pengurangan kepada rGO, keamatan puncak berkaitan kumpulan oksigen ini dilaporkan berkurang dengan ketara atau hampir hilang, manakala puncak regangan rangka C=C aromatik pada julat $1580\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$ menjadi lebih dominan, menandakan pemulihan sebahagian struktur grafitik graphene (Dreyer et al., 2010; Williams et al., 2008).

Berdasarkan ciri-ciri ini, spektrum FTIR bagi komposit TiO_2/rGO yang akan dihasilkan dalam kajian ini dijangka mempamerkan gabungan ciri-ciri TiO_2 dan rGO , dengan pengekal puncak Ti-O-Ti pada julat $400\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ serta kehadiran puncak C=C sekitar $1580\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$. Di samping itu, pengurangan keamatan puncak berkaitan kumpulan oksigen dijangka berlaku, mencadangkan pengurangan GO semasa pembentukan komposit serta interaksi antara TiO_2 dan rGO , seperti yang telah dilaporkan dalam kajian komposit $\text{TiO}_2/\text{grafin}$ terdahulu (Zhang et al., 2010; Liu et al., 2010).

Perubahan dalam spektrum FTIR juga dijangka dipengaruhi oleh parameter sintesis. Peningkatan peratus kandungan rGO dijangka meningkatkan keamatan relatif puncak C=C , manakala peningkatan suhu dan masa penyepuhlandapan dijangka menggalakkan pengurangan kumpulan oksigen, yang dicerminkan melalui pengurangan keamatan puncak C=O dan C-O serta penonjolan ciri grafitik rGO . Trend ini adalah selari dengan pemerhatian yang dilaporkan dalam kajian terdahulu berkaitan komposit $\text{TiO}_2/\text{grafin}$ dan TiO_2/rGO (Williams et al., 2008; Liu et al., 2010).

b. Analisis Pembelauan Sinar-X (XRD)

X-ray Diffraction (XRD) adalah teknik yang digunakan untuk mengkaji struktur hablur bahan pada tahap atom atau molekul (Huang et al., 2022; Kiani, 2023). Dalam kajian ini, analisis dilakukan menggunakan X-ray Diffractometer Rigaku MiniFlex II dengan sumber sinar-X $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5418\text{ \AA}$), beroperasi pada 40 kV dan 30 mA , julat imbasan $2\theta = 10^\circ\text{--}80^\circ$, kadar imbasan $2^\circ/\text{min}$, dan saiz langkah 0.02° . Teknik ini memainkan peranan penting dalam mencirikan sifat struktur TiO_2 dan grafin oksida terturun (rGO) untuk mengenal pasti fasa hablur TiO_2 , sama ada anatase, rutil, atau brookite. Selain itu, XRD juga digunakan untuk mengesahkan bentuk hablur graphene selepas proses penyepuhlandapan.

Seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 3.5, prinsip XRD berdasarkan fenomena pembelauan sinar-X apabila ia berinteraksi dengan susunan atom berkala dalam bahan hablur. Susunan atom ini menghasilkan gangguan membina pada sudut tertentu, lalu

membentuk pola pemercahan yang unik bagi setiap bahan. Prinsip ini digambarkan melalui undang-undang Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

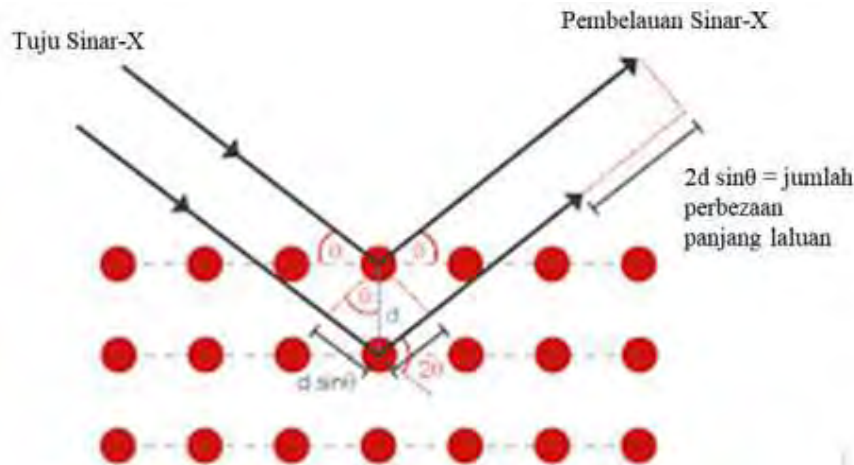
di mana n ialah pesanan pemercahan, λ ialah panjang gelombang sinar-X, d ialah jarak antara lapisan atom dalam hablur, dan θ ialah separuh sudut pencar 2θ . Berdasarkan persamaan ini, jarak *d-spacing* sesuatu bahan boleh ditentukan daripada kedudukan puncak pemercahan.

Selain pengenalpastian fasa dan struktur hablur, XRD juga membolehkan penentuan saiz hablur purata dengan menggunakan persamaan *Scherrer*:

$$D_p = (0.94 \times \lambda) / (\beta \times \cos \theta) \quad (3.2)$$

Di mana, D_p = Saiz Purata Hablur, β = Pelebaran garisan dalam radian, θ = Sudut Bragg, λ = Panjang gelombang Sinar-X.

XRD adalah teknik yang digunakan untuk mengkaji struktur bahan pada tahap atom atau molekul (Q. Huang et al. 2022; Kiani 2023). di mana D_p ialah saiz purata hablur, β ialah pelebaran garisan (dalam radian), θ ialah sudut Bragg, dan λ ialah panjang gelombang sinar-X. Dengan ini, XRD bukan sahaja memberikan maklumat mengenai fasa dan struktur hablur, tetapi juga parameter mikrostruktur bahan seperti saiz hablur, yang penting untuk memahami sifat fizikal dan fungsinya (“Springer Handbook of Advanced Catalyst Characterization” 2022):



Rajah 3.5 Ilustrasi mekanisme undang-undang Bragg (Singh et al. 2014)

Analisis XRD digunakan dalam kajian ini bagi mengenal pasti fasa hablur, darjah penghabluran serta perubahan struktur hablur bahan TiO_2 , GO, rGO dan komposit TiO_2/rGO . Berdasarkan kajian terdahulu, TiO_2 tulen lazimnya menunjukkan puncak pembelauan yang jelas pada sudut 2θ sekitar 25.3° , 37.8° , 48.0° , 54.0° dan 62.7° , yang masing-masing sepadan dengan satah kristal (101), (004), (200), (105) dan (204) bagi fasa anatase, menandakan sifat kristal yang baik bagi TiO_2 (Zhang et al., 2010; Liu et al., 2010).

Bagi GO, corak XRD biasanya mempamerkan satu puncak ciri yang kuat pada sekitar $2\theta \approx 10\text{--}11^\circ$, yang dikaitkan dengan peningkatan jarak antara lapisan graphene akibat kehadiran kumpulan fungsi beroksigen. Apabila GO mengalami proses pengurangan kepada rGO, puncak ini dilaporkan hilang atau beralih ke sudut yang lebih tinggi, iaitu sekitar $2\theta \approx 24\text{--}26^\circ$, menandakan pengurangan kumpulan oksigen serta pemulihan separa struktur grafitik grafen (Dreyer et al., 2010; Williams et al., 2008).

Berdasarkan ciri-ciri ini, corak XRD bagi komposit TiO_2/rGO yang akan dihasilkan dalam kajian ini dijangka mempamerkan puncak dominan TiO_2 fasa anatase, manakala puncak berkaitan rGO dijangka sukar dikesan atau bertindih dengan puncak TiO_2 pada sekitar 25° , seperti yang telah dilaporkan dalam kajian komposit $\text{TiO}_2/\text{grafin}$ terdahulu. Ketiadaan atau keamatan rendah puncak rGO dijangka berpunca daripada kandungan rGO yang rendah serta penyebaran helaian rGO yang baik dalam matriks TiO_2 (Zhang et al., 2010; Liu et al., 2010).

Perubahan dalam corak XRD juga dijangka dipengaruhi oleh parameter sintesis yang dikaji. Peningkatan peratus kandungan rGO dalam TiO_2 dijangka menyebabkan sedikit pengurangan keamatan puncak TiO_2 akibat kesan penyalutan atau gangguan pertumbuhan kristal TiO_2 oleh helaian rGO. Sementara itu, peningkatan suhu penyepuhlindapan dijangka meningkatkan keamatan dan ketajaman puncak TiO_2 , menandakan peningkatan darjah penghabluran. Walau bagaimanapun, suhu penyepuhlindapan yang terlalu tinggi berpotensi menyebabkan pengagregatan zarah TiO_2 serta degradasi struktur rGO. Dari segi masa penyepuhlindapan, peningkatan tempoh rawatan haba dijangka memberi kesan yang serupa dengan suhu, iaitu meningkatkan penghabluran TiO_2 , namun masa yang berlebihan boleh menyebabkan pertumbuhan saiz hablur yang tidak diinginkan serta pengurangan luas permukaan aktif bahan.

Secara keseluruhan, analisis XRD dalam kajian ini dijangka dapat mengesahkan pembentukan komposit TiO_2/rGO serta menjelaskan kesan parameter sintesis terhadap struktur kristal bahan, selari dengan pemerhatian yang telah dilaporkan dalam kajian terdahulu berkaitan komposit $\text{TiO}_2/\text{grafin}$.

c. Analisis Mikroskop Elektron Imbasan Pancaran Medan (FE-SEM)

Analisis morfologi dan komposisi bahan dilakukan menggunakan *Field Emission Scanning Electron Microscope* (FESEM, Zeiss Supra 55VP, 2008). Analisis dijalankan pada voltan pecutan 2.0 kV dengan arus pancaran 10 μA , menggunakan mod vakum berubah (tekanan pelbagai) bagi mengurangkan pengecasan pada sampel bukan konduktif. Filem komposit TiO_2/rGO dianalisis untuk mendapatkan imej tiga dimensi permukaan pada resolusi tinggi (hingga beberapa nanometer), membolehkan pemerhatian terhadap saiz zarah, bentuk, serta taburan komponen.

Seperti yang diilustrasikan dalam rajah 3.6, Mekanisme operasi FESEM bermula dengan *field emission gun* (FEG) yang menghasilkan pancaran elektron berketumpatan tinggi melalui fenomena emisi medan. Pancaran ini dipercepatkan oleh voltan pecutan dan difokuskan ke permukaan sampel menggunakan sistem kanta elektromagnetik. Interaksi elektron dengan atom pada permukaan menghasilkan

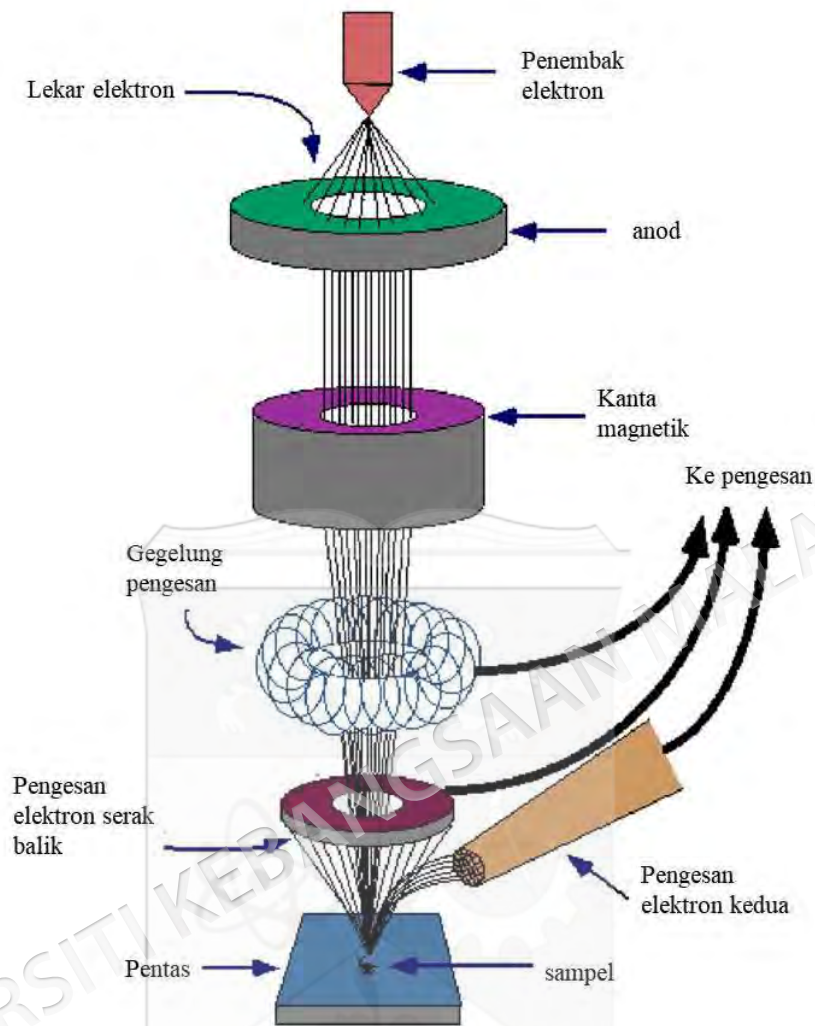
pelbagai isyarat termasuk elektron pendua (SE) yang membawa maklumat topografi, elektron bertaburan belakang (BSE) yang berkaitan dengan perbezaan nombor atom, dan X-ray ciri yang digunakan untuk analisis unsur.

Selain imej permukaan, analisis komposisi unsur dijalankan dengan gabungan *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* (EDS) yang terintegrasi dalam FESEM, bagi mengenal pasti serakan dan susunan elemen pada permukaan sampel. Rajah 3.6 menunjukkan lukisan skematik peralatan FESEM, di mana pancaran elektron yang dihasilkan daripada medan emisi (*field emission gun*) difokuskan melalui sistem kanta elektromagnetik ke atas permukaan sampel.

Pengesan mengesan isyarat pantulan elektron dalam dua ragam utama:

1. *InLens* SE (Pengesan Dalam-Kanta Elektron Sekunder): menghasilkan imej topografi dengan kontras tinggi seolah-olah dalam bentuk tiga dimensi, sesuai untuk mengamati tekstur permukaan.
2. Pengesan Duo (Elektron Sekunder + Terserak Belakang): menghasilkan imej dua dimensi dengan maklumat tambahan mengenai perbezaan komposisi bahan.

Kombinasi kedua-dua ragam pengimejan ini memberikan gambaran menyeluruh tentang struktur permukaan, saiz butiran, dan komposisi unsur pada filem TiO₂/rGO.



Rajah 3.6 ilustrasi mekanisme FE-SEM (Billah 2017)

encirian struktur dan morfologi bahan TiO_2 , GO, rGO serta komposit TiO_2/rGO dalam kajian ini dijalankan menggunakan mikroskopi imbasan elektron pancaran medan (Field Emission Scanning Electron Microscopy, FESEM). Berdasarkan laporan kajian terdahulu, morfologi TiO_2 lazimnya dicirikan oleh zarah bersaiz nano berbentuk sfera atau hampir sfera dengan kecenderungan untuk beragregat akibat tenaga permukaan yang tinggi (Zhang et al., 2010).

Imej FESEM bagi GO kebiasaannya menunjukkan struktur berbentuk helaian nipis, berlapis dan berkerut. Selepas proses pengurangan, morfologi rGO dilaporkan menjadi lebih tidak teratur dengan peningkatan tahap kedutan dan penggumpalan, disebabkan oleh pengurangan kumpulan oksigen serta pemulihan interaksi π - π antara helaian graphene (Dreyer et al., 2010; Williams et al., 2008).

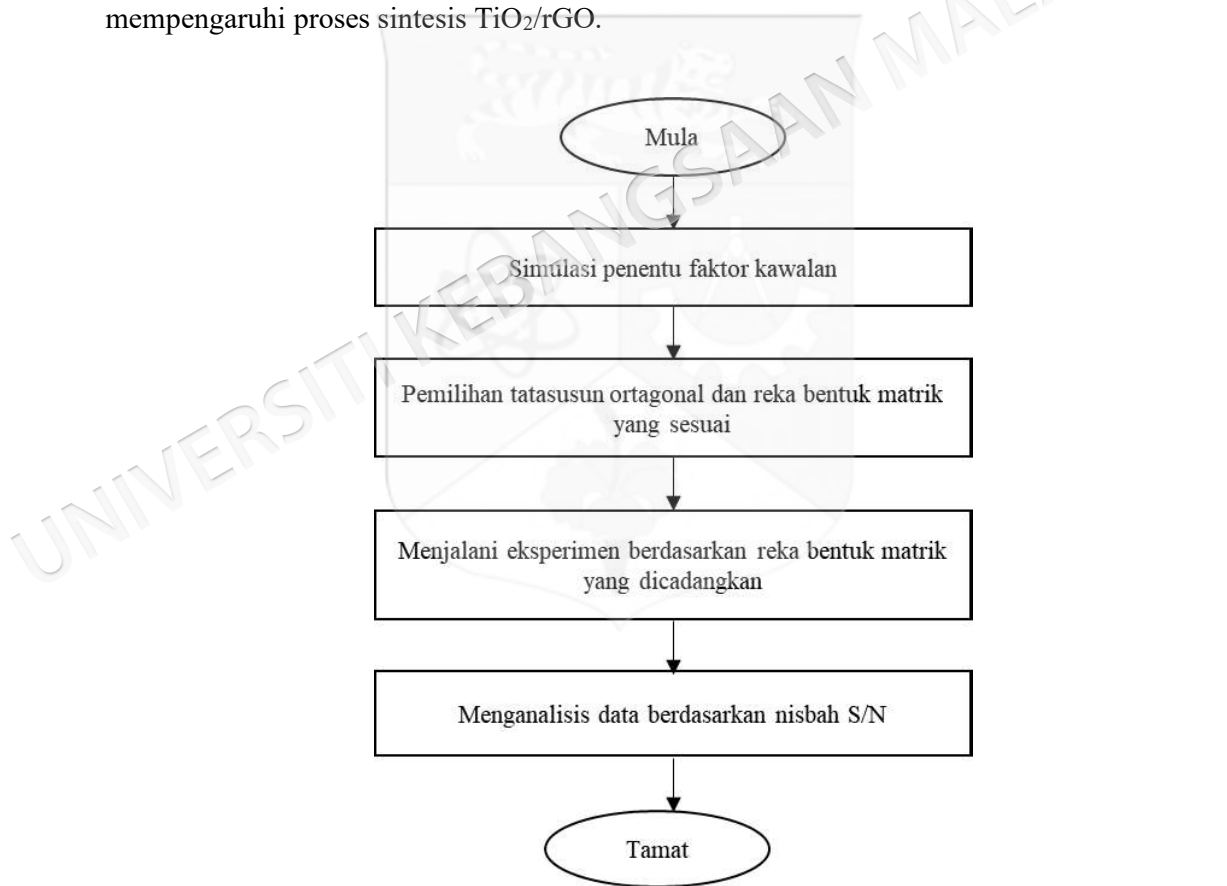
Berdasarkan ciri-ciri tersebut, morfologi komposit TiO_2/rGO yang akan dihasilkan dalam kajian ini dijangka mempamerkan zarah TiO_2 yang teragih dan tertambat pada permukaan helaian rGO. Struktur ini dijangka menyerupai morfologi komposit $\text{TiO}_2/\text{grafin}$ yang telah dilaporkan dalam kajian terdahulu, di mana helaian graphene bertindak sebagai matriks sokongan yang menghalang pengagregatan zarah TiO_2 dan meningkatkan penyebaran zarah secara lebih seragam (Zhang et al., 2010; Liu et al., 2010).

Dari segi kesan parameter sintesis, peningkatan peratus kandungan rGO dalam TiO_2 dijangka meningkatkan tahap penyebaran zarah TiO_2 pada permukaan rGO. Walau bagaimanapun, kandungan rGO yang terlalu tinggi berpotensi menyebabkan penggumpalan helaian rGO dan seterusnya mengurangkan keseragaman taburan zarah TiO_2 . Bagi suhu penyepuhlindapan, peningkatan suhu dijangka menggalakkan pertumbuhan saiz zarah TiO_2 serta meningkatkan kelekatan antara TiO_2 dan rGO, namun suhu yang terlalu tinggi boleh menyebabkan pengagregatan zarah TiO_2 dan degradasi struktur rGO. Sementara itu, peningkatan masa penyepuhlindapan dijangka memberikan kesan yang sama dengan suhu, iaitu meningkatkan kejelasan morfologi dan kestabilan struktur komposit, namun tempoh yang berlebihan boleh menyebabkan pertumbuhan zarah yang berlebihan serta kehilangan struktur helaian rGO.

Secara keseluruhan, analisis FESEM dalam kajian ini dijangka dapat memberikan maklumat penting mengenai hubungan antara parameter sintesis dengan morfologi komposit TiO_2/rGO , serta menyokong peranan rGO sebagai sokongan berkesan bagi meningkatkan penyebaran dan kestabilan zarah TiO_2 , selari dengan dapatan kajian terdahulu berkaitan komposit $\text{TiO}_2/\text{grafin}$.

3.2.5 Pencirian Ciri Elektrik TiO₂/rGO Menggunakan Kaedah Taguchi

Dalam kajian ini, kaedah Taguchi digunakan dalam proses pengoptimuman parameter bagi peratus rGO, masa penyepuhlindapan dan suhu penyepuhlindapan bagi sintesis TiO₂/rGO bagi aplikasi pengesana DNA. Aplikasi kaedah Taguchi dalam kajian ini mampu menentukan pembolehubah yang ideal dan mendapatkan parameter terbaik menggunakan bilangan eksperimen yang minimum (G. Gao et al. 2022) Reka bentuk tatasusun ortogonal Taguchi (OA) bagaimanapun memberikan cara yang lebih mudah untuk merangka gabungan parameter eksperimen berbanding dengan kaedah faktorial dan mengurangkan bilangan percubaan eksperimen, seterusnya mengurangkan kos dan masa eksperimen (Neubauer 2008; Shi et al. 2020). Rajah 3.7 menunjukkan metodologi aplikasi Taguchi bagi pengoptimuman parameter bagi beberapa faktor yang mempengaruhi proses sintesis TiO₂/rGO.



Rajah 3.7 Carta alir kaedah aplikasi Taguchi

Untuk mengenalpasti paramater yang sesuai bagi setiap faktor dalam menghasilkan biosensor yang cekap dan peka dalam pengesanan DNA, menggunakan kaedah peringkat campuran Taguchi dalam perisian Minitab-16 (Versi 16.1.1), tatasusunan ortogon L_{18} seperti dinyatakan dalam jadual , berdasarkan tiga faktor, dan tiga dan enam peringkat. Aplikasi Taguchi untuk pengecilan peranti memberikan pandangan keseluruhan tentang hubungan hubungan antara setiap faktor penting. Reka bentuk eksperimen (JAS) dan Taguchi, kaedah dicadangkan untuk memberi parameter yang ideal dalam sintesis TiO_2/rGO untuk meningkatkan prestasi peranti penderia bio.

Jadual 3.5 Pemetaan tatasusunan ortogon L_{18} bagi sintesis TiO_2/rGO

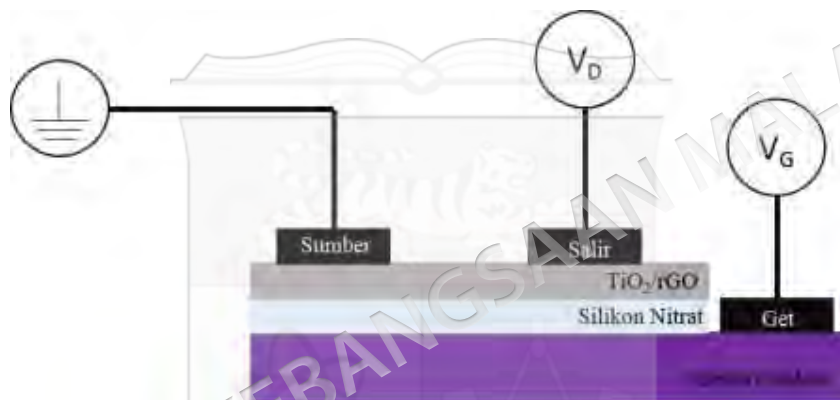
Sampel	Peratus rGO (%)	Masa penyepuhlindapan, t (minit)	Suhu penyepuhlindapan, T ($^{\circ}\text{C}$)
1	0	30	400
2	0	60	600
3	0	90	800
4	0.1	30	400
5	0.1	60	600
6	0.1	90	800
7	0.3	30	600
8	0.3	60	800
9	0.3	90	400
10	0.5	30	800
11	0.5	60	400
12	0.5	90	600
13	1.0	30	600
14	1.0	60	800
15	1.0	90	400
16	3.0	30	800
17	3.0	60	400
18	3.0	90	600

3.2.6 Pencirian Elektrik TiO_2/rGO

Pengukuran arus-terus (DC) menggunakan *Keithly Instrument Model 4200 Semiconductor Characterization System* (SCS). Rajah 3.8 menunjukkan lukisan skematik sistem pengukuran arus-voltan berasaskan TiO_2/rGO menggunakan instrumen SMU disambungkan kepada elektrod punca (S), saluran (D) dan get (G) untuk mengukur kedua-dua sumber dan voltan peranti. Setiap instrumen SMU mempunyai kepekaan dan menghalang kerosakan pada peranti dengan menghadkan aliran arus melalui peranti

semasa pengukuran elektrik dijalankan. SMU 1 disambungkan pada elektrod get dan SMU 2 disambungkan pada elektrod salir dan sumber. Pencirian ini akan dilakukan terhadap sampel di subbab 3.2.5 dan 3.3.2 bagi pengoptimuman salur TiO_2/rGO -FET.

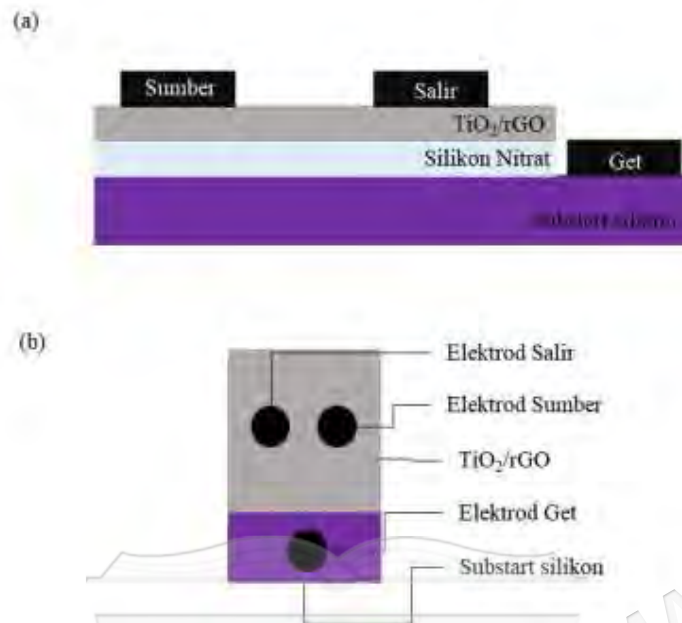
Dalam Kajian ini, mod aliran arus terus (DC) digunakan dalam pengukuran I-V dengan voltan D (V_D) pada julat dari 0 V sehingga 3 V, manakala voltan G (V_G) pada 200 mV. Elektrod D juga dibumikan ($V_D = 0\text{V}$) bagi menghasilkan satu litar yang lengkap. Rajah 3.8 menunjukkan skematik sistem pengukuran arus-voltan (I-V) bagi FET berasaskan TiO_2/rGO .



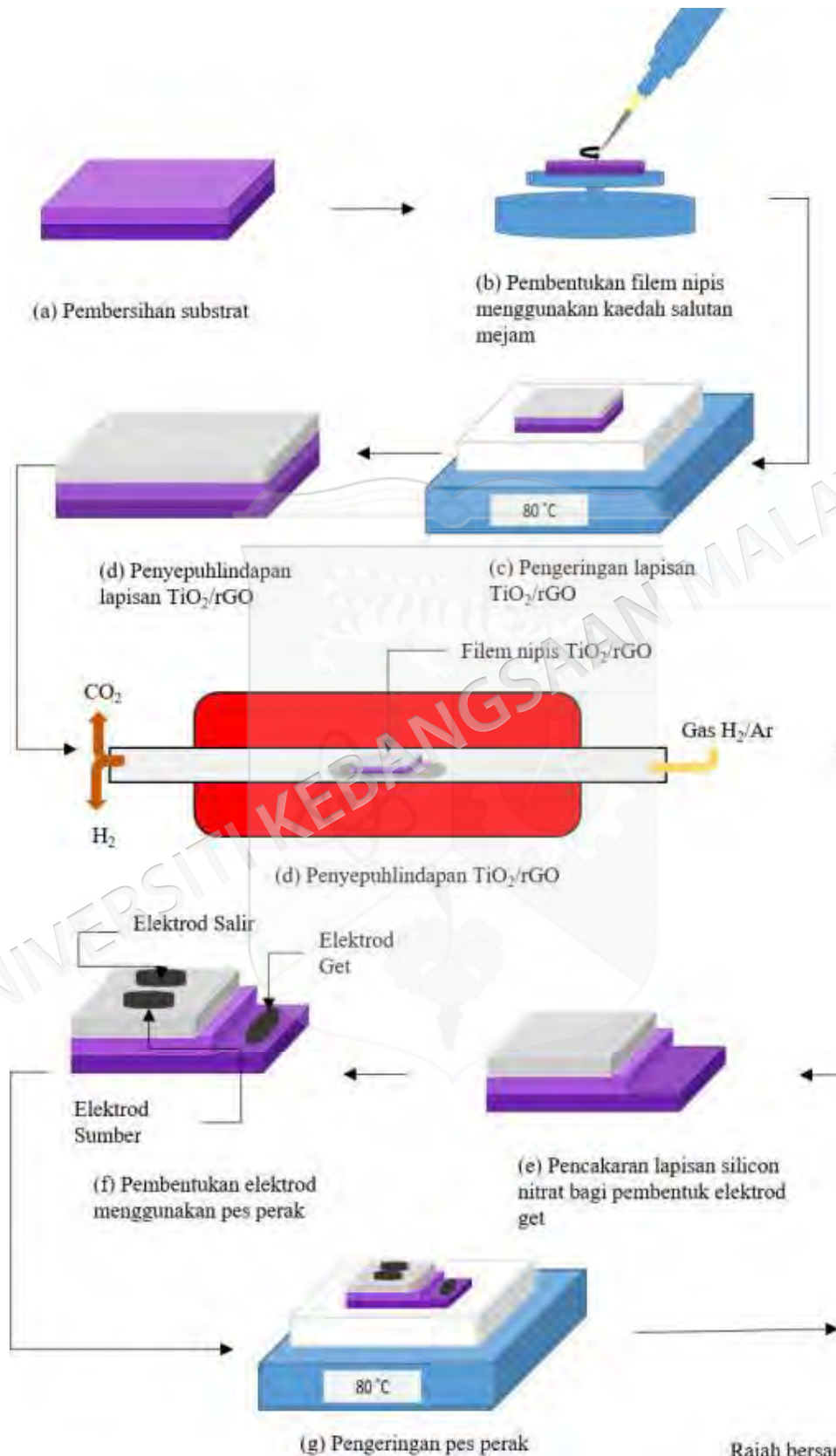
Rajah 3.8 Lukisan skematik sistem pengukuran arus-voltan berasaskan TiO_2/rGO

3.3 FABRIKASI PERANTI TiO_2/rGO FET

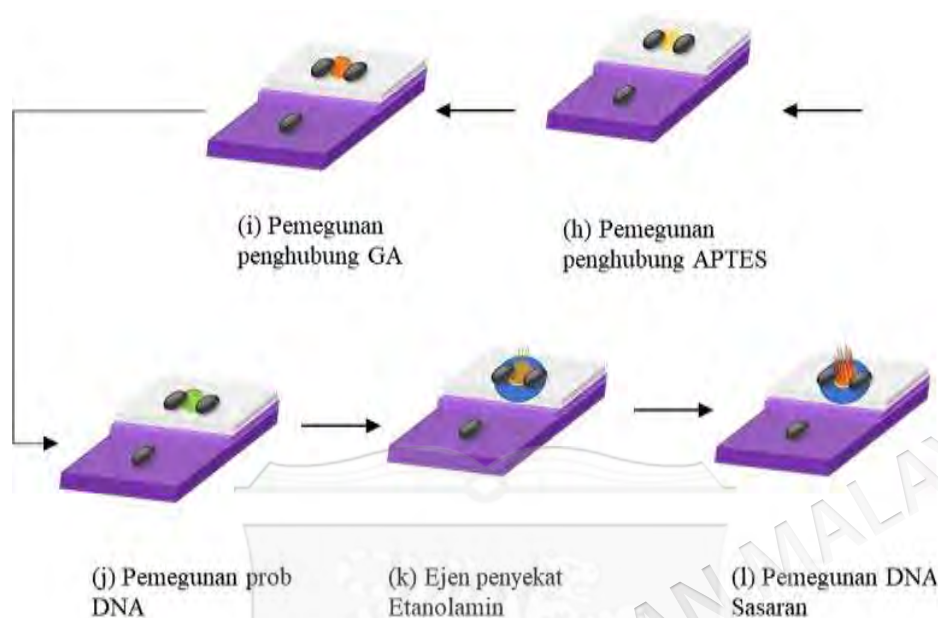
Fabrikasi transistor kesan medan (FET) terdiri daripada dua langkah utama iaitu proses pembentukan lapisan salur dan pembentukan elektrod. Rajah 3.10, dibawah memberi gambaran keseluruhan langkah fabrikasi yang merangkumi proses pembersihan substrat, pembentukan filem nipis TiO_2/rGO dan pembentukan elektrod untuk menghasilkan satu unit peranti penderia bio seperti yang digambarkan dalam Rajah 3.9



Rajah 3.9 Gambaran peranti TiO_2/rGO -FET dari (a) pandangan tepi (b) pandangan atas



Rajah bersambung
mukasurat sebelah..



Rajah 3.10 Gambaran proses keseluruhan fabrikasi $\text{TiO}_2/\text{rGO-FET}$

3.3.1 Pembentukan Elektrod

Pembentukan tiga elektrod yang akan membentuk struktur FET iaitu elektrod sumber (S) dan salir (D) dan elektrod get (G) dihasilkan menggunakan pes perak (Ag). Pembentukan elektrod sumber dan salir berlaku pada permukaan TiO_2/rGO yang telah menjalani proses penyepuhlandapan menggunakan tiub relau. Elektrod sumber dan salir dibentuk dengan jarak $200\ \mu\text{m}$ seperti dalam rajah. Kemudian, bagi pembentukan elektrod get, sebahagian kawasan substrat, lapisan silikon nitrat dihakiskan untuk untuk membentuk get belakang seperti yang ditunjukkan dalam rajah 3.10(e). Oleh itu, pes perak dapat terbentuk secara terus diatas lapisan silikon (Si) seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 3.10 (f). Kemudian, peranti FET dipanaskan di atas plat pemanas pada suhu 75°C selama 3 jam bagi memastikan pes perak kering. Akhir sekali, peranti disejukkan di suhu ruang selama 30 minit.

3.3.2 Pemfungsian dan Pemegunan Permukaan TiO₂/rGO

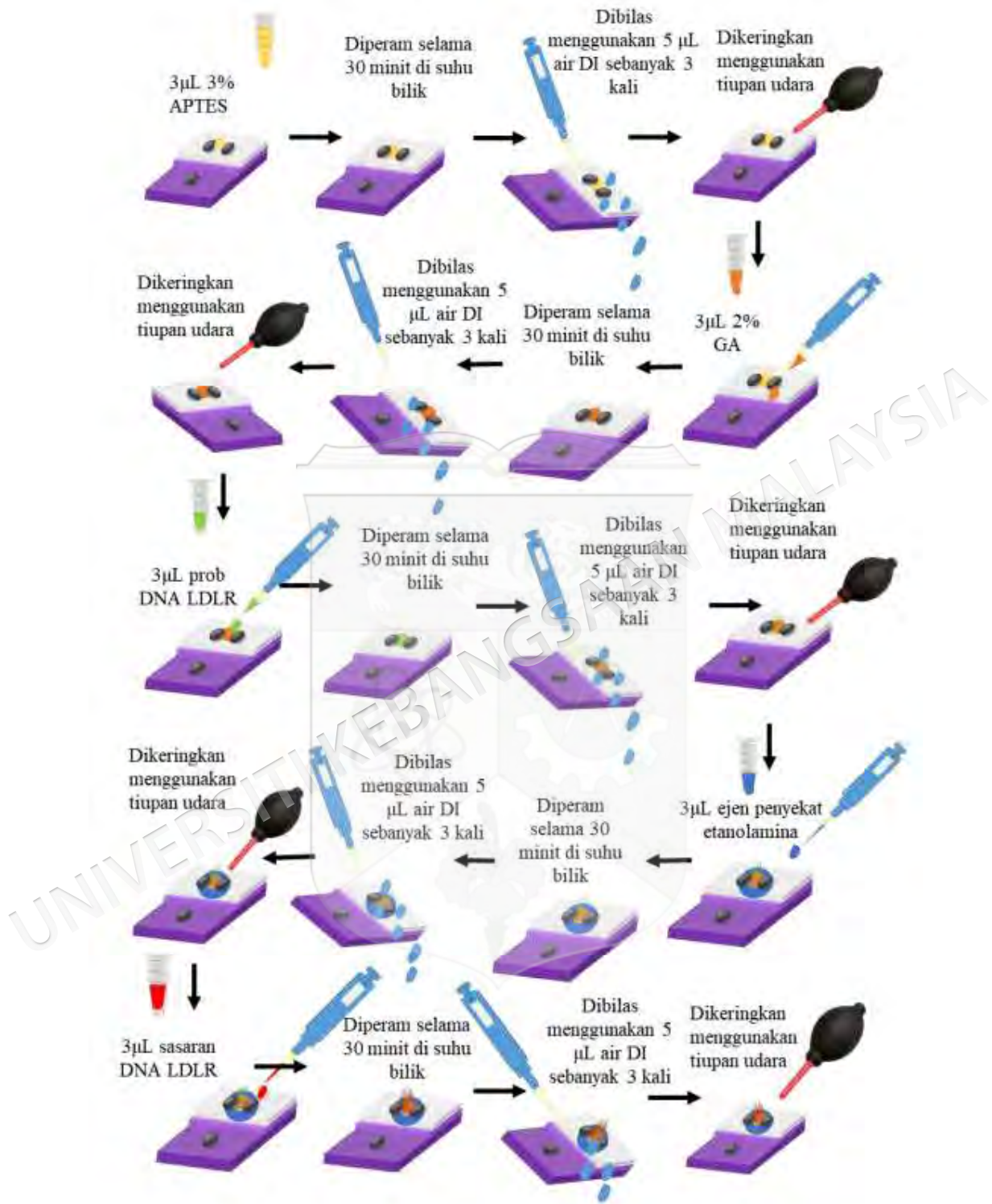
Bahagian ini menerangkan mengenai proses pemfungsian dilakukan pada peranti grafen FET optimum bagi membolehkan interaksi dan isyarat dari sampel bio dan TiO₂/rGO berlaku menggunakan pendekatan kovalen dan bukan kovalen. Selepas pemfungsian dilakukan, analisis komposisi kimia pada permukaan grafen dikaji. Analisis arus elektrik, I_D pada setiap fasa pemfungsian juga dikaji bagi mengetahui kesan pemfungsian pada arus I_D peranti FET.

a. Pemfungsian Permukaan TiO₂/rGO

Pembangunan penderia bio memerlukan beberapa langkah pemfungsian permukaan dan rawatan untuk membolehkan pengesanan khusus bagi DNA sasaran. Dalam penyelidikan ini, langkah-langkah pengubahsuaian permukaan adalah berdasarkan langkah-langkah yang ditunjukkan dalam Rajah 3.12 Mekanisma kimia bagi setiap reaksi diilustrasikan pada Rajah 3.13 bagi pemahaman perhubungan ikatan kimia bagi pemfungsian penghubung APTES dan GA pada permukaan TiO₂/rGO. Pemfungsian permukaan penderia bio dengan pembentukan ikatan kovalen antara reseptor bio dan permukaan FET dapat meningkatkan kepekaan dan kekhususan peranti. Dalam kajian ini, 3% 3-trietoksisililpropilamina (APTES) dan 2% Glutaraldehida (GA) digunakan bagi pemfungsian permukaan TiO₂/rGO. Etanol digunakan sebagai pelarut bagi kedua-dua bahan penghubung dan pengiraan pencairan bagi kedua-dua pemfungsian dilakukan mengikut formula:

$$M_1 V_1 = M_2 V_2 \quad (3.3)$$

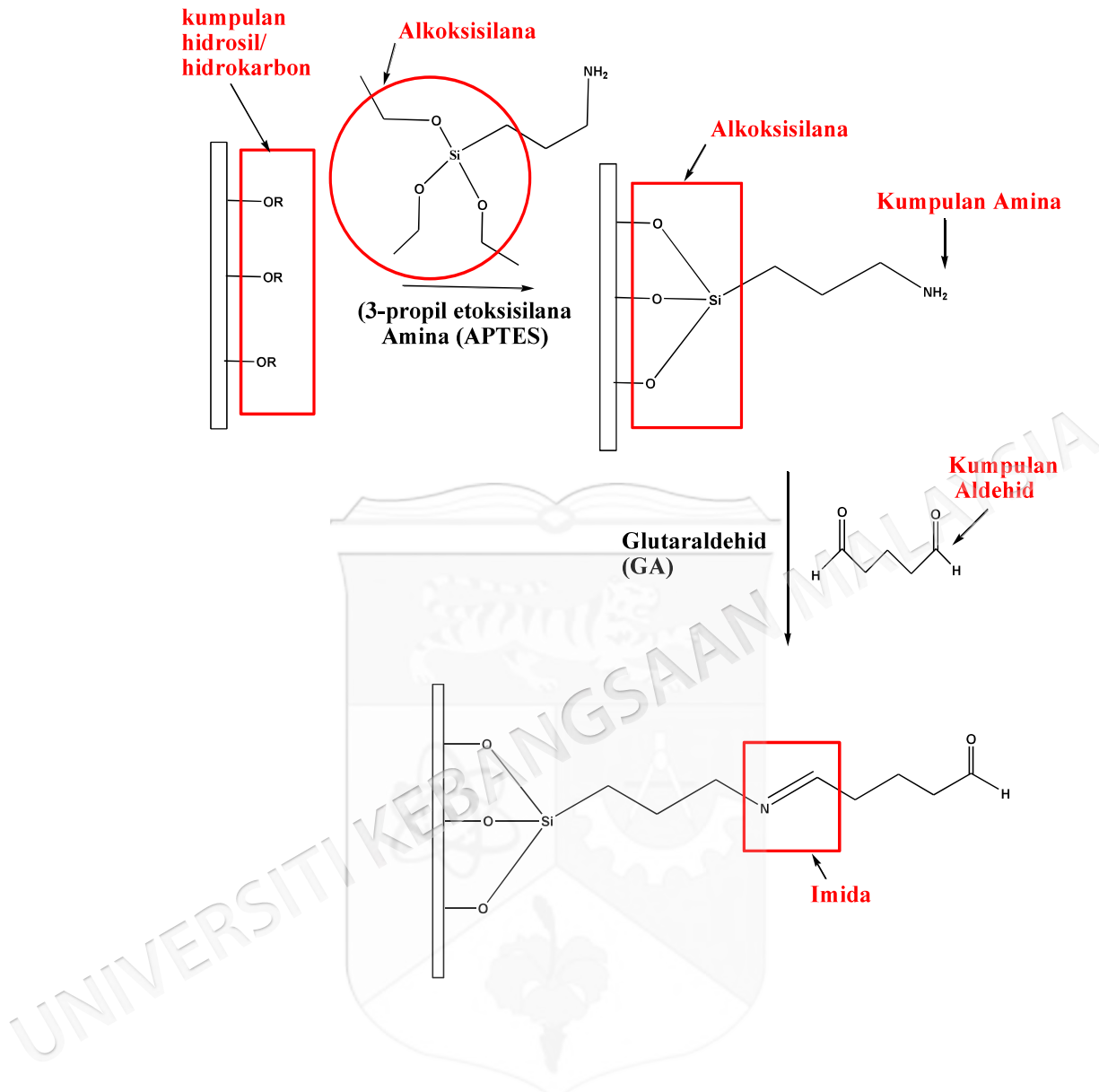
Dimana, M_1 =Kepekatan awal, V_1 = Isipadu awal, M_2 =Kepekatan akhir, dan V_2 =Isipadu akhir.



Rajah 3.11 Gambaran langkah keseluruhan proses pemfungsian dan pemegunan permukaan TiO_2/rGO

Seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 3.11, langkah pertama pemfungsian permukaan TiO_2/rGO dimulakan dengan penitisan $3\ \mu\text{L}$ 3% 3-trietoksisililpropilamina (APTES). Seperti digambarkan dalam Rajah 3.12, proses silanisasi melibatkan pemfungsian menggunakan 3-trietoksisililpropilamina (APTES) melibatkan interaksi antara kumpulan Alkosisilana pada APTES dan kumpulan hidrokarbon atau hidrosil pada permukaan TiO_2/rGO dan membentuk ikatan kovalen. Kemudian, peranti diperam (*incubate*) pada suhu bilik selama 30 minit selepas proses penitisan APTES bagi membenarkan pembentukan ikatan kovalen yang sempurna. Kemudian, permukaan sampel dibilas dengan $5\ \mu\text{L}$ air DI sebanyak 3 kali untuk menyingkirkan baki APTES yang tidak berhubung atau berlebihan. Kemudian dikeringkan menggunakan tiupan udara.

Selepas APTES difungsikan pada permukaan TiO_2/rGO , 2% glutaraldehyda (GA) dititiskan bagi mewujudkan penghubung diantara APTES dengan prob. Langkah ini melibatkan reaksi kimia antara kumpulan amina pada APTES dan kumpulan Aldehyda di GA membentuk ikatan kovalen Imina, dimana menghasilkan produk sampingan, H_2O seperti dalam Rajah 3.12. Bagi proses pembentukan ikatan kovalen antara TiO_2/rGO -APTES-GA, Peranti diperam (*incubate*) pada suhu bilik selama 30 minit selepas proses penitisan penghubung GA. Kemudian, permukaan sampel dibilas dengan $5\ \mu\text{L}$ air DI sebanyak 3 kali untuk menyingkirkan baki GA yang tidak berhubung atau berlebihan.



Rajah 3.12 Ilustrasi tindak balas kimia penghubung APTES-GA pada permukaan TiO_2/rGO

b. Pemegunan Prob DNA

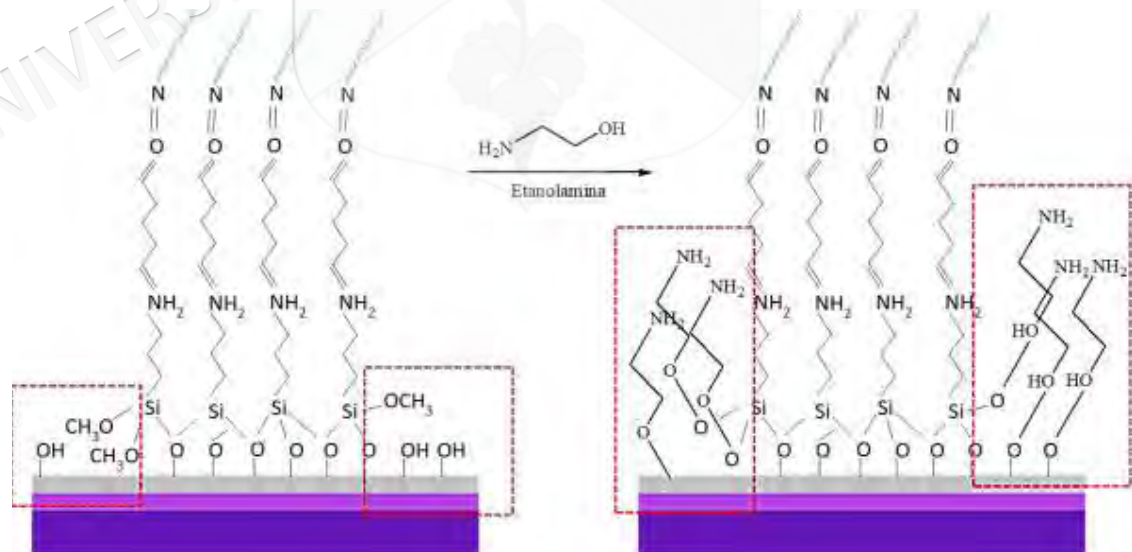
Pemegunan prob DNA dilaksanakan selepas aplikasi pemfungsian sempurna. Jadual 3.12 menunjukkan jujukan DNA prob yang digunakan dalam kajian. Jujukan DNA prob merupakan jujukan asid deoksiribonukleik tunggal (ssDNA) yang boleh menambat pada sasaran dengan kecitaaan dan ketentuan yang tinggi. Prob yang digunakan dalam kajian mempunyai modifikasi dengan kumpulan fungsi amina pada hujung 3'.

Jadual 3.6 jujukan prob DNA

Jenis	Jujukan (5' → 3')	Modifikasi
Prob	ACA-GCA-TTG-CTC-GTC-TGA-GCC-GTT-GTC-GCA	Amina

i. Pemegungan Ejen Penyekat

Dalam reaksi hibridisasi dengan pelengkap ssDNA, adalah penting untuk mengurangkan ikatan tidak khusus. Hal ini kerana, penyerapan tidak khusus mengganggu kepekaan FET apabila digunakan untuk pengesanan analit khusus dalam serum. Oleh itu, rawatan penyekatan diperlukan untuk mengurangkan penyerapan tidak khusus. Rajah 3.13 menunjukkan ilustrasi skematik penyerapan tidak khusus menggunakan etanolamina sebagai agen penyekat, dan mekasime kimia ditunjukkan dalam Rajah 3.13 di mana kumpulan hidroksida dan ester yang tidak bertindak balas dinyahaktifkan. Dalam kajian ini, peranti diinkubasi dengan 100 mM etanolamina selama 30 minit untuk menyahaktifkan dan menutup kumpulan reaktif berlebihan yang tinggal pada permukaan TiO_2/rGO , diikuti dengan pembasuhan menggunakan air DI dan dikeringkan dengan peniup angin.



Rajah 3.13 Mekanisma kimia perubahan yang dilakukan oleh etanolamina kepada permukaan TiO_2/rGO .

ii. Pemegunan Sasaran DNA

Pemegunan prob DNA dilaksanakan selepas aplikasi pemfungsian sempurna. Jadual 3.12 menunjukkan jujukan DNA prob yang digunakan dalam kajian. Jujukan DNA prob merupakan jujukan asid deoksiribonukleik tunggal (ssDNA) yang boleh menambat pada sasaran dengan keamatan dan ketentuan yang tinggi. Prob yang digunakan dalam kajian mempunyai modifikasi dengan kumpulan fungsi amina pada hujung 3'.

Pemegunan DNA sasaran dilaksanakan selepas pemfungsian ejen penyekat dilakukan seperti yang digambarkan dalam rajah 3.11. Jadual 3.8 menunjukkan jujukan DNA LDLR sasaran yang digunakan dalam kajian. Jujukan DNA prob merupakan jujukan asid deoksiribonukleik rantai dua (dsDNA) yang boleh menambat pada sasaran dengan keamatan dan ketentuan yang tinggi. Prob yang digunakan dalam kajian mempunyai modifikasi dengan kumpulan fungsi amina pada hujung 3'.

3.3.3 Pencirian Immobilisasi Permukaan TiO_2/rGO -FET

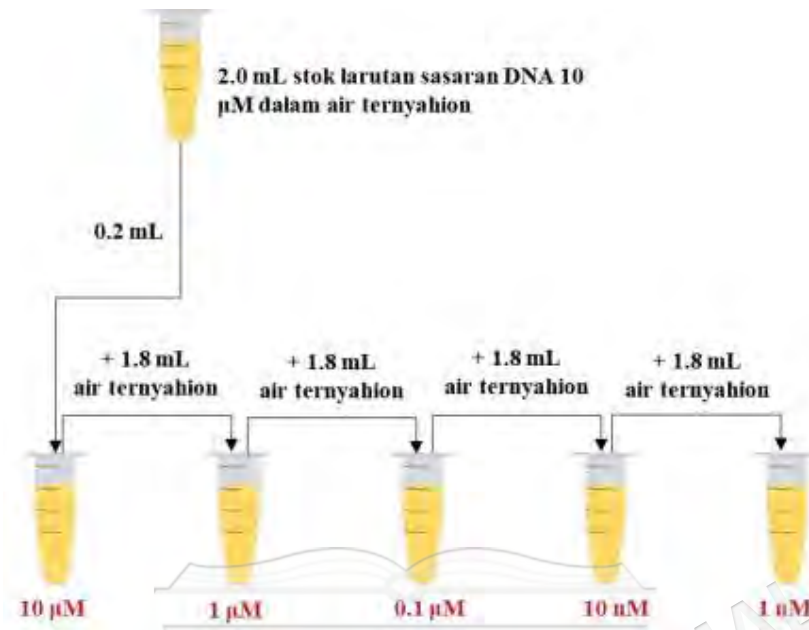
Pencirian bagi mengenalpasti ikatan kimia disebabkan oleh pemfungsian permukaan TiO_2/rGO dengan APTES dan GA, serta pemegunan dengan Prob DNA dilakukan menggunakan FT-IR. Hal ini bagi memastikan ikatan kovalen antara TiO_2/rGO -APTES, APTES-GA, GA-Prob DNA dan TiO_2/rGO -etanolamina. Mekanisme FT-IR telah diterangkan dibahagian 3.2.4(a).

3.4 PENENTUSAHAN PENDERIA BIO TiO_2/RGO –FET BAGI PENGESANAN DNA

Sub bab ini membincangkan penentusahan prestasi penderia bio TiO_2/rGO –FET dalam mengesan DNA melalui analisis kepekaan, kebolehpilihan dan had pengesanan penderia bio FET yang dihasilkan.

3.4.1 Kepekaan

Dalam kajian ini, larutan stok prob DNA pada kepekatan 0.2mL 10uM disediakan dengan mencairkan sasaran dalam air ternyahion. Larutan stok sasaran DNA jenis dua-molekul (dsDNA) kemudian dicairkan lagi ke dalam pelbagai kepekatan yang berbeza melalui pencairan bersiri sebanyak 10 kali ganda. Sebanyak 0.2 mL larutan stok ditambah ke dalam 3.8 mL air ternyahion untuk menghasilkan 4 mL larutan dengan kepekatan 1 μM . Proses ini diulang untuk mencairkan sasaran ke dalam kepekatan 0.1 μM , 10 nM, dan 1nM, seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 3.15 Untuk interaksi sasaran-prob, 3 μL larutan sasaran dsDNA yang dicairkan air ternyahion dititiskan pada peranti dan diinkubasi selama 30 minit. Selepas itu, peranti dibilas dengan air ternyahion dan dikeringkan menggunakan tiupan udara. Proses ini diulang sebanyak 3 kali bagi mendapatkan purata perubahan arus. Jujukan bagi sasaran pelengkap dinyatakan di jadual bawah. Langkah ini adalah bertujuan bagi mengenalpasti kepekaan dan had pengesanan peranti terhadap sasaran DNA.



Rajah 3.14 Pencairan bersiri sasaran dsDNA sebanyak 10 kali ganda

Kepekaan penderia telah disahkan dengan memperkenalkan siri kepekatan sasaran DNA sehingga ke tahap nanomolar. Kepekaan penderia akan dikira menggunakan persamaan (4) berdasarkan perubahan arus, I_{DS} dan perubahan kepekatan sasaran

$$\text{Kepekaan} = \frac{\text{perubahan arus, } I \text{ (A)}}{\text{perubahan kepekatan sasaran } \left(\frac{\text{g}}{\text{ml}}\right)} \quad (3.4)$$

= Kecerunana graf, m

3.4.2 Had Pengesanan

Penentuan prestasi penderia bio berasaskan TiO_2/rGO -FET bagi pengesanan DNA telah dijalankan dengan menilai beberapa parameter utama, antaranya kepekaan, kebolehulangan dan had pengesanan (LOD). LOD merupakan salah satu penunjuk terpenting dalam menilai keupayaan penderia bio untuk mengesan kehadiran DNA sasaran pada kepekatan yang sangat rendah secara boleh dipercayai.

Dalam sistem penderia TiO_2/rGO -FET, pengikatan DNA sasaran kepada probe DNA yang diimobilisasikan pada permukaan saluran penderia menyebabkan perubahan ketumpatan cas permukaan. Perubahan ini memodulasikan medan elektrik setempat dan seterusnya mempengaruhi arus saluran (I_{DS}) atau voltan ambang, yang direkodkan sebagai isyarat penderiaan. Kehadiran komposit TiO_2/rGO memberikan kelebihan sinergistik, di mana TiO_2 menyumbang kepada kestabilan kimia dan tapak aktif biopengikatan, manakala rGO meningkatkan mobiliti pembawa cas serta kepekaan elektrik penderia. Gabungan ini telah dilaporkan mampu meningkatkan prestasi penderia berbanding penggunaan bahan tunggal sahaja.

Penentuan had pengesanan dilakukan berdasarkan kaedah statistik piawai yang melibatkan sisihan piawai isyarat kosong (*blank*) dan kecerunan lengkung kalibrasi. LOD ditentukan menggunakan persamaan berikut:

$$LOD = \frac{3\sigma}{S}$$

di mana σ mewakili sisihan piawai isyarat penderia tanpa kehadiran DNA sasaran, manakala S ialah kecerunan graf hubungan linear antara respons penderia dan kepekatan DNA sasaran. Faktor 3σ digunakan bagi memastikan bahawa isyarat yang diperoleh adalah signifikan secara statistik dan dapat dibezakan daripada hingar latar, selaras dengan definisi yang dicadangkan oleh IUPAC.

Nilai LOD yang rendah menunjukkan bahawa penderia TiO_2/rGO -FET mempunyai keupayaan pengesanan DNA pada julat kepekatan ultra-rendah, sekali gus membuktikan kepekaan tinggi penderia tersebut. Keupayaan ini amat penting dalam aplikasi diagnostik awal penyakit, pengesanan patogen, serta sistem penderia bio titik penjagaan (*point-of-care*). Oleh itu, pencapaian had pengesanan yang rendah mengesahkan keberkesanan penderia bio TiO_2/rGO -FET yang dibangunkan untuk aplikasi penderia bio molekul.

3.4.3 Kebolehpilihan

Prestasi kebolehpilihan (selektiviti) peranti bio diuji terhadap hibridisasi jujukan asid nukleik prob terdampar tunggal terhadap jujukan DNA sasaran. Terdapat 2 jujukan DNA sasaran digunakan dalam kajian iaitu jujukan DNA pelengkap (complement) dan jujukan DNA bukan pelengkap (non- complement) Jujukan DNA pelengkap merupakan jujukan DNA yang sepadan secara menyeluruh dengan jujukan DNA prob bagi menghasilkan pembentukan dupleks yang stabil. Manakala, jujukan DNA bukan pelengkap merupakan jujukan DNA yang tidak mempunyai sebarang padanan dengan jujukan DNA prob. Jujukan DNA tak padanan merujuk kepada jujukan DNA yang mempunyai satu atau lebih yang tidak padan dengan jujukan DNA prob. Jadual menunjukkan jujukan DNA sasaran yang digunakan dalam kajian.

Jadual 3.7 senarai jujukan sasaran dsDNA

Jenis	Jujukan (5' → 3')
Sepadán	TGC-GAC-AAC-GGC-TCA-GAC-GAG-CAA-GGC-TGT
Bukan sepadán	CCG-TCT-GCG-GTA-TGT-GGA-AAG-GTT-ATGG

Sebanyak 3 μ L dari sampel DNA sasaran pelengkap berpekatan 100 μ g/mL dititiskan pada saluran peranti FET. Peranti tersebut diinkubasi selama 30 minit pada suhu bilik untuk memastikan interaksi pengecaman biologi berlaku. Kemudian, peranti tersebut dibilas dengan air DI dan dibiarkan kering sebelum pengukuran sekali lagi diambil. Kaedah yang sama juga dilakukan pada peranti FET yang optimum yang lain pada pengesanan DNA bukan pelengkap. Setiap sampel diuji dengan kepekatan 10 μ g/ml diinkubasi pada penderia selama 30 minit dan kemudian dibilas dengan air DI. Ujian ini dijalankan menggunakan peranti yang sama. Untuk menguji kebolehpilihan penderia terhadap DNA, penderia diuji dengan menggunakan relatif lain yang mempunyai jujukan yang relatif serupa dengan DNA sepadan dan DNA dengan jujukan yang berbeza. Ciri pemindahan diukur dan perbezaan relatif tindak balas arus dianalisis.

3.5 RUMUSAN BAB

Bab ini menerangkan secara menyeluruh kaedah penyelidikan yang digunakan dalam kajian ini. Penerangan ringkas aliran kerja kajian ini secara keseluruhan juga telah dibentangkan. Dimulai dengan penerangan sintesis larutan TiO_2/GO menggunakan kaedah sol-gel. Kemudian, pengoptimuman 3 faktor yang memberi pengaruh besar kepada pembentukan TiO_2/rGO , iaitu peratus pendopan GO, masa penyepuhlindapan dan suhu penyepuhlindapan dibincangkan. Kesan sifat mekanikal dan morfologi TiO_2/rGO dianalisis menggunakan FT-IR, XRD dan FE-SEM. Kaedah pengoptimuman dan pemilihan tatasusunan ortogon bagi aplikasi Taguchi diterangkan secara terperinci bagi pengoptimuman kealiran TiO_2/rGO . Seterusnya, kaedah fabrikasi FET dengan pembentukan elektrod menggunakan pes perak. Sebahagian lapisan silikon nitrat dihakis bagi pembentukan elektrod get. Seterusnya, kaedah pengfungsian kimia dan imobilisasi prob diterangkan secara mendalam dan diukur aliran arus elektrik pada peranti FET. Kemudian, perbincangan mengenai pencirian bahan yang digunakan meliputi pencirian fizikal, optik dan elektrik merangkumi setiap kaedah pertumbuhan, pembentukan dan pengfungsian juga difokuskan dalam bab ini. Akhir sekali, kaedah pengukuran prestasi bio diterangkan secara terperinci meliputi kaedah mengukur kepekaan, had pengesanan dan kebolehpilihan.

Seterusnya, proses pembentukan lapisan pengalir elektrik / pemegunan menggunakan kaedah penyalutan mejam dan penyepuhlindapan dalam tiub relau diterangkan secara teliti. Kaedah pengoptimuman dan pemilihan tatasusunan ortogon bagi aplikasi Taguchi diterangkan secara terperinci bagi pengoptimuman TiO_2/rGO sebagai lapisan pengalir elektrik dan pemegunan bioreseptor. Seterusnya, kaedah fabrikasi FET dengan pembentukan elektrod mengikut menggunakan kaedah penyejatan terma. Kaedah pemfungsian kimia dan imobilisasi prob diterangkan secara mendalam dan diukur aliran arus elektrik pada peranti FET. Kemudian, perbincangan mengenai pencirian bahan yang digunakan meliputi pencirian fizikal, optik dan elektrik merangkumi setiap kaedah pertumbuhan, pembentukan dan pemfungsian juga difokuskan dalam bab ini. Akhir sekali, kaedah pengukuran prestasi bio diterangkan secara terperinci meliputi kaedah mengukur kebolehpilihan dan kepekaan

BAB IV

KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

4.1 PENGENALAN

Bab ini merumuskan keseluruhan pencapaian yang diperoleh semasa pembangunan transistor kesan medan yang diintegrasikan dengan titanium dioksida/ grafen oksida terturun untuk pengesanan DNA. bahagian 4.2 membincangkan berkaitan analisa pembentukan filem nipis TiO_2/rGO . Bahagian pertama bagi sub bab ini akan membincangkan tentang analisa ciri struktur dan morfologi TiO_2/rGO terhadap kajian kesan perubahan peratus rGO, masa penyepuhlindungan dan suhu penyepuhlindungan. Kajian 3 faktor ini akan berpandukan parameter tinggi dan rendah. Hasil sampel bagi kajian 3 faktor berkenanaan akan dianalisis menggunakan Spektrometer Inframerah (FT-IR), Pembelauan Sinar-X (XRD) dan Mikroskop Elektron Imbasan Pancaran Medan (FE-SEM). Kemudian dibahagian seterusnya, analisa ciri elektrik bagi TiO_2/rGO dibincangkan menggunakan kaedah Taguchi. Bahagian akhir bagi subbab ini merumuskan resepi parameter yang sesuai bagi penggunaan TiO_2/rGO dalam aplikasi penderia bio.

Seterusnya, pengubahsuaian permukaan TiO_2/rGO yang dicirikan menggunakan Spektroskopi Inframerah Transformasi Fourier (FT-IR) dibincangkan di subbab 4.3. Seterusnya, bahagian akhir bab ini membincangkan pencirian elektrik peranti serta mekanisme pengesanan transistor kesan medan (FET) yang diintegrasikan TiO_2/rGO untuk pengesanan DNA. Dengan itu, kepekaan, kebolehpilihan dan had pengesanan peranti penderia bio tersebut telah disahkan.

4.2 ANALISA PEMBENTUKAN FILEM NIPIS TiO₂/RGO

Pengoptimuman parameter pembentukan filem nipis TiO₂/rGO bagi kegunaan penderia bio dilakukan bagi mencapai objektif pertama dalam kajian ini. Seperti yang dinyatakan di bahagian 3.6, 3 faktor telah difokuskan, iaitu, peratus grafin oksida yang didopkan bersma TiO₂, suhu penyepuhlindapan dan masa penyepuhlindapan. Terdapat dua bahagian dalam subtopik ini, iaitu bahagian pertama menerangkan tentang kesan 3 faktor yang telah dinyatakan (bahagian 3.6.1, 3.6.2, dan 3.6.3) terhadap perubahan sifat kimia dan fizikal TiO₂/rGO melalui perincian menggunakan Spektrometer Inframerah (FT-IR), Pembelauan Sinar-X (XRD) dan Mikroskop Elektron Imbasan Pancaran Medan (FE-SEM) serta pemetaan taburan atom.

Seterusnya, di bahagian kedua, menerangkan hasil yang diperoleh dari kaedah Taguchi seperti yang dinyatakan secara terperinci pada bahagian 3.6.4. Bahagian ini adalah bertujuan bagi mengenalpasti parameter yang optimum bagi pembentukan saluran penderia bio berasaskan FET seperti yang dinyatakan dalam objektif kajian yang seterusnya. Perincian ini adalah amat penting bagi menghasilkan peranti penderia bio yang peka dan efektif.

4.2.1 Analisa ciri mekanikal dan morfologi

Permukaan TiO₂/rGO yang telah menjalani proses penyepuhlindapan dianalisa menggunakan Spektroskopi InfraMerah (FTIR), Difraksi X-Ray (XRD) dan Mikroskop Elektron Imbasan Pelepasan Medan (FESEM). Pencirian ini adalah bertujuan bagi mengenalpasti kumpulan berfungsi serta morfologi filem nipis TiO₂/rGO. Pencirian ini merupakan proses penting untuk memahami sifat kimia dan fizikal filem nipis dan berkait dengan pemilihan parameter akhir yang akan digunakan dalam penghasilan peranti bagi pengesanan DNA.

a. Analisa Kesan Peratus Grafin Okisda

Filem nipis TiO₂- 0.5% GO dan TiO₂-3.0% GO dicirikan dengan Spektroskopi InfraMerah (FTIR), Difraksi X-Ray (XRD) dan Mikroskop Elektron Imbasan Pelepasan Medan (FESEM) serta pemetaan atom bagi mengenalpasti kesan kuantiti grafin oksida

yang didopkan bersama TiO_2 terhadap sifat mekanikal dan morfologi. Kedua-dua sampel ini menjalani proses penyepuhlindapan dengan parameter yang sama, iaitu pada suhu 600°C selama 60 minit dalam keadaan atmosfera lengai dalam gas H_2/Ar .

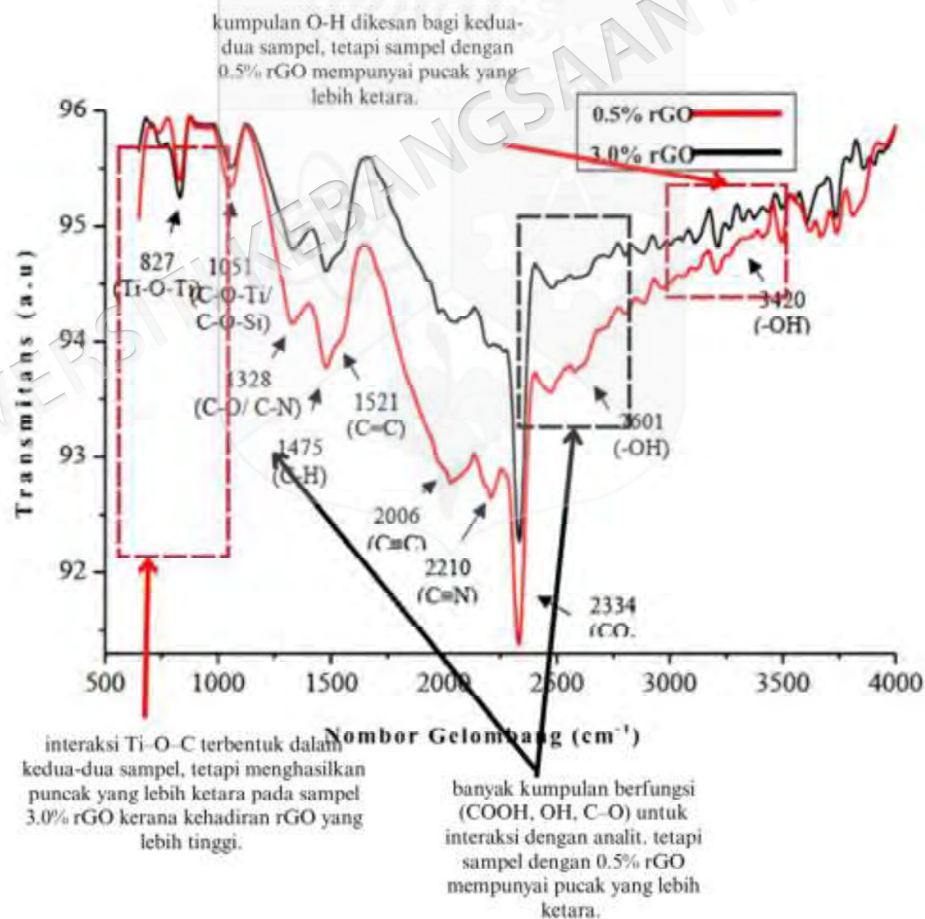
i. **Analisa FT-IR**

Spektrum FTIR bagi TiO_2/rGO menunjukkan beberapa puncak penyerapan yang mencerminkan kehadiran kumpulan fungsian yang terdapat dalam TiO_2 dan rGO. Beberapa kumpulan berfungsi seperti hidrosil, karboksil dan epoksida telah diperhatikan.

Puncak yang paling ketara pada sekitar 3420 cm^{-1} menunjukkan getaran regangan O-H yang berasal daripada kumpulan hidroksil (-OH) yang terdapat pada permukaan rGO. Di samping itu, puncak pada 2610 cm^{-1} dan sekitar 1710 cm^{-1} yang tertindih dengan puncak $\text{C}\equiv\text{C}$ mengesahkan kehadiran kumpulan karboksil (-COOH) dengan getaran regangan O-H dan $\text{C}=\text{O}$. Puncak sekitar 1051 cm^{-1} pula menunjukkan getaran C-O dari kumpulan epoksida yang terdapat pada rGO. Selain itu, spektrum TiO_2/rGO juga menunjukkan penyerapan pada sekitar 2210 cm^{-1} dan 1328 cm^{-1} , yang dikaitkan dengan getaran regangan $\text{C}\equiv\text{N}$ dan C-N daripada rGO dan substrat Silikon Nitrat. Puncak pada 1475 cm^{-1} , 1521 cm^{-1} dan 2006 cm^{-1} pula mencerminkan getaran regangan simetrik dan tidak simetrik bagi kumpulan $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$ dan $-\text{CH}$. Di kawasan nombor gelombang yang lebih rendah, sekitar 1051 cm^{-1} , puncak getaran C-O menunjukkan getaran lenturan C-O-Si atau C-O-Ti. Ikatan Ti-O yang baru terbentuk dan ikatan hidrogen di antara muka telah menyumbang kepada pembentukan struktur yang stabil dan permukaan yang membenarkan pengfungsian dan imobalisasi bagi penderiaan biomolekul (Ruidíaz-Martínez et al. 2002). Di samping itu, puncak lebar dan intensif daripada TiO_2 yang mewakili Ti-O dan Ti-O-Ti boleh dilihat pada kawasan nombor gelombang rendah. Akhir sekali, puncak yang sangat ketara dan tajam sekitar 2334 cm^{-1} oleh pembebasan CO_2 oleh kerosakkan struktur helaian rGO oleh eksfoliasi termal pada pemanasan ultraderas (Kudin et al. 2008). Hal ini menunjukkan penurunan kumpulan oksida dalam GO berlaku. Kecacatan tidak dapat dielakkan mempengaruhi sifat elektronik produk dengan mengurangkan panjang laluan pengangkutan balistik dan memperkenalkan pusat-pusat penaburan (Pei & Cheng 2012).

Kedua-dua sampel menghasilkan puncak pada nombor gelombang yang sama, tetapi pendopan dengan 0.5% rGO menghasilkan puncak-puncak yang lebih ketara menunjukkan komposisi kumpulan berfungsi tertentu yang lebih tinggi dan ketara menghasilkan getaran. Manakala, puncak-puncak ikatan antara TiO_2 dan rGO bagi sampel 3.0% rGO adalah lebih ketara berbanding dengan 0.5% rGO. Hal ini kerana komposisi rGO yang dapat bertindak balas dengan TiO_2 adalah lebih tinggi.

Oleh itu, keputusan FTIR menyokong bahawa 0.5% rGO memberikan pengintegrasian yang optimum, dengan mengekalkan keutuhan struktur TiO_2 dan kumpulan permukaan berfungsi yang sesuai untuk meningkatkan pemindahan elektron dan interaksi biomolekul. Sementara itu, 3.0% rGO mungkin menyebabkan liputan permukaan yang berlebihan dan pengurangan pendedahan tapak aktif TiO_2 .



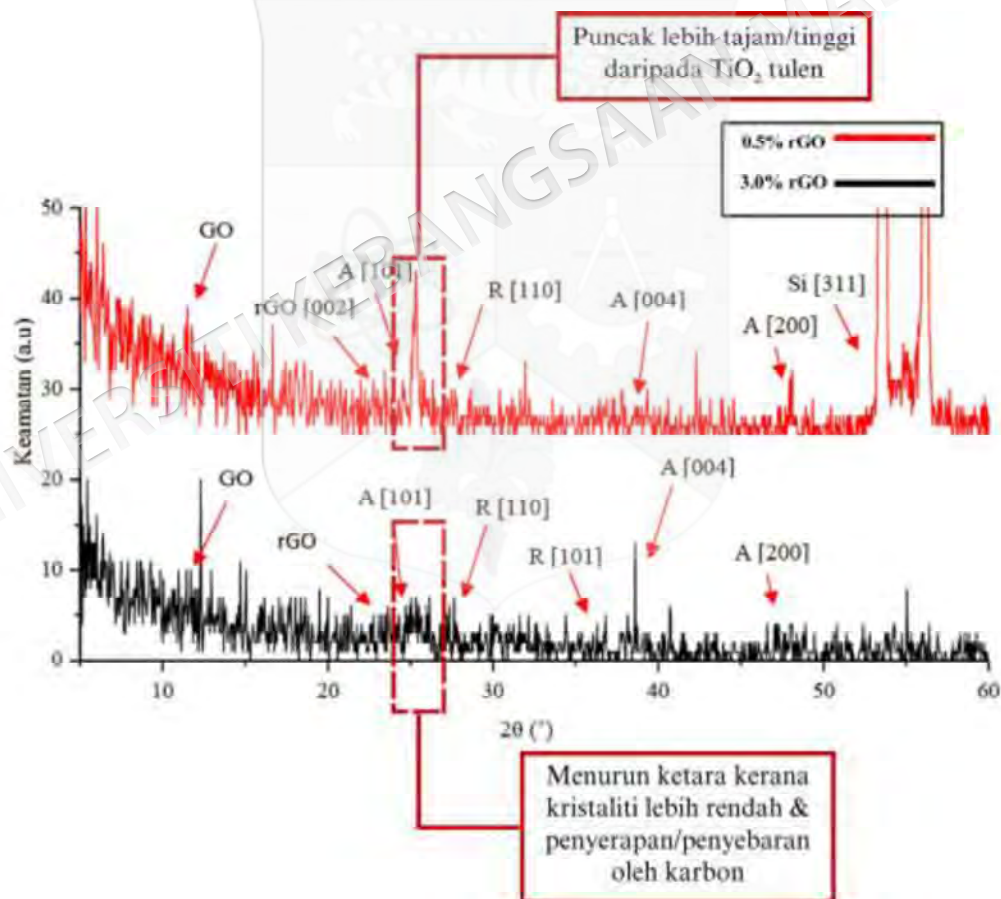
Rajah 4.1 Spektrum FT-IR bagi TiO_2 -0.5% rGO dan TiO_2 -3.0% rGO.

ii. Analisa XRD

Berdasarkan keputusan XRD, penambahan rGO memberi kesan yang jelas terhadap saiz kristal dan struktur fasa TiO_2 . Pada sampel TiO_2 -0.5% rGO, saiz kristal anatase direkodkan lebih besar (29.76 nm) berbanding pada sampel TiO_2 -3.0% rGO (24.09 nm). Keadaan ini berlaku kerana rGO bertindak sebagai penghalang sintering dan mengurangkan pertumbuhan butiran anatase, sekali gus mengekalkan saiz kristal yang lebih kecil pada kepekatan rGO yang tinggi. Fenomena ini sejajar dengan laporan Kusiak-Nejman et al. yang menunjukkan bahawa penggabungan rGO mampu menekan pertumbuhan kristal dan menstabilkan anatase (Kusiak-Nejman et al., *Catalysts*, 2021). Sebaliknya, fasa rutil pada TiO_2 -3.0% rGO menunjukkan saiz kristal yang jauh lebih besar (69.75 nm) berbanding TiO_2 -0.5% rGO (28.28 nm). Hal ini berpunca daripada kecenderungan rutil untuk mengalami pertumbuhan butiran secara abnormal apabila anatase terhalang pembesarannya, di mana rutil dapat berkembang lebih dominan melalui mekanisme “abnormal grain growth” (J. Hu et al. 2021). Sementara itu, pada lapisan rGO (002), saiz kristal lebih besar pada kepekatan rendah (34.35 nm pada 0.5% rGO) tetapi berkurang kepada 16.83 nm pada 3.0% rGO. Perubahan ini berlaku kerana pada kepekatan rendah, helaian rGO lebih mudah tersusun secara lamina, manakala pada kepekatan tinggi interaksi kuat dengan TiO_2 mengganggu keteraturan tersebut dan menghadkan pertumbuhan helaian, menghasilkan saiz kristal rGO yang lebih kecil (Wanag et al. 2021). Secara keseluruhan, variasi saiz kristal anatase, rutil, dan rGO ini berpunca daripada peranan rGO yang mempengaruhi mekanisme sintering, pertumbuhan butiran, serta keteraturan struktur hibrid TiO_2 -rGO.

Kemudian, berdasarkan keputusan XRD dalam jadual 4.1, nilai d-spacing memberikan maklumat penting tentang perubahan struktur kristal TiO_2 -rGO. Bagi puncak anatase (101), d-spacing kekal hampir sama iaitu sekitar 3.524 Å untuk sampel TiO_2 -0.5% rGO dan TiO_2 -3.0% rGO. Keadaan ini menunjukkan bahawa struktur asas anatase stabil dan tidak banyak dipengaruhi oleh kehadiran rGO, sejajar dengan laporan yang menunjukkan julat d-spacing anatase sekitar 3.44–3.52 Å bagi pelbagai rawatan haba dalam komposit TiO_2 /rGO (Kemat et al. 2020). Sebaliknya, fasa rutil (110) menunjukkan sedikit pengecutan d-spacing daripada 3.288 Å kepada 3.247 Å apabila kandungan rGO ditingkatkan. Perubahan ini berkemungkinan berpunca daripada

tegasan dalaman atau interaksi kuat antara permukaan TiO_2 dan helaian rGO, yang boleh memampatkan kisi kristal rutile. Sementara itu, pada fasa rGO (002), nilai d-spacing menurun daripada 3.573 Å pada kepekatan rendah kepada 3.560 Å pada kepekatan tinggi. Fenomena ini konsisten dengan laporan terdahulu yang menunjukkan bahawa helaian graphene oxide (GO) dengan d-spacing sekitar 3.7 Å akan berkurang kepada ~ 3.4 Å selepas proses pengurangan kepada rGO, menandakan pengurangan jarak antara lapisan akibat penyingkiran kumpulan oksigen dan interaksi dengan matriks TiO_2 (Ge et al. 2024; Kocijan et al. 2021). Oleh itu, analisis d-spacing ini membuktikan bahawa walaupun puncak anatase kekal stabil, kehadiran rGO mempengaruhi pengecutan kisi rutile dan pepadatan lapisan rGO, sekali gus menunjukkan interaksi yang signifikan antara TiO_2 dan rGO.



Rajah 4.2 Spektrum XRD bagi TiO_2 -0.5% rGO dan TiO_2 -3.0% rGO

Jadual 4.1 Keputusan XRD bagi TiO_2 -0.5% rGO dan TiO_2 -3.0% rGO

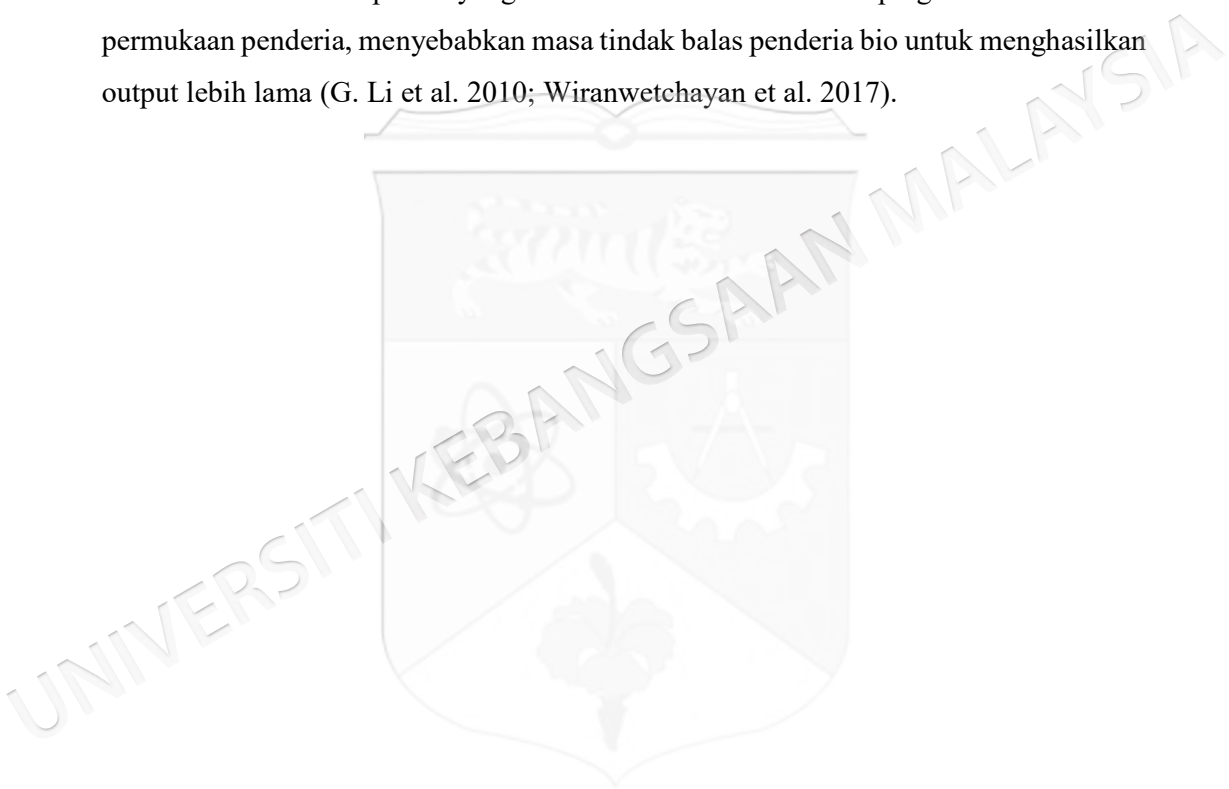
Sampel	Fasa	Puncak 2 θ (°)	Θ (°)	β_{meas} (°)	β_{corr} (°)	Saiz kristal D (nm)	d (Å)
TiO ₂ -0.5% rGO	Anatase (101)	25.2501	12.62505	0.2850	0.2736	29.76	3.5243
	Rutile (110)	27.1001	13.55005	0.3000	0.2890	28.28	3.2877
	rGO (002)	24.9000	12.45000	0.2500	0.2368	34.35	3.5730
TiO ₂ -3.0% rGO	Anatase (101)	25.2501	12.62505	0.3524	0.3379	24.09	3.5243
	Rutile (110)	27.4450	13.72250	0.1541	0.1172	69.75	3.2472
	rGO (002)	24.9900	12.49500	0.4936	0.4834	16.83	3.5604

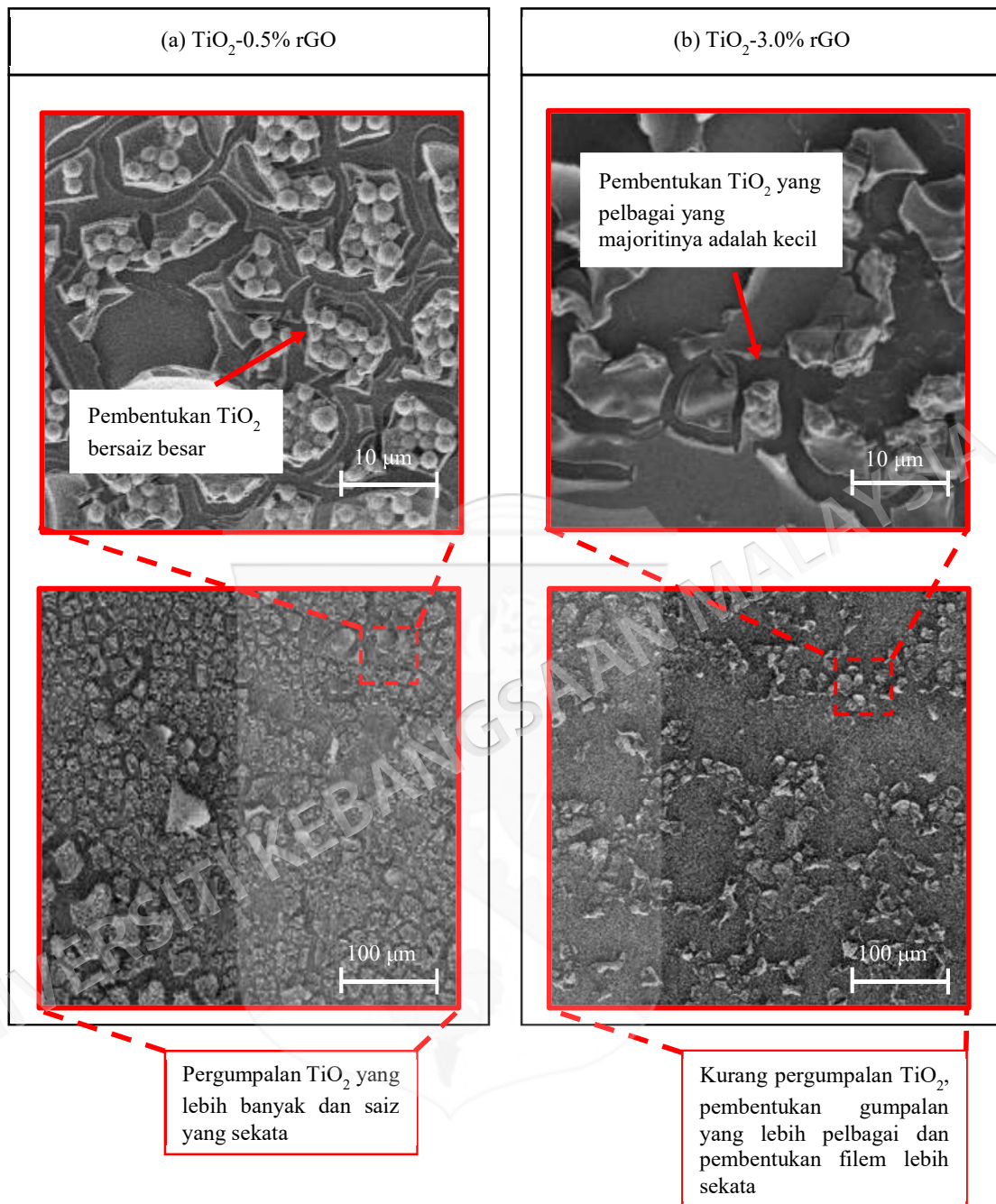
iii. Analisa FESEM dan Pemetaan

Analisa Mikroskop Elektron Imbasan Pelepasan Medan (FESEM) dan pemetaan adalah bagi mengenalpasti hasil serakan atom titanium, oksigen dan karbon serta morfologi filem nipis seperti yang diilustrasikan dalam rajah 4.3 dan 4.4. kedua-dua sampel adalah disepuhlindapkan pada suhu 600°C selama 60 minit. Berdasarkan rajah 4.4, jelas menunjukkan bahawa serakan taburan TiO₂ dengan baik pada helaian rGO kerana kedua-dua sampel, masing-masing mengalami serakan atom Ti yang sama dengan atom C. Lapisan grafina oksida yang telah dikurangkan dengan beberapa kumpulan berfungsi yang kekal padanya meningkatkan kecekapan pengikatan zarah nano TiO₂. Nanozarah yang melekat dengan baik meningkatkan penempatan pasangan elektron, keadaan pinggir dan ikatan kovalen (Ben Haj Othmen et al. 2018; Kemat et al. 2020). Nanozarah TiO₂ membentuk lapisan bersilang ke dalam helaian grafina bertingkat yang meningkatkan putaran keadaan pinggir lapisan grafina seterusnya meningkatkan tingkah laku magnetik komposit.

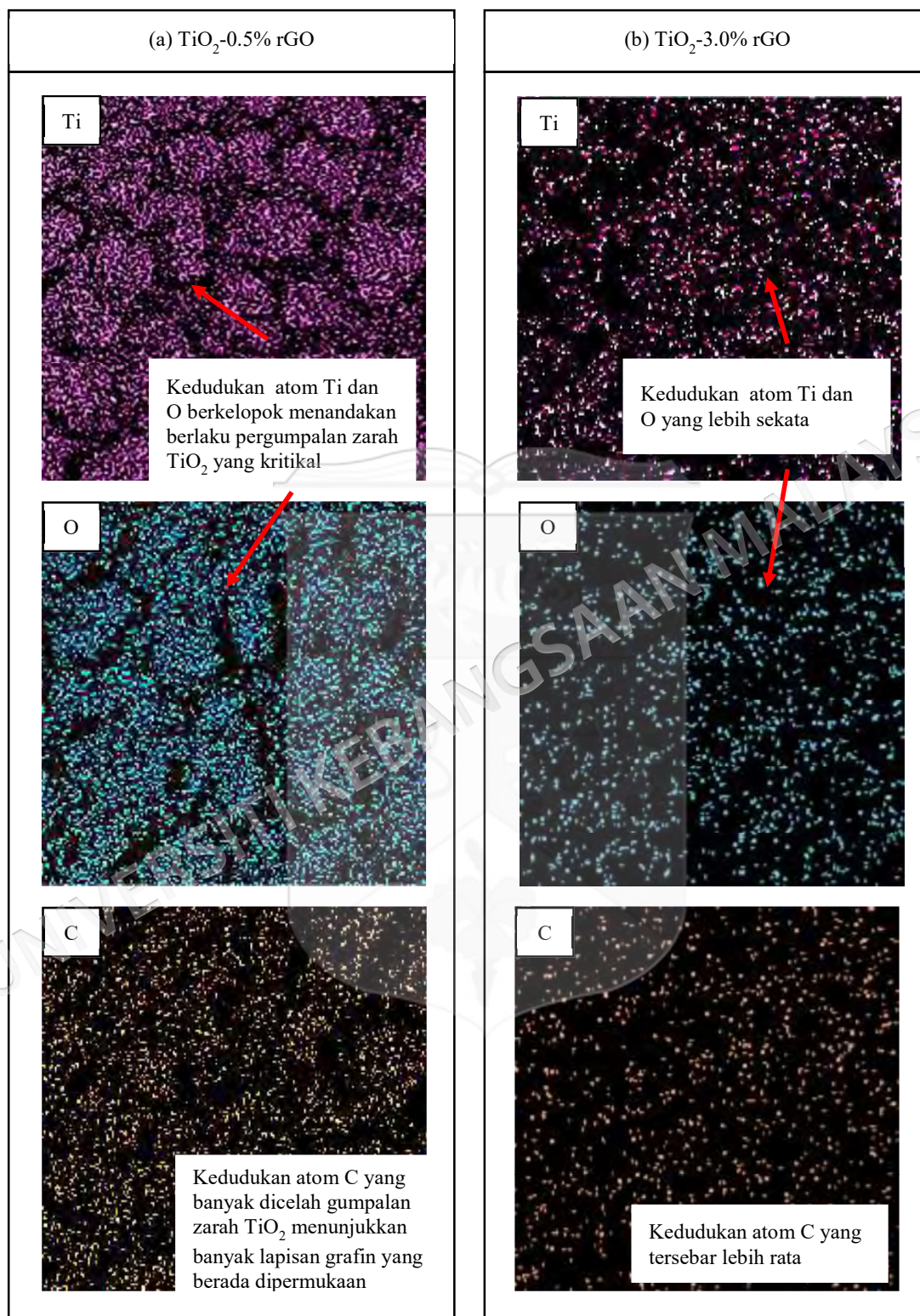
Seterusnya, peningkatan kuantiti rGO yang campurkan bersama TiO₂ dapat mengurangkan pergumpalan TiO₂. Kehadiran rGO mewujudkan penghalang fizikal yang mengurangkan interaksi partikel TiO₂ antara satu sama lain, sekali gus menghalang kecenderungan partikel untuk bergabung atau bergumpal. Selain itu, kehadiran kumpulan fungsi oksigen sisa pada rGO juga menyumbang kepada kestabilan melalui interaksi elektrostatik dan ikatan hidrogen dengan permukaan TiO₂, meningkatkan keseragaman penyebaran dalam matriks. Pada kepekatan rGO yang lebih

tinggi, helaian ini membentuk rangkaian yang lebih padat yang mengekalkan pemisahan partikel TiO_2 , lalu menghasilkan sistem komposit dengan morfologi yang lebih stabil dan homogen. Fenomena ini telah dilaporkan dalam pelbagai kajian, di mana peningkatan kandungan rGO bukan sahaja mengekang pengumpulan TiO_2 tetapi juga meningkatkan pemindahan elektron, menjadikan sistem lebih stabil untuk aplikasi fotokatalisis (Muthee & Dejene 2020). Hal ini boleh mengurangkan kepekaan penderia bio. Selain itu, pengumpulan TiO_2 juga boleh mengakibatkan penurunan kadar serapan bagi molekul sasaran, terutamanya dalam peranti di mana interaksi molekul yang cepat adalah kritikal. Gumpalan yang lebih besar melambatkan pergerakan analit ke permukaan penderia, menyebabkan masa tindak balas penderia bio untuk menghasilkan output lebih lama (G. Li et al. 2010; Wiranwetchayan et al. 2017).





Rajah 4.3 Analisis FE-SEM bagi (a) TiO_2 -0.1% rGO dan (b) TiO_2 -3.0% rGO



Rajah 4.4 Pemetaan taburan bagi atom Ti, O dan C dalam bagi sampel (a) TiO_2 -0.5% rGO dan (b) TiO_2 -3.0% rGO

Berdasarkan gabungan ketiga-tiga analisis, sampel TiO_2 -0.5% rGO didapati mempunyai struktur dan morfologi yang paling sesuai untuk aplikasi penderiaan molekul bio (DNA). Kandungan rGO pada 0.5% memberikan keseimbangan optimum antara keutuhan struktur TiO_2 , kehadiran kumpulan berfungsi aktif, saiz kristal anatase yang stabil serta permukaan yang sesuai untuk pemindahan elektron dan pengikatan biomolekul. Sebaliknya, peningkatan kandungan rGO kepada 3.0% menyebabkan liputan permukaan yang berlebihan, pengurangan tapak aktif TiO_2 serta gangguan terhadap keteraturan kristal, yang berpotensi menurunkan prestasi penderiaan.

b. Analisa Kesan Suhu Penyepuh Lindapan pada pembentukan filem nipis TiO_2 /rGO

Filem nipis TiO_2 /rGO dicirikan dengan Spektroskopi InfraMerah (FTIR), Difraksi X-Ray (XRD) dan Mikroskop Elektron Imbasan Pelepasan Medan (FESEM) serta pemetaan selepas menjalani proses penyepuh lindapan bagi mengenalpasti kesan masa penyepuh lindapan TiO_2 /rGO terhadap sifat mekanikal dan morfologi. Sampel dengan peratus rGO yang sama telah menjalani proses penyepuh lindapan didalam tiub relau dalam keadaan atmosfera lengai gas H_2/Ar selama 60 minit. Kedua-dua sampel, masing-masing menjalani proses pada suhu 600°C dan 800°C .

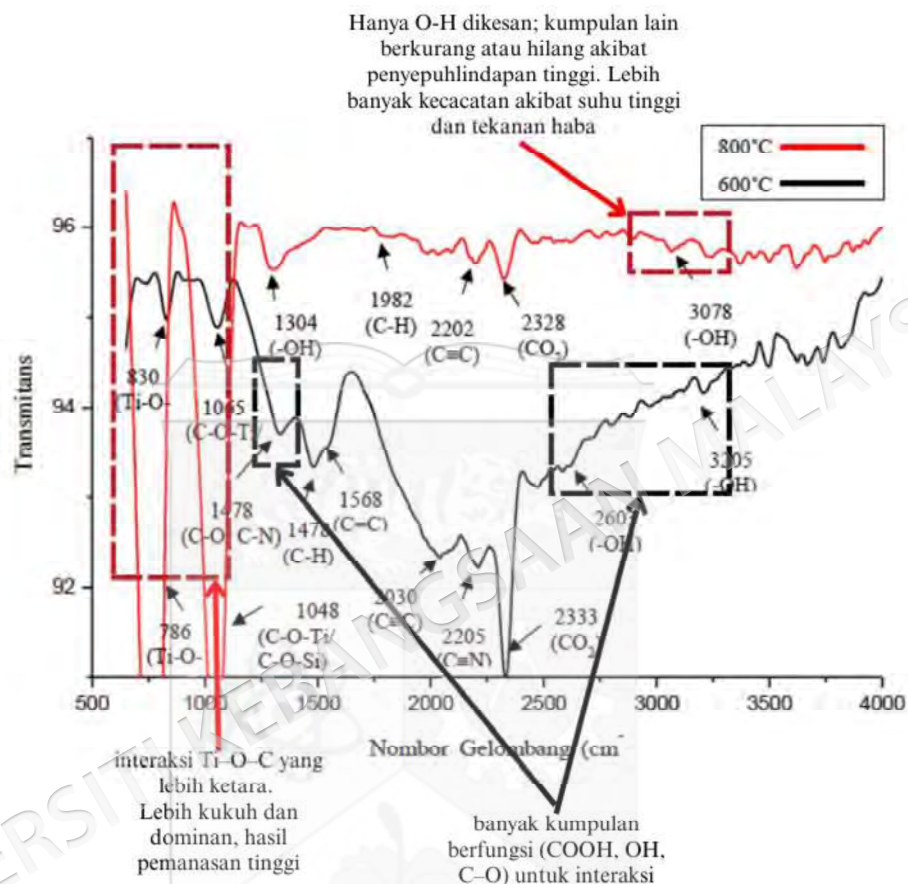
i. Analisa FT-IR

Spektrum FT-IR telah direkodkan dalam rajah 4.5 dan spektrum TiO_2 /rGO yang diperoleh mengesahkan kesan suhu penyepuh lindapan TiO_2 /rGO yang terdapat pada permukaan rGO. Beberapa kumpulan berfungsi seperti O-H, C-OH, COOH, dan C-O telah diperhatikan bagi sampel 600°C , manakala sampel 800°C hanya terdapat kumpulan berfungsi O-H yang terdapat pada permukaan rGO. Bagi sampel 600°C , puncak lebar yang lemah antara sekitar 2603 dan 3205 cm^{-1} dalam spektrum IR adalah disebabkan oleh mod regangan O-H hasil getaran dar kumpulan berfungsi alkohol dan asid karboksilik. Seterusnya, puncak pada 2610 cm^{-1} dan sekitar 1710 cm^{-1} yang tertindih dengan puncak $\text{C}\equiv\text{C}$ mengesahkan kehadiran kumpulan karboksil (-COOH) dengan getaran regangan O-H dan $\text{C}=\text{O}$. Puncak sekitar 1478 cm^{-1} pula menunjukkan getaran C-O dari kumpulan epoksida yang terdapat pada rGO. Selain itu, spektrum TiO_2 /rGO juga menunjukkan penyerapan pada sekitar 2208 cm^{-1} dan 1478 cm^{-1} , yang dikaitkan dengan getaran regangan $\text{C}\equiv\text{N}$ dan C-N daripada rGO dan substrat Silikon

Nitrat. Puncak pada 1478 cm^{-1} , 1568 cm^{-1} dan 2030 cm^{-1} pula mencerminkan getaran regangan simetri dan tidak simetrik bagi kumpulan $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$ dan $-\text{CH}$. Di kawasan nombor gelombang yang lebih rendah, sekitar 1065 cm^{-1} , puncak getaran $\text{C}-\text{O}$ menunjukkan getaran lenturan $\text{C}-\text{O}-\text{Si}$ atau $\text{C}-\text{O}-\text{Ti}$. Puncak pada nombor gelombang yang lebih rendah mewakili $\text{Ti}-\text{O}$ dan $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ dari TiO_2 . Puncak bagi $\text{Ti}-\text{O}$ dan $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ bagi sampel 800°C adalah lebih kuat dan jelas menunjukkan proses penyepuhlandapan TiO_2/rGO pada suhu yang sangat tinggi akan meningkatkan lagi interaksi kimia antara helaian grafin dan TiO_2 , manakala puncak-puncak lain yang mewakili kumpulan berfungsi oksida telah berkurang atau menghilang. Kumpulan berfungsi oksida pada grafin oksida telah teroksida dan membentuk grafin oksida terturun. Selain itu, puncak-puncak lemah bagi kumpulan $\text{C}-\text{H}$ aromatik dikenalpasti. Hal ini menunjukkan suhu penyepuhlandapan yang tinggi telah memberi tekanan dan menyebabkan kecacatan geometri berlaku pada geometri helaian grafin. Kecacatan tidak dapat dielakkan mempengaruhi sifat elektronik produk dengan mengurangkan panjang laluan pengangkutan balistik dan memperkenalkan pusat-pusat penaburan (Pei & Cheng 2012). Transformasi GO menjadi rGO telah memulihkan struktur terkonjugasi π dan kekonduktifan yang menyerupai grafin. Dengan kandungan oksigen yang rendah, rGO mengembalikan sifat grafin hingga ke tahap tertentu dan menjadi penghantar elektrik dan terma yang baik, walaupun terdapat beberapa perbezaan disebabkan oleh pengurangan yang tidak lengkap dan pembentukan kecacatan. Berbeza dengan itu, dengan kandungan oksigen yang tinggi, pengfungsian polar pada rGO menjadikannya lebih hidrofobik untuk tersebar dengan lebih baik pada nanozarah TiO_2 (W. Liu & Speranza 2021).

Akhir sekali, puncak yang sangat ketara dan tajam sekitar 2333 cm^{-1} oleh pembebasan CO_2 oleh kerosakkan struktur helaian rGO oleh eksfoliasi termal pada pemanasan ultraderas (Kudin et al. 2008). Sampel 600°C menerima getaran yang lebih jelas menghasilkan puncak yang sangat kuat berbanding sampel 800°C . Hal ini kerana, terdapat kumpulan berfungsi oksida pada permukaan TiO_2/rGO bagi sampel ini yang dapat menyerap dan membentuk ikatan hidrogen intermolekul yang lemah dengan gas CO_2 dalam atmosfera tiub relau (Amarnath & Gurunathan 2021). Secara keseluruhannya, spektrum FT-IR TiO_2/rGO mengesahkan adanya pelbagai kumpulan berfungsi yang menunjukkan interaksi antara TiO_2 dan rGO. Pembentukan ikatan $\text{Ti}-$

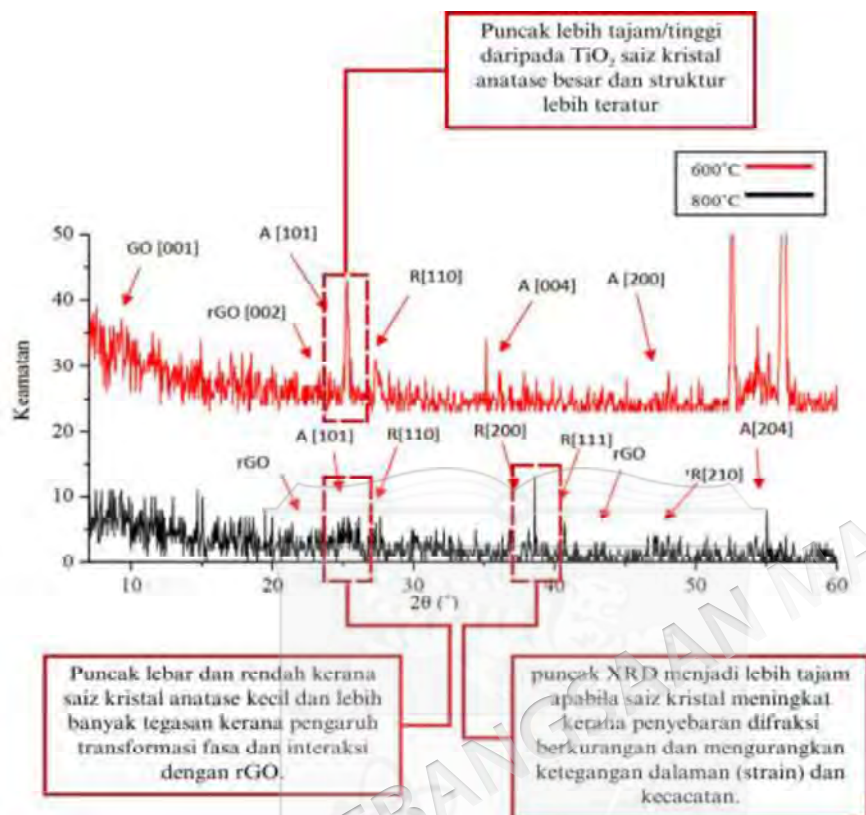
O baru dan ikatan hidrogen di antara muka telah membantu dalam pembentukan struktur yang stabil serta permukaan yang menyokong pengfungsian dan imobilisasi untuk penderiaan biomolekul. (Ruidiaz-Martínez et al. 2020).



Rajah 4.5 Spektrum FT-IR bagi TiO_2/rGO pada suhu 600°C dan 800°C

Dalam analisis ini juga mendapati bahawa sampel yang menjalani proses penyepuhlandapan pada 800°C menyebabkan grafin oksida mengalami penurunan yang lebih lengkap kerana puncak-puncak yang menunjukkan kumpulan berfungsi oksida menghilang atau berkurang serta kelemahan puncak penyerapan gas CO_2 . Selain itu, proses penyepulindapan pada suhu yang lebih tinggi menyebabkan pembentukan ikatan antara TiO_2 dan rGO lebih kerap. Hal ini akan mempengaruhi ciri elektrik dalam pemindahan cas pada sampel ini.

ii. Analisa XRD



Rajah 4.6 Analisis XRD bagi sampel yang menjalani proses penyepuhlingapan pada suhu 600°C dan 800°C

Jadual 4.2 Keputusan XRD bagi sampel yang menjalani proses penyepuhlingapan pada suhu 600°C dan 800°C

Sampel	Fasa	Puncak 2θ (°)	Θ (°)	β _{meas} (°)	β _{corr} (°)	Saiz kristal D (nm)	d (Å)
TiO ₂ /rGO-600°C	Anatase (101)	25.2501	12.62505	0.2850	0.2736	29.76	3.5243
	Rutile (110)	27.1001	13.55005	0.3000	0.2891	28.28	3.2877
	rGO (002)	24.9000	12.45000	0.2500	0.2369	34.35	3.5730
TiO ₂ /rGO-800°C	Anatase (101)	25.2501	12.62505	0.3524	0.3379	24.09	3.5243
	Rutile (110)	27.4450	13.72250	0.1541	0.1172	69.75	3.2472
	rGO (002)	24.9900	12.49500	0.4936	0.4834	16.83	3.5604

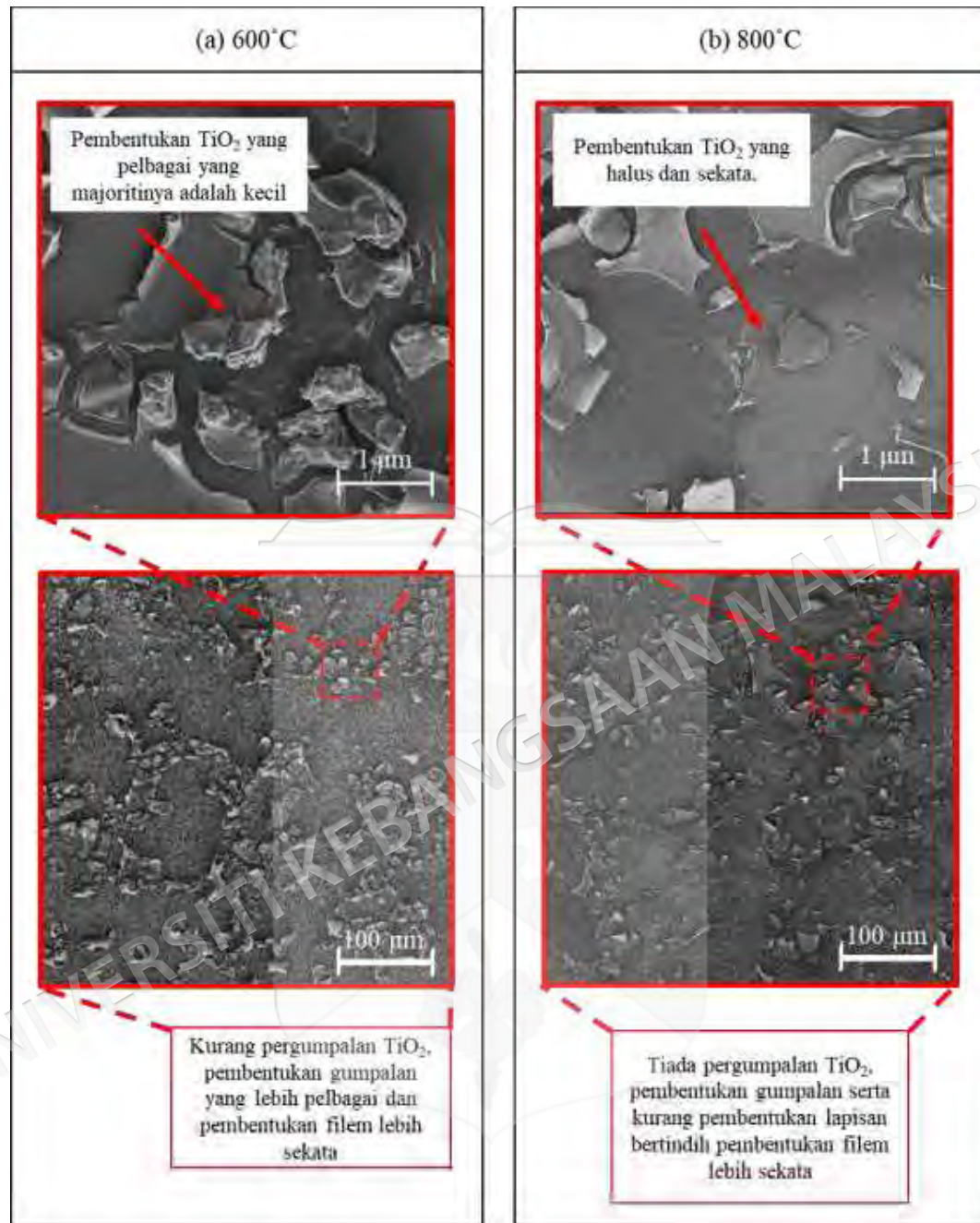
Keputusan XRD menunjukkan bahawa suhu kalsinasi memberi kesan signifikan terhadap saiz kristal, d-spacing, dan ketebalan kristalit bagi sampel TiO₂/rGO. Pada

suhu 600°C, fasa anatase (101) memiliki saiz kristal yang lebih besar (29.76 nm) berbanding pada 800°C (24.09 nm), dengan nilai d-spacing kekal pada 3.524 Å. Ini menunjukkan bahawa peningkatan suhu menghalang pertumbuhan lanjut anatase akibat interaksi dengan rGO, yang bertindak sebagai penghalang sintering dan sekali gus mengurangkan ketebalan kristalit anatase (Kusiak-Nejman et al., 2021). Sebaliknya, fasa rutile (110) menunjukkan pertumbuhan anomali dengan peningkatan saiz kristal daripada 28.28 nm (600°C) kepada 69.75 nm (800°C), berserta pengecilan d-spacing daripada 3.288 Å kepada 3.247 Å. Pertumbuhan ini menandakan kecenderungan rutile untuk mengalami “abnormal grain growth” pada suhu tinggi, yang menghasilkan ketebalan kristalit rutile lebih dominan (Humphreys & Rohrer, 1997). Sementara itu, lapisan rGO (002) menunjukkan pengurangan saiz kristal daripada 34.35 nm kepada 16.83 nm apabila suhu meningkat daripada 600°C kepada 800°C, diikuti dengan sedikit pengecilan d-spacing daripada 3.573 Å kepada 3.560 Å. Keadaan ini membuktikan bahawa peningkatan suhu serta interaksi dengan TiO₂ mengganggu penyusunan lamina graphene, menghasilkan helaian rGO yang lebih nipis atau berkurangan ketebalannya (Chen et al., 2021). Secara keseluruhan, analisis ini menunjukkan bahawa suhu tinggi memacu pertumbuhan rutile yang lebih tebal, manakala anatase dan rGO mengalami penipisan kristalit akibat penghalangan pertumbuhan oleh interaksi matriks TiO₂/rGO. Keadaan morfologi ini dapat dilihat dengan jelas lagi melalui analisa FESEM dalam Rajah 4.7 dan pemetaan atom C, O dan Ti dalam rajah 4.8.

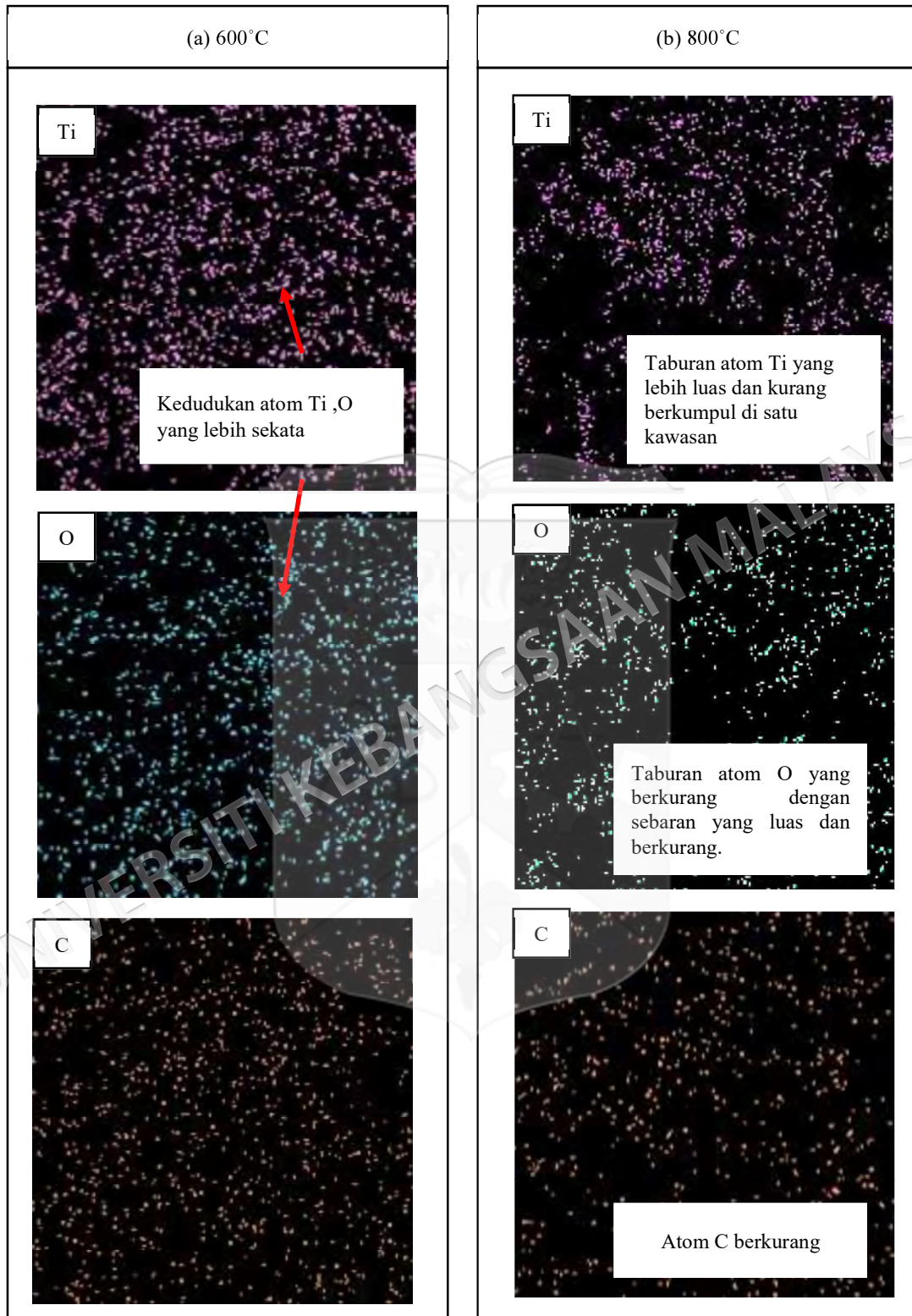
iii. Analisa FE-SEM dan Pemetaan atom

Analisa mikroskop elektron imbasan pelepasan medan (FESEM) dan pemetaan adalah bagi mengenalpasti hasil serakan atom titanium, oksigen dan karbon serta morfologi filem nipis seperti yang diilustrasikan dalam rajah 4.7 dan 4.8 bagi komposit TiO₂/rGO yang menjalani proses penyepuhlindapan pada suhu 600°C dan 800°C dalam atmosfera lengai. Berdasarkan rajah 4.8, jelas menunjukkan bahawa serakan taburan TiO₂ dengan baik pada helaian rGO kerana kedua-dua sampel, masing-masing mengalami serakan atom Ti yang sama dengan atom C. Lapisan grafin oksida yang telah dikurangkan dengan beberapa kumpulan berfungsi yang kekal padanya meningkatkan kecekapan pengikatan zarah nano TiO₂. Nanozarah yang melekat dengan baik meningkatkan penempatan pasangan elektron, keadaan pinggir dan ikatan kovalen (Ben

Haj Othmen et al. 2018; Kemat et al. 2020). Seterusnya, peningkatan suhu penyepuhlindapan menyebabkan pembentukan TiO_2 . Yang lebih halus dan sekata. Berdasarkan keputusan FTIR dan XRD pada rajah 4.5 dan 4.6, menunjukkan rGO mengalami pengoksidaan atau penurunan kumpulan oksida. Interaksi Ti-O-C juga meningkatkan antara TiO_2 dan permukaan grafin, memperbaiki kestabilan dan meningkatkan kesan komposit antara TiO_2 dan grafin. Nanozarah TiO_2 membentuk lapisan bersilang ke dalam helaian grafin bertingkat yang meningkatkan putaran keadaan pinggir lapisan grafin seterusnya meningkatkan tingkah laku magnetik komposit (Yu Chen et al. 2015). TiO_2 dan GO boleh berinteraksi melalui daya tarikan Van der Waals, yang merupakan daya tarik lemah antara molekul atau atom. Walaupun interaksi ini tidak sekuat ikatan kovalen, ia masih penting dalam memastikan TiO_2 tersebar dengan baik di atas permukaan GO atau rGO pada suhu tinggi (Williams et al. 2008). Pembentukan TiO_2 yang bergumpal dengan saiz yang berbeza-beza pada sampel 600°C dapat meningkatkan pemindahan elektron dan cas tetapi, ia mengurangkan kawasan permukaan yang boleh memberikan interaksi dengan analit, kerana sebahagian permukaan menjadi terlindung dalam gumpalan (Muthee & Dejene 2020). Selain itu, gumpalan yang lebih besar melambatkan pergerakan analit ke permukaan penerima, menyebabkan masa tindak balas penerima bio untuk menghasilkan output lebih lama (G. Li et al. 2010; Wiranwetchayan et al. 2017). Hal ini boleh mengurangkan kepekaan penerima bio.



Rajah 4.7 Analisis FESEM bagi sampel yang menjalani proses penyepuhlindapan pada suhu (a) 600°C dan (b) 800°C



Rajah 4.8 Pemetaan taburan atom Ti, O dan C bagi sampel TiO_2/rGO bagi sampel yang menjalani proses penyepuhlindapan pada suhu (a) 600°C dan (b) 800°C

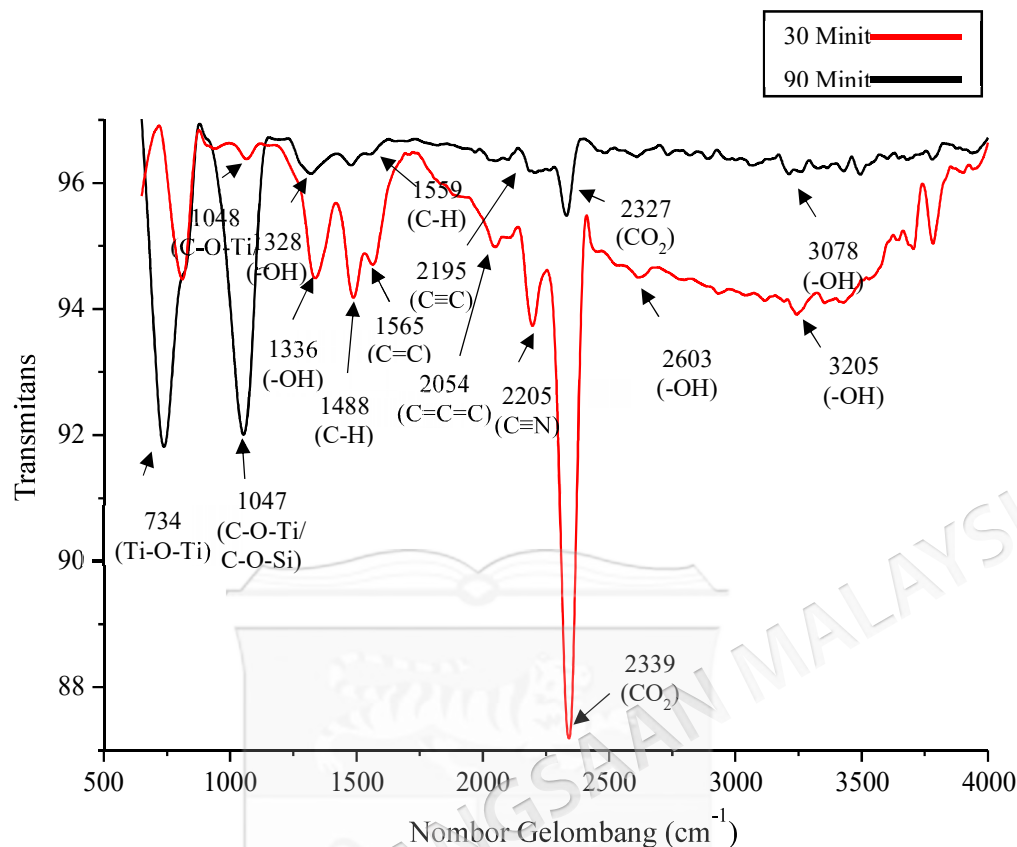
b. Analisa Kesan Masa Penyepuh Lindapan pada pembentukan filem nipis TiO₂/rGO

Filem nipis TiO₂/rGO dicirikan dengan Spektroskopi InfraMerah (FTIR), Difraksi X-Ray (XRD) dan Mikroskop Elektron Imbasan Pelepasan Medan (FESEM) selepas menjalani proses penyepuh lindapan bagi mengenalpasti kesan masa penyepuh lindapan TiO₂/rGO terhadap sifat mekanikal dan morfologi. Sampel dengan peratus rGO yang sama telah menjalani proses penyepuh lindapan pada suhu 600°C didalam tiub relau dalam keadaan atmosfera lengai gas H₂/Ar. Kedua-dua sampel, masing menjalani proses selama 30 dan 90 minit.

i. Analisa FT-IR

Analisis spektroskopi FT-IR dijalankan bagi mengesahkan transformasi kumpulan berfungsi pada filem TiO₂/rGO kesan daripada variasi masa penyepuh lindapan (30 minit dan 90 minit). Berdasarkan Rajah 4.9, sampel yang disepuh lindap selama 30 minit masih menunjukkan kehadiran kumpulan berfungsi oksida yang jelas, manakala keamatan puncak tersebut berkurangan secara signifikan atau hilang sepenuhnya bagi sampel 90 minit. Puncak lebar yang diperhatikan dalam julat 3500 cm⁻¹ hingga 2500 cm⁻¹ dikaitkan dengan mod regangan O-H daripada kumpulan karboksil dan alkohol pada rGO, TiO₂, serta serapan lembapan atmosfera. Penurunan keamatan puncak ini pada sampel 90 minit menunjukkan penyingkiran kumpulan hidroksil secara termal yang lebih progresif. Pada sampel 30 minit, penguraian pantas kumpulan berfungsi tertentu menghasilkan pelepasan gas CO dan CO₂ yang banyak. Fenomena ini boleh menyebabkan kerosakan pada struktur helaian rGO akibat eksfoliasi termal semasa pemanasan ultraderas (Kudin et al., 2008). Selain itu, puncak lemah sekitar 3100-2800 cm⁻¹ dikesan sebagai getaran regangan C-H aromatik, yang menandakan suhu penyepuh lindapan tinggi memberikan tekanan mekanikal sehingga mencetuskan kecacatan geometri pada helaian grafin. Kecacatan ini boleh mempengaruhi sifat elektronik dengan mengurangkan panjang laluan pengangkutan balistik dan memperkenalkan pusat penaburan cas (Pei & Cheng, 2012). Seterusnya, puncak keamatan rendah antara 2000 cm⁻¹ hingga 1400 cm⁻¹ dikesan sebagai getaran lenturan C=C aromatik pada kedua-dua sampel. Puncak pada 1484 cm⁻¹ bagi sampel 30 minit

yang lebih dominan merujuk kepada regangan CH_2 . Sementara itu, puncak pada nombor gelombang 2333.5 cm^{-1} dan 2339.8 cm^{-1} terhasil daripada mod regangan CO_2 atmosfera. Keamatan puncak CO_2 yang lebih kuat pada sampel 30 minit berbanding 90 minit menunjukkan kehadiran kumpulan oksida permukaan yang lebih banyak, yang berupaya membentuk ikatan hidrogen intermolekul yang lemah dengan gas CO_2 dalam atmosfera tiub relau (Amarnath & Gurunathan, 2021). Puncak-puncak dalam julat 1047 cm^{-1} hingga 734 cm^{-1} memberikan bukti penting pembentukan ikatan kimia antara TiO_2 dan rGO melalui mod regangan C-O dan Ti-O-Ti. Puncak Ti-O-Ti pada sampel 90 minit didapati lebih tajam dan kuat, menunjukkan bahawa masa penyepuhlindapan yang lebih lama mengukuhkan interaksi kimia antara helaian rGO dan zarah TiO_2 . Penurunan drastik kumpulan oksida pada sampel 90 minit mengesahkan bahawa grafen oksida (GO) telah mengalami proses penurunan termal yang lengkap kepada rGO. Transformasi ini sangat kritikal kerana ia memulihkan struktur pi-terkonjugasi, sekaligus mengembalikan sifat kekonduksian elektrik dan terma yang diperlukan untuk aplikasi penderiaan (W. Liu & Speranza, 2021). Secara keseluruhannya, analisis FT-IR mengesahkan pembentukan hibrid TiO_2/rGO yang stabil melalui kewujudan ikatan Ti-O dan interaksi hidrogen di antaramuka bahan. Kehilangan puncak O-H dan anjakan puncak pada julat $1100\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$ turut memberi petunjuk awal kepada transformasi fasa TiO_2 kepada struktur rutile, yang akan dibincangkan dengan lebih lanjut melalui analisis XRD dalam Rajah 4.5. Kestabilan struktur dan kehadiran tapak aktif ini menyediakan permukaan yang sangat menyokong proses pemfungsian dan imobilisasi biomolekul bagi tujuan penderiaan (Ruidíaz-Martínez et al., 2020).

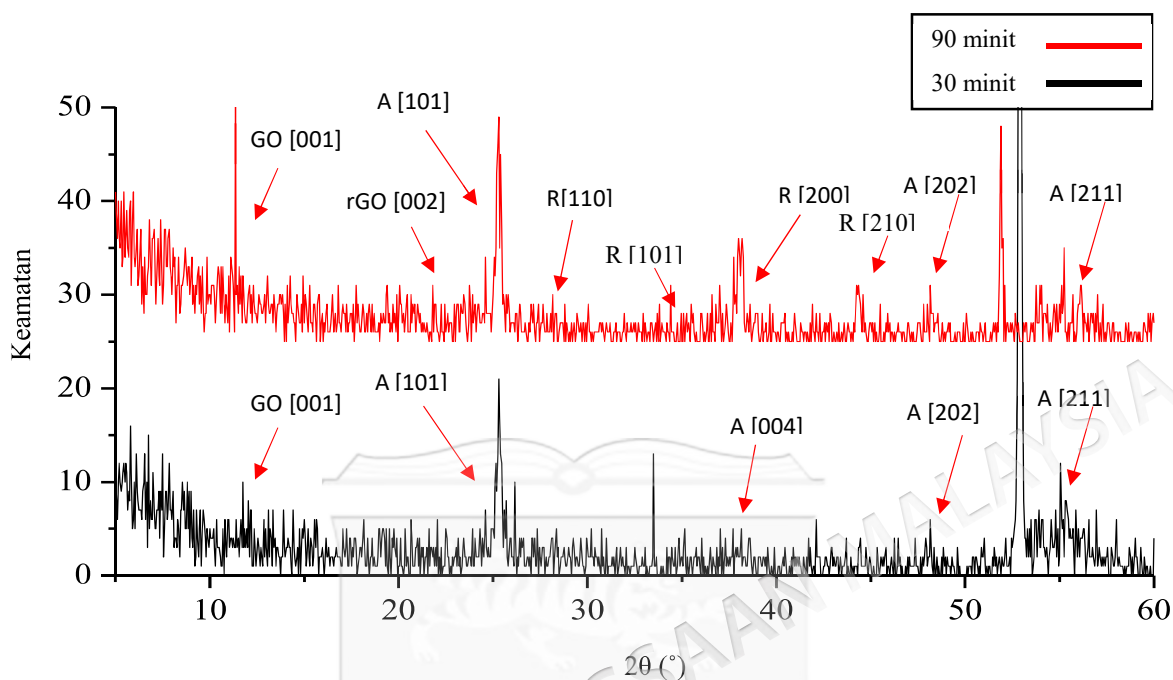


Rajah 4.9 Spektrum FT-IR bagi TiO_2/rGO menjalani penyepuhlindapan selama 60 dan 90 minit

ii. Analisa XRD

Kesan struktur hablur nanozarah TiO_2 yang telah didopkan bersama grafin oksida diterangkan dalam Rajah 4.10, puncak-puncak XRD pada 25.3° , 37.8° , dan 48.0° , yang diindeks kepada satah orientasi (101), (004), dan (200) menunjukkan hablur TiO_2 adalah dalam fasa anatase. Penyepuhlindapan di masa yang lebih lama menyebabkan TiO_2 difasa bercampur. Puncak $2\theta = 27.4^\circ$, 36.8° , 38.5° dan 47.8° yang diindekskan pada orientasi (110), (101), (200), dan (210) pantulan dari hablur rutil TiO_2 , manakala pada $2\theta = 25.4^\circ$, 47.9° dan 54.95° pantulan dari hablur anatase TiO_2 . TiO_2/rGO yang menjalani penyepuhlindapan selama 30 minit membentuk hablur anatase. Puncak lebar pada indeks $2\theta = 24.3^\circ$ pada sampel 90 minit menunjukkan grafin oksida teroksida dan struktur π -konjugat grafin telah dipulihkan dengan ketara pada rGO yang dihasilkan (Y. J. Wang et al. 2016). Kehadiran puncak lebar (002) untuk rGO menunjukkan bahawa

fasa hablur (002) tersusun secara rawak. Pembentukan hablur ini boleh digambarkan melalui analisa FESEM dia rajah 4.11.



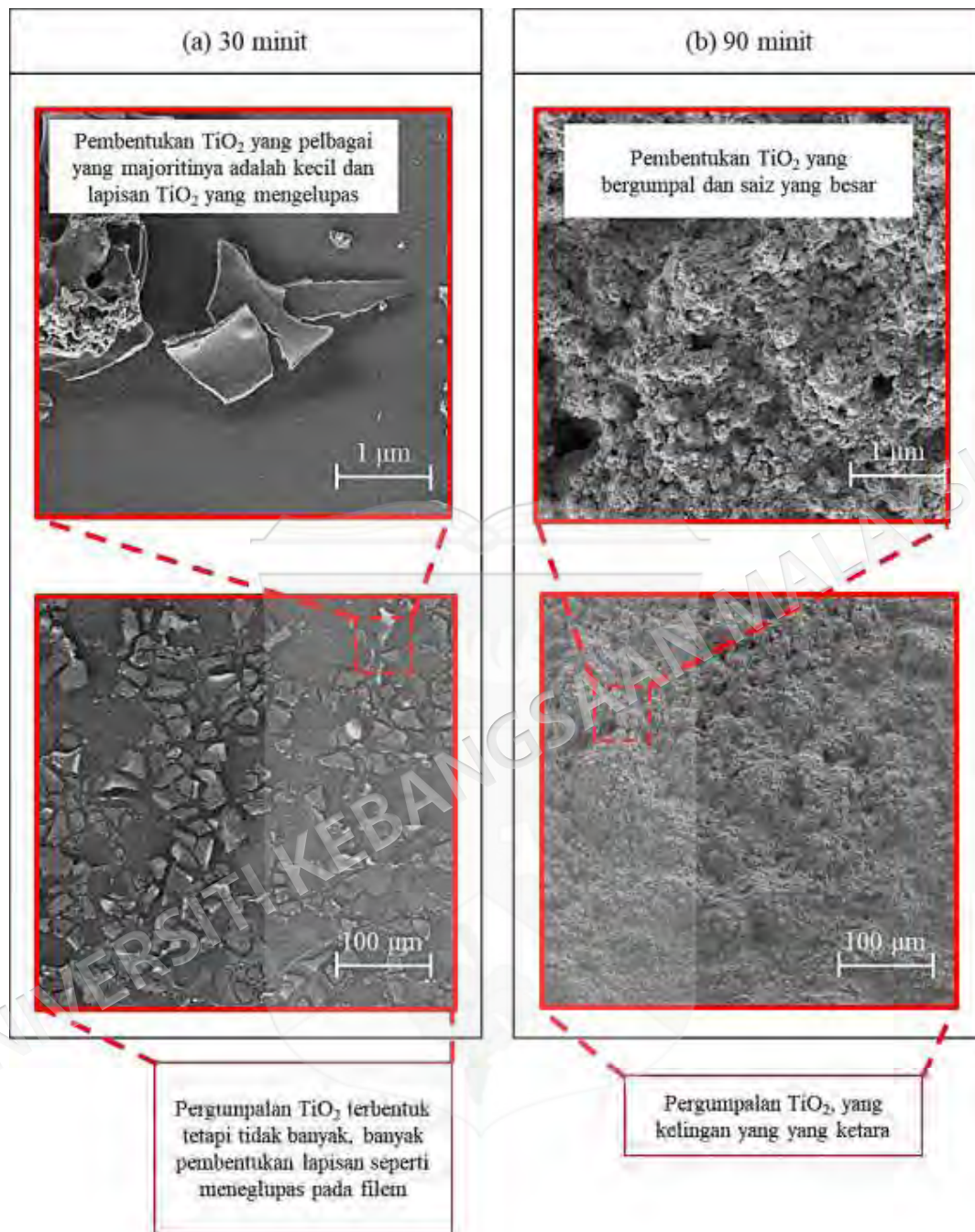
Rajah 4.10 Analisa XRD bagi TiO_2/GO yang menjalani proses penyepuhlindapan selama 30 dan 90 minit

iii. Analisa FE-SEM dan Pemetaan

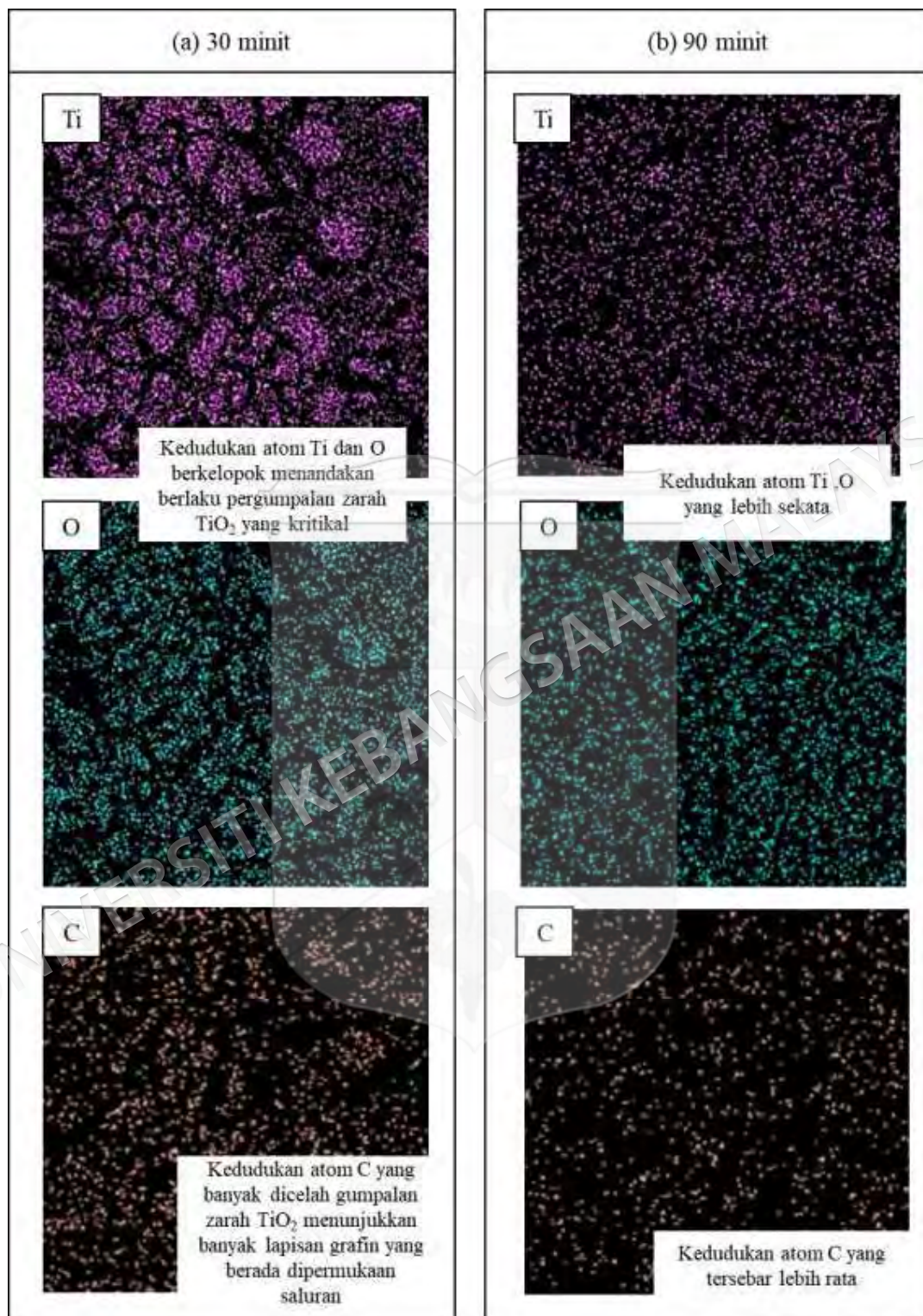
Analisis Mikroskop Elektron Imbasan Pelepasan Medan (FESEM) dan pemetaan EDX dijalankan bagi mengenal pasti morfologi permukaan serta taburan atom titanium (Ti), oksigen (O), dan karbon (C). Rajah 4.7 hingga 4.12 menunjukkan perbandingan filem nipis TiO_2/rGO yang disepuh lindap pada suhu variasi (600°C dan 800°C) serta masa variasi (30 minit dan 90 minit).

Berdasarkan Rajah 4.11 dan 4.12, keputusan pemetaan menunjukkan serakan TiO_2 yang sekata di atas helaian rGO, di mana taburan atom Ti dikesan bertindih dengan taburan atom C. Bagi sampel yang disepuh lindap pada 800°C , pembentukan nanozarah TiO_2 adalah lebih halus dan seragam. Walau bagaimanapun, peningkatan masa penyepuhlindapan sehingga 90 minit menyebabkan nanozarah cenderung untuk bergumpal dan membentuk liang yang lebih besar. Fenomena penggumpalan ini didapati memberi kesan negatif terhadap prestasi penderiaan. Saiz gumpalan yang besar mengurangkan luas permukaan efektif yang tersedia untuk interaksi dengan analit,

selain melambatkan pergerakan biomolekul ke permukaan penderia (G. Li et al., 2010; Muthee & Dejene, 2020). Akibatnya, masa tindak balas penderia menjadi lebih lama dan kepekaan keseluruhan penderia bio akan berkurang (Wiranwetchayan et al., 2017; Pellegrino et al., 2017). B. Mekanisma Interaksi TiO_2 dan rGO. Kecekapan pengikatan nanozarah TiO_2 pada helaian rGO dipengaruhi oleh kehadiran kumpulan berfungsi oksigen yang masih kekal selepas proses penurunan. Penempatan pasangan elektron, keadaan pinggir (edge states), dan pembentukan ikatan kovalen antara bahan meningkatkan kestabilan struktur komposit tersebut (Ben Haj Othmen et al., 2018; Kemat et al., 2020). Interaksi antara TiO_2 dan rGO juga didorong oleh daya tarikan Van der Waals yang memastikan TiO_2 tersebar dengan baik pada permukaan grafin semasa rawatan haba tinggi (Williams et al., 2008). Pembentukan interaksi kimia Ti-O-C bukan sahaja memperbaiki kestabilan mekanikal, malah nanozarah TiO_2 yang bersilang dalam helaian grafin bertingkat ini mampu meningkatkan putaran keadaan pinggir, yang seterusnya mempengaruhi tingkah laku magnetik dan elektronik komposit (Yu Chen et al., 2015). Dapatan ini selari dengan analisis FTIR dan XRD (Rajah 4.9 dan 4.10) yang mengesahkan proses penurunan kumpulan oksida pada rGO berlaku secara progresif mengikut parameter penyepuhlingapan yang ditetapkan.



Rajah 4.11 Analisis FESEM bagi sampel yang menjalani proses penyepuhlindapan selama (a) 30 minit dan (b) 90 minit



Rajah 4.12 Pemetaan taburan atom Ti, O dan C bagi sampel TiO_2/rGO bagi sampel yang menjalani proses penyepuhlindapan pada suhu (a) 30 minit dan (b) 90 minit

4.2.2 Analisa Ciri Elektrik TiO₂/rGO Menggunakan Kaedah Taguchi

Kaedah Taguchi dan pemilihan reka bentuk Taguchi telah diterangkan secara terperinci dalam Bahagian 3.2.5 Kaedah ini merupakan kaedah yang lebih mudah dan cepat berbandingkan menjalankan simulasi secara kaedah faktor penuh (full factorial) (G. Gao et al. 2022). Setiap sampel TiO₂/rGO-FET yang difabrikasi diukur pada perubahan rintangan, ΔR berdasarkan setiap penetapan parameter di dalam Bahagian 3.2.5. 3 faktor sintesis TiO₂/rGO iaitu peratus rGO, suhu penyepuhlindapan dan masa penyepuhlindapan dipilih untuk mengkaji rintangan peranti. Elektrod sumber pada simulasi dimalarkan pada voltan = 0V manakala get (G) dimalarkan pada voltan = 200mV. Voltan pada Salir (S) di variasi dari -1V ke +3V.

Jadual 4.1 menunjukkan hasil nilai perubahan rintangan, ΔR bagi setiap sampel tindak balas selepas imobalisasi analit, sisihan piawai yang mewakili hingar dan nisbah S/N merujuk kepada nisbah tindak balas dan hingar bagi setiap sampel. Kebisingan dalam nisbah isyarat-ke-hingar (SNR) merujuk kepada variasi atau fluktuasi rawak yang boleh mempengaruhi isyarat keluaran, tetapi tidak berkaitan dengan isyarat biologi sebenar yang dikehendaki. Kebisingan dalam penderia bio boleh timbul dari pelbagai sumber dan boleh memberi impak yang besar terhadap ketepatan dan kebolehppercayaan pengukuran. Rintangan bagi setiap sampel dikira menggunakan hukum Ohm seperti yang dinyatakan dalam formula (4.1). Berdasarkan hasil pengukuran arus-voltan (I-V) FET seperti dalam formula (4.1). Dimana, R = rintangan (Ω), I_D = arus salir (A) dan V = voltan salir (V). Manakala, nisbah S/N merujuk kepada fungsi logaritma yang membantu untuk menganalisis data serta meramal hasil optimum.

$$R = \frac{V}{I} \quad (4.1)$$

$$\Delta R = R_i - R_0 \quad (4.2)$$

Jadual 4.1 Hasil keputusan eksperimen bagi setiap parameter

Sampel	Perubahan Rintangan, ΔR	Sisihan piawai, σ	SNR (dB)
1	7.93E+10	1.26E-12	27.97
2	4.17E+10	1.60E-12	24.16

3	2.18E+11	9.87E-13	33.44
4	3.40E+10	1.13E-13	34.78
5	6.84E+10	9.19E-13	28.72
6	8.30E+10	1.23E-12	28.29
7	1.11E+12	1.61E-12	38.39
8	4.78E+10	1.41E-12	25.29
9	3.83E+10	4.99E-13	28.86
10	3.53E+11	2.93E-13	40.81
11	8.89E+10	3.66E-13	33.86
12	1.95E+10	1.50E-13	31.15
13	1.91E+11	4.68E-13	36.11
14	9.73E+10	5.28E-13	32.65
15	2.16E+10	3.48E-13	27.92
16	4.18E+10	5.28E-13	28.99
17	1.71E+10	6.00E-13	24.56
18	1.06E+11	5.59E-13	32.79

Jadual 4.1 Hasil keputusan eksperimen bagi setiap parameter

Ciri	% rGO	Masa (min)	Suhu (°C)
ΔR (minimum)	3.0%	60	400
Sisihan Piawai	0.5%	30	400
SNR (maksimum)	0.5%	30	800

Terdapat tiga kategori ciri prestasi SNR iaitu ‘nominal terbaik’, ‘terbesar terbaik’ dan ‘terkecil terbaik’. Kajian ini adalah bagi mendapatkan parameter terbaik sintesis TiO_2/rGO bagi penderia bio yang mempunyai kejelasan isyarat yang tinggi dan ketepatan, maka nisbah S/N yang ‘terbesar terbaik’ dipilih dan dikira menggunakan persamaan 4.1 menggunakan perisian Minitab-16. Berdasarkan Jadual 4.1, nisbah S/N optimum diwakili oleh nisbah S/N terbesar iaitu dengan nilai 40.81 dB pada Sample 10.

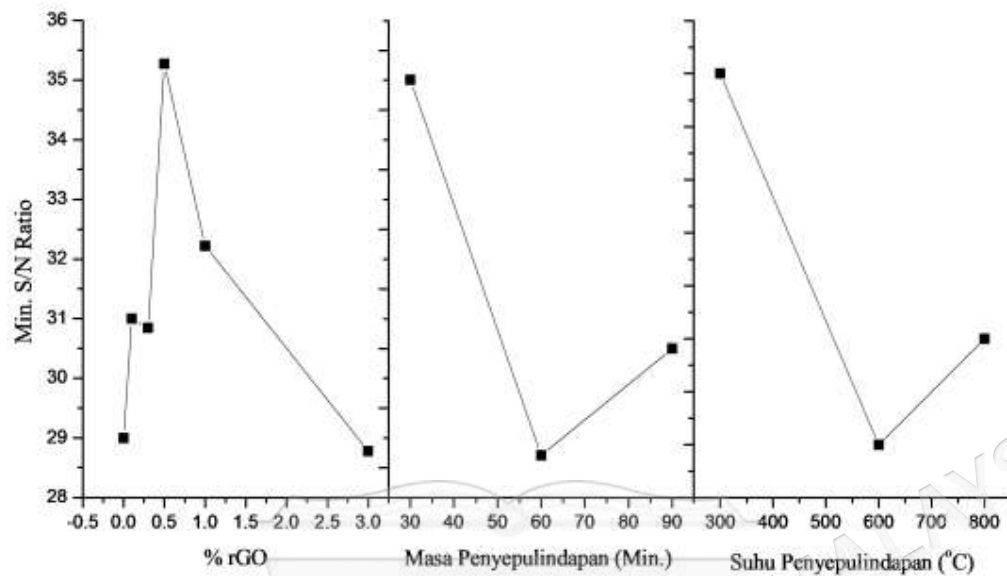
$$S/N = 10 \log \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2} \right) \quad (4.3)$$

Dimana, n adalah bilangan pengukuran dan Y merupakan nilai ΔR . Isyarat dalam penerima bio mewakili tindak balas bermakna yang berkaitan dengan pengesanan analit sasaran, manakala hingar merujuk kepada fluktuasi rawak atau gangguan yang boleh mengganggu ketepatan pengukuran. SNR adalah metrik prestasi yang penting untuk penerima bio, kerana ia menunjukkan keupayaan penerima untuk membezakan isyarat sebenar dari gangguan latar belakang. Rajah 4.13 menunjukkan maklumat tindak balas SNR bagi “terbesar terbaik” pada setiap faktor terhadap hasil tindak balas ΔR terbaik. Jadual 4.2 menunjukkan hasil keputusan mengenai kedudukan faktor yang paling mempengaruhi penghasilan rintangan.

Jadual 4.2 Jadual tindak balas S/N

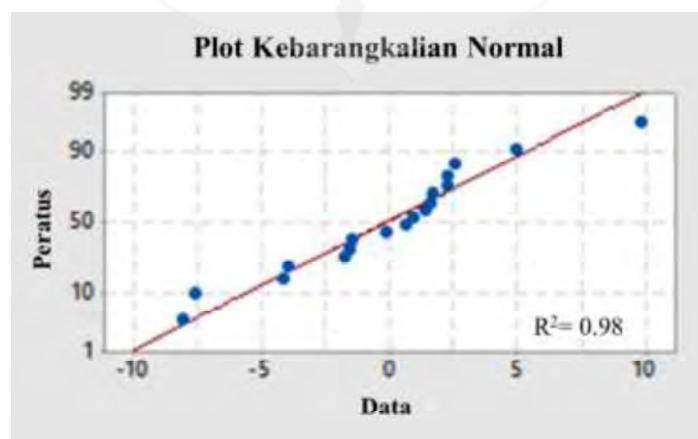
Tahap	Peratus rGO	Masa	Suhu
		Penyepuhlindapan, t	penyepuhlindapan, T
1	29.00	34.51	35.00
2	31.00	28.21	28.00
3	30.84	30.00	30.00
4	35.27	-	-
5	32.22	-	-
6	28.78	-	-
Delta	6.49	6.30	7.00
Pangkat	2	3	1

Berdasarkan Jadual 4.2 dapat dijelaskan susunan kepentingan faktor adalah seperti berikut: suhu penyepuhlindapan > peratus rGO > masa penyepuhlindapan.



Rajah 4.13 Min. Nisbah S/N bagi "terbesar terbaik" pada setiap faktor

Rajah 4.14 menunjukkan plot kebarangkalian normal (Normal Probability Plot) bagi data tindak balas SNR. Data pada plot menunjukkan kualiti model dan kebolehan model dalam merancang data. Berdasarkan Rajah 4.14, data agihan pada plot menunjukkan data tidak berserakan jauh dari garisan lurus merah. Nilai $R^2 = 0.98$ pada graf plot merupakan 0.98 yang membuktikan model simulasi adalah satu model yang tepat (Kumar et al. 2019).



Rajah 4.14 plot Kebarangkalian Normal

Keputusan ini telah menunjukkan penggabungan parameter tertentu bagi setiap faktor yang dititikberatkan dalam menghasilkan ramuan yang terbaik dalam sintesis TiO_2/rGO memberi kesan terhadap tahap kehabluran, ikatan antara muka TiO_2/rGO , serta ketumpatan kecacatan struktur yang dicapai.

4.2.3 Rumusan Parameter Pembentukan TiO_2/rGO sebagai Penderia Bio

Penentuan parameter yang terbaik bagi filem nipis TiO_2/rGO merupakan aspek kritikal dalam kajian ini bagi menjamin kepekaan dan kebolehpilihan penderia bio yang tinggi. Walaupun analisis kesan utama secara berasingan mencadangkan penggunaan 0.5% rGO, masa rawatan 30 minit, dan suhu 300 °C, pemilihan resipi akhir peranti tidak ditentukan oleh faktor tunggal tersebut. Sebaliknya, penentu resepi terbaik dilakukan melalui kaedah reka bentuk eksperimen Taguchi berdasarkan nisbah isyarat-ke-hingar (SNR) tertinggi. Kaedah ini memberikan penilaian yang lebih menyeluruh kerana mengambil kira pengaruh gabungan serta interaksi antara semua parameter pemprosesan terhadap prestasi keseluruhan peranti, berbanding kesan terasing bagi setiap faktor.

Secara teknikalnya, setiap faktor pemprosesan memberikan kesan signifikan terhadap komposisi kumpulan berfungsi serta morfologi struktur TiO_2/rGO . Penambahan 0.5% rGO ke dalam TiO_2 didapati meningkatkan kecekapan penghantaran cas melalui pembentukan laluan pengaliran yang lebih baik dan memperbaiki serakan bahan tanpa mengubah fasa kehablurannya. Walau bagaimanapun, pendopan rGO yang berlebihan perlu dielakkan kerana boleh membentuk rangkaian grafina oksida yang terlalu tebal, seterusnya mewujudkan perangkap elektron yang menyekat pergerakan pembawa cas. Fenomena ini bukan sahaja mengurangkan kelaliran elektrik keseluruhan komposit, malah meningkatkan keperluan voltan dan memanjangkan masa tindak balas penderiaan bio.

Selain itu, parameter suhu dan masa penyepuhlindapan memainkan peranan penting dalam mengurangkan kecacatan struktur dan meningkatkan kelaliran elektrik. Namun, suhu yang terlalu tinggi atau masa yang terlalu lama boleh menyebabkan pengurangan melampau pada kumpulan berfungsi oksigen, yang seterusnya

mengurangkan bilangan tapak aktif untuk interaksi biomolekul. Malah, suhu yang melangkaui tahap tertentu berisiko menukarkan fasa kehabluran TiO_2 daripada anatase kepada rutil, yang mengakibatkan saiz zarah menjadi lebih besar, mengurangkan luas permukaan khusus, serta menjejaskan keupayaan pengikatan biomolekul pada permukaan penderia.

Hasil analisis Taguchi menunjukkan bahawa Sampel 10, yang difabrikasi menggunakan 0.5% rGO, suhu rawatan haba $800\text{ }^\circ\text{C}$, dan tempoh 30 minit, mencapai nilai SNR tertinggi. Keputusan ini membuktikan bahawa peningkatan tahap kehabluran dan penambahbaikan ikatan antara muka TiO_2/rGO pada suhu $800\text{ }^\circ\text{C}$ adalah lebih dominan dalam menjamin konsistensi, keteguhan, dan kebolehlungan peranti berbanding kekangan faktor individu yang lain. Oleh itu, kombinasi parameter pada Sampel 10 telah dipilih sebagai resipi yang terbaik bagi fabrikasi peranti TiO_2/rGO -FET untuk aplikasi penderiaan DNA.



Rajah 4.15 Gambarajah TiO_2/rGO -FET yang digunakan untuk pengesanan DNA

4.3 ANALISA IKATAN KIMIA PERMUKAAN TiO_2/rGO -FET

Bahagian ini akan menerangkan mengenai analisa kimia pada permukaan TiO_2/rGO yang difungsikan dengan difungsikan menggunakan penghubung kovalen 3-trietoksisililpropilamina (APTES) dan glutaraldehida (GA). Hasil analisis FT-IR dibincangkan berdasarkan pendekatan pada tindak balas penghubung dengan kumpulan fungsi pada permukaan.

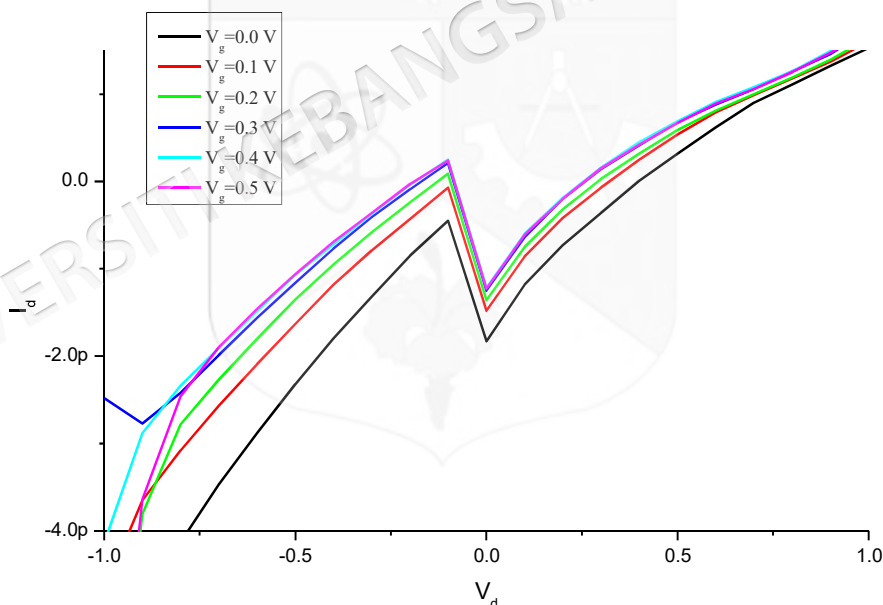
Pemfungsian pada permukaan dengan penghubung kovalen dan bukan kovalen dilakukan pada grafin FET yang optimum. Peranti TiO_2/rGO -FET yang optimum yang akan difungsikan dengan penghubung kovalen Spektrum FT-IR telah direkodkan bagi mengesahkan kesan masa penyepuhlindapan terhadap kumpulan berfungsi pada filem TiO_2/rGO . Pada TiO_2/rGO -FET kosong, kumpulan berfungsi oksida masih dapat dikenalpasti puncak lebar antara 3500 cm^{-1} dan 2500 cm^{-1} yang dihasilkan oleh getaran mod regangan O-H karboksi, O-H alkohol dari rGO, TiO_2 dapat diperhatikan. Seterusnya, puncak-puncak di sekitar frekuensi 1047 sehingga 734 cm^{-1} adalah hasil getaran dari kumpulan berfungsi ikatan kimia antara TiO_2 dan rGO seperti regangan C-O dan regangan Ti-O-Ti. Selain itu, puncak yang sebelumnya berada dalam julat 1047 cm^{-1} hingga 734 cm^{-1} , yang dikaitkan dengan regangan C-O dan Ti-O-Ti, menunjukkan sedikit peralihan dan perubahan keamatan, mencerminkan gangguan dalam struktur asal akibat interaksi kimia dengan molekul baru. Selain itu, puncak baharu sekitar 2900 cm^{-1} diperhatikan, menunjukkan kehadiran getaran C-H daripada rantai alkil dalam struktur APTES. Puncak sekitar 1048 cm^{-1} turut muncul, yang berkaitan dengan regangan Si-O-Si akibat pemendapan APTES pada permukaan TiO_2/rGO . Perubahan ini mengesahkan kejayaan pemperfungsian dengan APTES, yang bertindak sebagai agen pemaat untuk proses seterusnya.

Selepas pemfungsian dengan GA, spektrum FTIR menunjukkan perubahan ketara, terutamanya dengan kemunculan puncak dalam julat 1651 cm^{-1} yang dikaitkan dengan regangan C=O daripada kumpulan aldehid dan karbonil. Puncak ini menunjukkan bahawa GA telah berjaya berinteraksi dengan kumpulan amina dari APTES melalui tindak balas ikatan kovalen. Selain itu, keamatan puncak N-H menurun, mencerminkan pengurangan kumpulan amina bebas akibat pembentukan ikatan antara APTES dan GA. Selain itu, puncak dalam julat 1213 cm^{-1} yang dikaitkan dengan regangan C-N turut diperhatikan, menunjukkan kehadiran ikatan baru yang terbentuk semasa interaksi antara GA dan APTES. Perubahan ini membuktikan bahawa GA telah berjaya berfungsi sebagai penghubung yang mengandungi kumpulan aldehid aktif, yang sedia untuk berinteraksi dengan DNA

4.4 ANALISA TiO₂/RGO-FET MENGESAN DNA

Analisa prestasi penerima TiO₂/rGO-FET menunjukkan bahawa komposit TiO₂/rGO berupaya bertindak sebagai lapisan saluran pengalir yang sensitif terhadap kehadiran molekul DNA. Kehadiran rGO meningkatkan kekonduksian elektrik dan memudahkan pemindahan cas, manakala TiO₂ menyediakan tapak aktif untuk interaksi biomolekul. Apabila DNA terikat pada permukaan saluran, perubahan cas permukaan menyebabkan peralihan arus saluran dan rintangan peranti yang boleh dikesan secara elektrik. Perubahan ini membuktikan keupayaan TiO₂/rGO-FET sebagai penerima bio yang peka dengan tindak balas yang stabil dan boleh diulang. Keputusan ini menunjukkan potensi tinggi TiO₂/rGO-FET untuk aplikasi pengesanan DNA secara pantas dan berkepekatan tinggi.

4.4.1 Penentuan nilai V_g



Rajah 4.17 Graf lengkung Arus-Voltan (I_{ds} - V_{ds}) untuk TiO₂/rGO-FET (V_{ds} sapuan -1 V hingga 1 V dan bias dengan V_{gs} = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 dan 0.5 V

Rajah 4.17 (a) Graf lengkung Arus-Voltan (I_{ds} - V_{ds}) untuk TiO₂/rGO-FET (V_{ds} sapuan -1 V hingga 1 V dan bias dengan V_{gs} = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 dan 0.5 V

V_g	Kecerunan Graf	Kuasa Maksimum (W)
0.0	3.23156 E-12	6.13 E-12

0.1	2.62753E-12	4.69 E-12
0.2	2.07684E-12	7.72 E-12
0.3	2.10825E-12	2.77 E-12
0.4	2.28727E-12	4.14 E-12
0.5	2.16549E-12	7.58 E-12

Daripada jadual di atas, dapat dilihat bahawa nilai kecerunan graf bagi semua V_g berada dalam lingkungan 2.0×10^{-12} hingga 3.2×10^{-12} Siemens. Nilai ini mewakili saluran keraliran atau keupayaan arus mengalir mengikut perubahan voltan saluran (V_d). Secara umum, apabila V_g meningkat daripada 0.0 V ke 0.5 V, kecerunan menunjukkan sedikit penurunan dan kemudian stabil sekitar 2.1×10^{-12} S. Ini bermaksud peningkatan voltan gerbang (V_g) tidak menyebabkan perubahan besar pada saluran keraliran, menandakan bahawa transistor ini berada pada tahap operasi dengan arus bocoran yang sangat kecil.

Bagi kuasa maksimum, nilai tertinggi dicatatkan pada $V_g = 0.2$ V (7.72×10^{-12} W) dan $V_g = 0.5$ V (7.58×10^{-12} W), manakala nilai terendah berlaku pada $V_g = 0.2$ V (2.77×10^{-12} W). Perbandingan ini menunjukkan bahawa keadaan operasi pada $V_g = 0.2$ V adalah lebih cekap dari segi penggunaan kuasa kerana ia menghasilkan kuasa terendah dan arus saluran lebih dominan sehingga kuasa maksimum menjadi paling tinggi.

Secara keseluruhan, analisis ini menunjukkan terdapat *trade-off* antara kecerunan graf dan kuasa maksimum. Walaupun kecerunan tidak banyak berubah dengan V_g , pemilihan V_g yang sesuai bergantung pada matlamat eksperimen: $V_g = 0.2$ V dapat minimakan pemanasan dan kehilangan kuasa, maka $V_g = 0.2$ V lebih sesuai digunakan.

4.4.2 Analisa Pengesanan DNA

FET berasaskan TiO_2/rGO berfungsi dengan cara mengesan arus. Rajah 4.17 (a) menunjukkan lengkung arus-voltan dan (b) graf yang diperbesar mengenai interaksi antara FET berasaskan TiO_2/rGO dengan biomolekul pada setiap langkah

pengubahsuaian. Graf ini menunjukkan tindak balas I_{ds} - V_{ds} apabila FET TiO_2/rGO telah difungsikan dengan pautan APTES dan GA, dipegang dengan prob ssDNA, disekat dengan etanolamina dan interaksi dengan DNA sasaran menggunakan sasaran DNA sebanyak 10 μM .

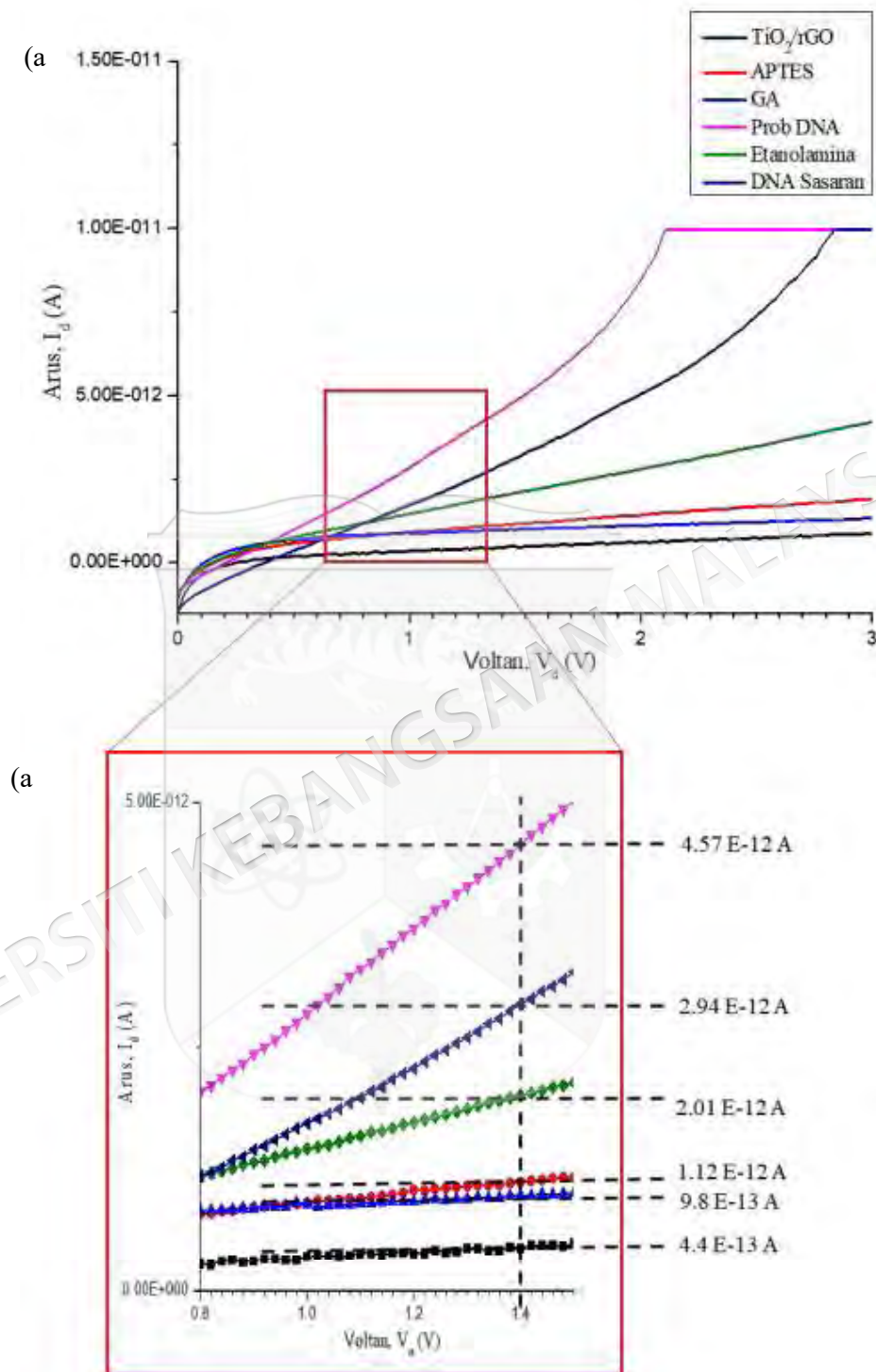
Berdasarkan graf tersebut, terdapat pergeseran dalam lengkung pemindahan pada setiap langkah pengubahsuaian dan pergeseran dalam voltan pada salir telah dibentangkan dalam Rajah 4.17, rGO adalah bahan yang sangat berliiran dan boleh mengurangkan penggabungan elektron-lubang dengan berkesan. Apabila TiO_2 digabungkan dengan rGO, struktur bahan tersebut membolehkan pemisahan dan pengangkutan elektron yang lebih baik, menghalang mereka daripada bergabung semula dengan terlalu cepat (Tamang et al. 2023).

Perubahan dalam lengkung pemindahan selepas pengubahsuaian permukaan dikaitkan dengan perubahan permukaan akibat penyerapan cas pada permukaan TiO_2/rGO (Devi et al. 2024). Berdasarkan Rajah 4.17, mekanisme penderiaan untuk penderia bio TiO_2/rGO -FET penderia bio bagi mengesan DNA telah dianalisis. Ia dapat dilihat bahawa graf menunjukkan peningkatan arus di mana arus meningkat dari 4.4×10^{-13} A ke 1.12×10^{-12} A apabila APTES diperkenalkan kepada lapisan TiO_2/rGO . Ini mungkin disebabkan oleh pemindahan elektron dari APTES ke TiO_2/rGO selepas APTES bertindakbalas dengan kumpulan berfungsi oksida pada permukaan TiO_2/rGO dan membentuk ikatan kovalen. Ini menyebabkan elektron dipindahkan ke TiO_2/rGO , menyebabkan kesan pendopan jenis-n pada permukaan TiO_2/rGO dan seterusnya meningkatkan kealiran (Bierwagen 2015). Ikatan kovalen APTES pada TiO_2/rGO berlaku apabila kumpulan berfungsi alkosisilana dan kumpulan oksida seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 3.12, manakala terminal lain dalam molekul APTES memanjangkan kumpulan amina bebas, membolehkan pelekatan kovalen dengan pengikat GA.

Seterusnya, apabila GA dipasifkan pada permukaan TiO_2/rGO yang telah berfungsi dengan APTES, ia bertindak balas dengan kumpulan amina APTES dan membentuk ikatan kovalen yang stabil. Penurunan arus selepas imobalisasi GA adalah disebabkan GA tidak terdapat elektron bebas yang dapat dialirkan. Proses pepadanan

silang (ikatan GA dengan APTES) mungkin sedikit mengubah ketumpatan elektron di sekitar kawasan tindak balas, tetapi ia tidak menghasilkan elektron bebas yang boleh bergerak bebas seperti dalam bahan pengalir. Seterusnya, terminal lain dalam molekul GA memanjangkan kumpulan aldehida bebas, membolehkan pelekatan kovalen dengan prob DNA yang telah dimodifikasi dengan kumpulan amina pada hujung rantain bes (Fathil et al. 2017, 2018).

Apabila DNA yang dibebani secara negatif bersentuhan dengan permukaan TiO_2/rGO , tahap tenaga fermi menurun, menyebabkan pembawa lubang dalam saluran TiO_2/rGO . Peningkatan dalam kepekatan pembawa lubang membawa kepada pergeseran arus meningkat dalam ciri pemindahan ($I_{\text{ds}}-I_{\text{ds}}$). Ini menunjukkan bahawa prob DNA yang dipegang menyebabkan pendopan jenis-n pada saluran TiO_2/rGO di mana graf meningkat sehingga ke $4.57\text{E}-12$ A (Chiticaru et al. 2019). Pemfungsian permukaan TiO_2/rGO kepada etanolamina untuk menyekat pengikatan tidak khusus pada permukaan peranti menyebabkan peralihan lengkung ke menurun dari $4.57\text{E}-12$ A ke $2.01\text{E}-12$ A. Hal ini kerana tiada pemindahan cas berlaku. Oleh itu, ia menunjukkan keseluruhan permukaan telah bertindakbalas dengan ikatan APTES/GA/prob. Akhir sekali, selepas menginkubasi peranti dengan sasaran DNA $10\text{ }\mu\text{M}$, arus meningkat dari $2.01\text{E}-12$ A ke $2.94\text{E}-12$ A. pergeseran lengkung pemindahan ke atas kerana terdapat pemindahan elektron dari DNA.



Rajah 4.17 (a) Graf lengkung Arus-Voltan (I_{ds} - V_{ds}) untuk TiO_2/rGO -FET (V_{ds} sapuan -1 V hingga 3 V dan bias dengan $V_{gs} = 0.2$ V) pada langkah pengubahsuaian permukaan yang berbeza dan pengikatan prob DNA-DNA sasaran dengan sasaran DNA $10\text{ }\mu\text{M}$. (b) Graf diperbesar yang menunjukkan pergeseran arus salir pada setiap pengubahsuaian permukaan.

4.5 ANALISA TiO₂/RGO-FET MENGESAN DNA

Bahagian ini membentangkan hasil penderiaan DNA menggunakan peranti FET berasaskan komposit TiO₂/rGO. Analisis memfokuskan kepada perubahan arus saluran (I_d) akibat modulasi cas permukaan semasa interaksi antara prob DNA dan sasaran DNA berlaku.

4.5.1 Analisa Kepekaan

Kepekaan penderia bio TiO₂/rGO-FET terhadap pengesanan DNA telah dinilai dengan menganalisis hubungan antara logaritma kepekatan DNA dan arus saluran (I_d) pada voltan get tetap ($V_g = 0.2$ V). Seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 4.18 lengkung penentuan, persamaan regresi linear yang diperoleh ialah:

$$y = 0.119 \times 10^{-13} + 2.55133 \times 10^{-12}$$

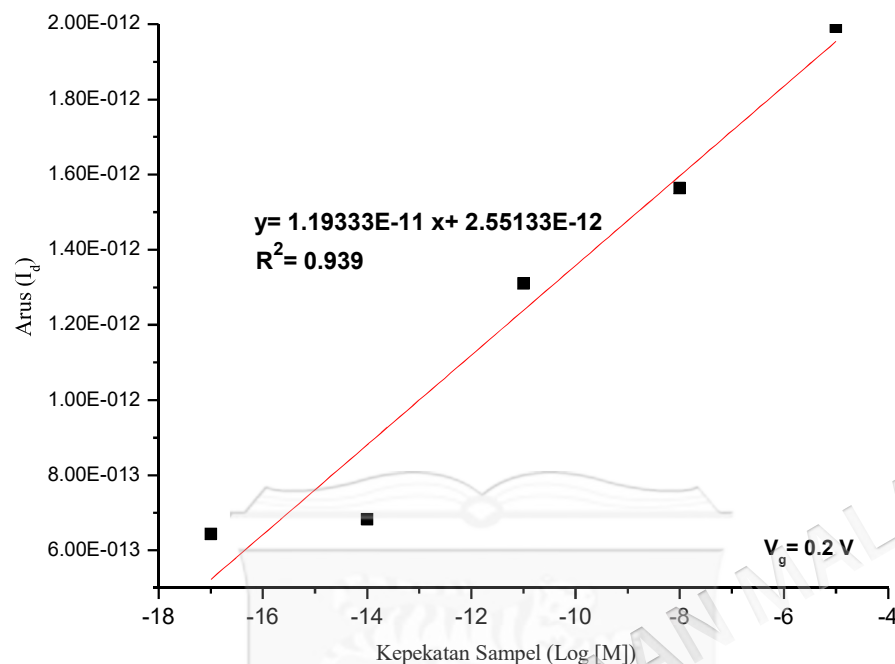
dengan pekali korelasi ($R^2 = 0.939$), yang mengesahkan hubungan linear yang kuat antara arus dan kepekatan analit (Shao et al., 2010). Hasil kajian ini menunjukkan bahawa penderia bio berasaskan TiO₂/rGO mempunyai kepekaan yang tinggi dalam pengesanan DNA, sebagaimana ditunjukkan oleh nilai kecerunan 0.119 pA/log[M]. (Tarasov et al., 2012). Walaupun nilai kecerunan adalah negatif, hal ini tidak menjejaskan kepekaan sebenar penderia bio kerana nilai negatif hanya menunjukkan arah tindak balas isyarat; peningkatan kepekatan DNA menyebabkan pengurangan arus akibat interaksi elektrostatik antara cas negatif DNA dengan permukaan TiO₂/rGO (Pui et al., 2009; Kim et al., 2007).

Kepekaan penderia bio ini bergantung kepada dua faktor utama, iaitu keupayaan permukaan TiO₂/rGO untuk menyediakan tapak aktif yang banyak bagi proses immobilisasi DNA serta sifat pengaliran elektrik yang mempercepatkan pemindahan elektron (Zhang et al., 2015; Kamat, 2010). Gabungan ini membolehkan peranti digunakan untuk pengesanan DNA pada julat kepekatan yang sangat luas, daripada mikromolar sehingga attomolar (Cai et al., 2014; Hwang et al., 2020). Jika

dibandingkan dengan penderia konvensional seperti CNT atau grafin tulen, kepekaan TiO_2/rGO adalah lebih baik kerana CNT dan grafin biasanya memerlukan pengubahsuaian tambahan untuk meningkatkan tapak aktif (Varghese et al., 2015). Penggabungan TiO_2 dengan rGO memberikan sinergi semula jadi, di mana TiO_2 bertindak sebagai pusat aktif manakala rGO berfungsi sebagai pemangkin konduktif (Wang et al., 2011).

Tambahan pula, kepekaan penderia bio ini adalah sederhana berbanding beberapa FET canggih yang dilaporkan dalam literatur, yang mencapai kepekaan pada julat 10^{-12} hingga 10^{-10} A (g/mL) atau had pengesanan sehingga tahap femtomolar (Cui et al., 2001; Gao et al., 2011; Pan et al., 2018). Walau bagaimanapun, hasil ini adalah signifikan memandangkan struktur peranti yang ringkas serta kaedah fabrikasi yang digunakan. Kepekaan yang tinggi juga secara langsung mempengaruhi had pengesanan (LOD) penderia bio. LOD bergantung kepada nisbah antara sisihan piawai arus kosong dan nilai kecerunan. Oleh kerana peranti ini mempunyai kecerunan yang besar (dari segi magnitud), LOD yang diperoleh berada pada paras yang amat rendah, jauh di bawah julat attomolar. Hal ini membuktikan bahawa peranti TiO_2/rGO bukan sahaja peka tetapi juga berpotensi untuk diaplikasikan dalam pengesanan DNA pada peringkat awal, contohnya bagi diagnostik penyakit genetik atau pengesanan patogen pada jumlah yang sangat sedikit.

Secara keseluruhannya, kepekaan tinggi penderia bio TiO_2/rGO ini memberikan kelebihan yang signifikan berbanding penderia lain yang dilaporkan dalam literatur. Keupayaan peranti untuk mengesan DNA dalam julat yang luas dan pada kepekatan ultra-rendah membuktikan bahawa bahan hibrid TiO_2/rGO berpotensi besar sebagai platform generasi baharu dalam pembangunan penderia bio DNA yang lebih cekap, murah, dan mudah digunakan.



Rajah 4.18 Graf linear arus vs kepekatan sasaran bagi penentuan kepekaan FET

4.5.2 Had Pengesanan

Had pengesanan (LOD) ditentukan berdasarkan piawaian IUPAC, iaitu menggunakan nisbah antara sisihan piawai arus kosong (σ) dengan kecerunan garis penentuan (S). Rumus asas yang digunakan adalah seperti berikut:

$$LOD = \frac{3\sigma}{|S|}$$

Dalam kajian ini, penderia bio TiO_2/rGO -FET berjaya mencapai had pengesanan (LOD) yang sangat rendah iaitu 0.166 pM bagi pengesanan jujukan DNA sasaran. Nilai kepekaan (sensitiviti) penderia bio yang diperoleh daripada kecerunan graf kalibrasi ialah 0.119 pA/log[M]. Prestasi ini menunjukkan bahawa penderia mampu menghasilkan perubahan arus yang bererti dan konsisten bagi setiap peningkatan kepekatan DNA, walaupun pada kepekatan yang sangat rendah. Selain itu, arus dasar bagi sampel kosong (air DI) atau blank sample yang diwakili oleh pintasan-

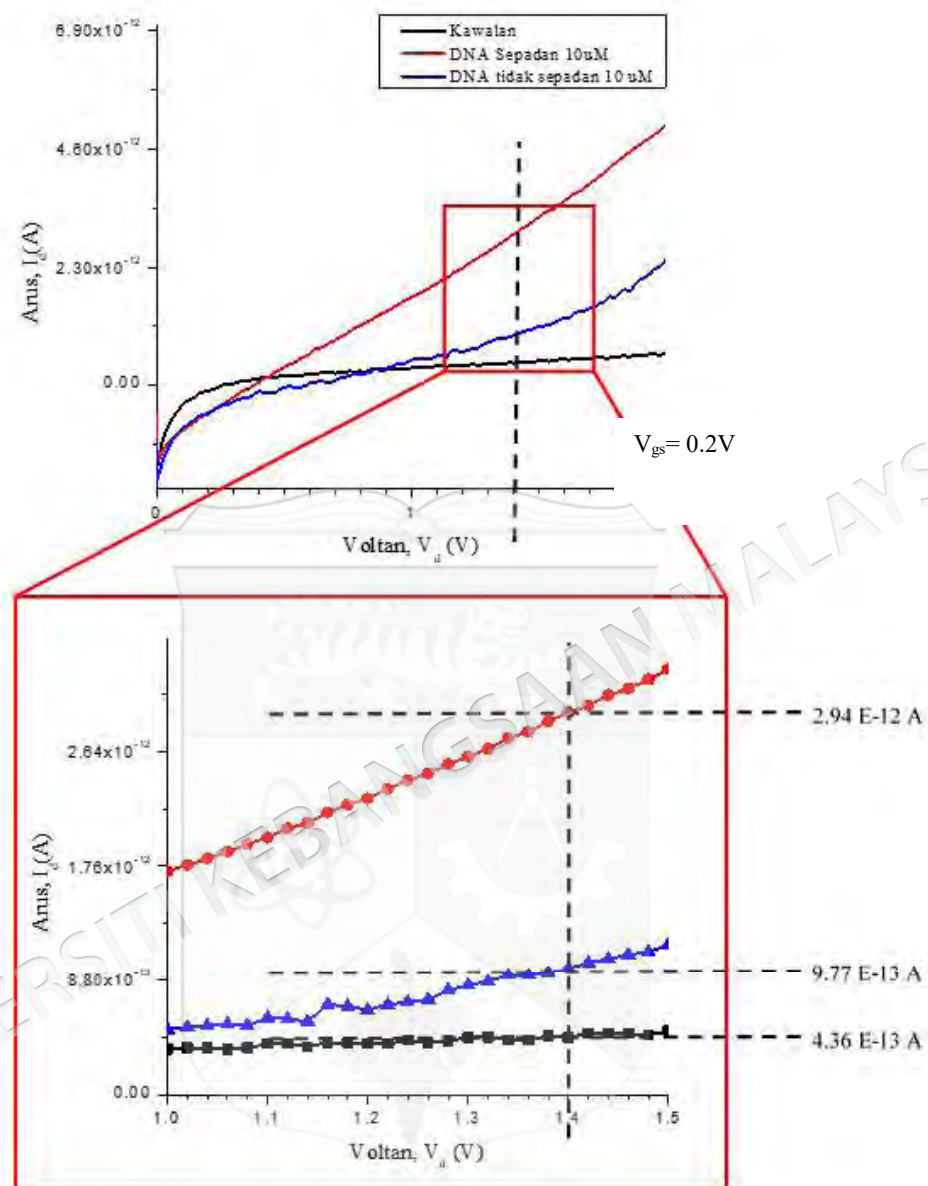
$y = 2.55 \times 10^{-12}$ menunjukkan arus teori sekitar 0.5 pA hingga 0.6 pA, yang mengesahkan tahap hingar latar belakang yang rendah bagi peranti ini. Had pengesanan pada paras pikomolar (pM) ini dianggap sangat cemerlang dan menunjukkan prestasi yang jauh lebih tinggi berbanding penderia bio TiO_2 -FET tulen, yang kebiasaannya melaporkan nilai LOD dalam julat mikromolar 10^{-8} hingga 10^{-6} M). Peningkatan ini adalah hasil daripada kekonduksian elektrik TiO_2 yang terhad dan bilangan tapak pengikatan biomolekul yang rendah pada peranti tanpa rGO (Zhang et al., 2015; Rahman et al., 2017). Sebaliknya, keupayaan transduksi isyarat yang dicapai dalam kajian ini menunjukkan peningkatan ketara yang dikaitkan dengan penggabungan rGO sebagai bahan konduktif yang membentuk rangkaian pengangkutan cas yang lebih efisien dalam struktur peranti (Myung et al., 2011). Peningkatan prestasi ini berpunca daripada kesan sinergi antara rGO dan TiO_2 , di mana rGO menyediakan laluan konduksi elektron yang cekap dengan mobiliti pembawa cas yang tinggi (Kamat, 2010; Zhang et al., 2012), manakala TiO_2 menawarkan permukaan yang kaya dengan kumpulan hidroksil ($-\text{OH}$) yang berfungsi sebagai tapak aktif bagi penjerapan dan pengikatan prob DNA (Li et al., 2004; Pramanik et al., 2017). Selain itu, interaksi antara TiO_2 dan rGO membantu mengurangkan hingar asas (σ) melalui pengurangan kecacatan perangkat cas pada permukaan, sekali gus meningkatkan nisbah isyarat-kepada-hingar (S/N) dan menyumbang kepada pencapaian nilai LOD yang rendah (Zhang et al., 2014; Nguyen et al., 2018). Walaupun nilai LOD yang dicapai dalam kajian ini masih lebih tinggi berbanding beberapa penderia bio grafen-FET lanjutan yang melaporkan pengesanan pada paras femtomolar (Dong et al., 2010; Xu et al., 2017), prestasi penderia TiO_2 /rGO-FET ini tetap menunjukkan peningkatan yang signifikan dari segi kepekaan, kestabilan dan kebolehulangan berbanding penderia TiO_2 -FET tulen. Secara keseluruhannya, dapatan ini mengesahkan bahawa bahan komposit TiO_2 /rGO mempunyai potensi tinggi sebagai platform penderiaan DNA yang peka dan praktikal, menjadikannya alternatif yang lebih unggul berbanding sistem berasaskan TiO_2 sahaja (Zhang et al., 2015; Liu et al., 2012).

4.5.3 Analisa Kebolehpilihan

Kebolehpilihan penderia terhadap DNA pelengkap telah disahkan dengan membandingkan perubahan dalam Arus I_d apabila penderia terdedah kepada DNA yang

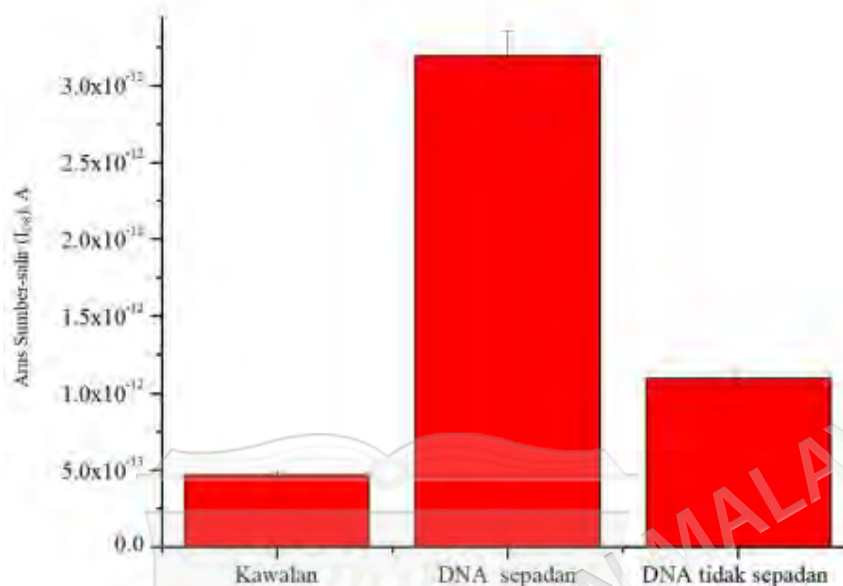
tidak sepadan lain (Pui et al., 2009; Lin et al., 2010). Dapat dilihat berdasarkan Rajah 4.20 bahawa DNA tidak sepadan menunjukkan perubahan arus yang paling sedikit berbanding apabila diinkubasi dengan DNA sepadan. Ini menunjukkan bahawa walaupun penderia bio menunjukkan perubahan dalam arus salir-sumber untuk sasaran tidak sepadan akibat penjerapan tidak khusus (Bunimovich et al., 2006), ia adalah jauh lebih rendah berbanding perubahan yang dihasilkan oleh sasaran sepadan. Hal ini membuktikan bahawa penderia bio TiO_2/rGO -FET adalah sangat khusus terhadap DNA sasaran yang mempunyai jujukan pelengkap yang sempurna (Hwang et al., 2020).





Rajah 4.19 (a) Graf lengkung Arus-Voltan (I_{ds} - V_{ds}) untuk TiO₂/rGO-FET (V_{ds} sapuan 0 V hingga 2 V dan bias dengan $V_{gs} = 0.2$ V) bagi kepekaan bagi DNA sepadan dan

DNA tidak sepadan.(b) Graf diperbesar yang menunjukkan pergeseran arus salir pada kedua-dua sasaran.



Rajah 4.20 (a) Graf bar perubahan arus bagi sampel kawalan (air ternyahion) , DNA sepadan dan DNA tidak sepadan dengan kepekatan $10 \mu\text{M}$ setiap satu bagi analisa kebolehpilihan. (n=2)

4.6 RUMUSAN BAB

Dalam bab ini, parameter optimum bagi sintesis TiO_2/rGO bagi aplikasi penderia bio berasaskan FET dan telah menggunakan kaedah reka bentuk eksperimen Taguchi bagi membantu mengurangkan bilangan eksperimen. Kesan setiap faktor terhadap ciri meknikal dan morfologi bagi memahami prestasi dan kecekapan perant telah dibincangkan. Nisbah S/N yang ‘terbesar terbaik’ dipilih dalam kajian ini bagi menghasilkan penderia bio yang mempunyai kepekaan yang tinggi. Sampel 10 menunjukkan nilai SNR tertinggi. Oleh itu, fabrikasi ulangan bagi peranti penderia bio dengan parameter : 0.5% GO, 30 minit masa penyepuh lindapan pada suhu 800°C . TiO_2/rGO -FET yang difabrikasi dengan menggunakan pes perak untuk membentuk elektrod digunakan untuk aplikasi penderiaan DNA. Hasil pengujian kepada prestasi elektrik peranti TiO_2/rGO -FET dalam pengesanan DNA juga dibincangkan dengan terperinci yang menunjukkan arah yang baik. Berdasarkan ujikaji kebolehpilihan, peranti grafen FET dapat membeza pengesanan diantara DNA sepadan, dan DNA tidak sepadan. Peranti TiO_2/rGO -FET juga dapat mengesan pada kepekatan larutan

DNA yang rendah nilai kepekaan $1.1933 \times 10^{-13} \text{ A/log[M]}$ dan had pengesanan ,
0.166 pA (g/mL) yang baik,



BAB V

KESIMPULAN DAN CADANGAN

5.1 PENGENALAN

Bab ini membincangkan kesimpulan yang dapat dicapai berdasarkan kajian yang telah dilakukan. Selain tu, bab ini juga membincangkan mengenai cadangan dan penambahbaikan yang boleh dilakukan untuk meningkatkan kualiti kajian pada masa akan datang.

5.2 KESIMPULAN

Kajian ini menekankan kepentingan penentuan parameter optimum dalam penghasilan filem nipis TiO_2/rGO sebagai penderia bio yang peka dan memilih. Hasil analisis menunjukkan bahawa peratus rGO, masa penyepuhlindapan, dan suhu penyepuhlindapan yang optimum ialah 0.5%, 30 minit, dan 300°C , masing-masing. Pendopan rGO yang terkawal dapat meningkatkan kecekapan penghantaran cas, tetapi lebih pendopan menyebabkan penurunan nisbah isyarat kepada hingar (SNR), yang boleh menjejaskan prestasi penderia. Perubahan paramter setiap faktor memberi kesan terhadap ciri mekanikal dan morfologi TiO_2/rGO telah dicirikan menggunakan FT-IR, XRD dan FESEM. Peratus rGO yang tinggi menyebabkan pergumpalan TiO_2 berkurang, tetapi pengumpulan rGO banyak dalam sampel menyebabkan cas terperangkap dan mengurangkan kealiran TiO_2/rGO .

Seterusnya, suhu dan masa penyepuhlindapan turut memberi kesan ketara terhadap komposisi kumpulan berfungsi oksida serta morfologi TiO_2/rGO . Peningkatan suhu yang berlebihan boleh mengubah fasa kehabluran TiO_2 daripada anatase kepada rutil, mengurangkan luas permukaan aktif dan bilangan kumpulan hidroksida yang

penting untuk interaksi dengan biomolekul. Walaupun analisis kesan utama bagi setiap faktor menunjukkan bahawa 0.5% rGO, tempoh penyepuhlindapan selama 30 minit dan suhu penyepuhlindapan 300 °C merupakan tahap terbaik bagi setiap parameter secara individu, pemilihan resipi peranti akhir adalah berdasarkan pengoptimuman nisbah isyarat kepada hingar (*signal-to-noise ratio*, SNR) menggunakan kaedah Taguchi. Kaedah Taguchi menilai pengaruh gabungan serta interaksi semua parameter pemprosesan terhadap prestasi keseluruhan peranti, berbanding kesan terpecil bagi satu faktor sahaja. Sampel yang difabrikasi dengan 0.5% rGO, suhu penyepuhlindapan 800 °C dan tempoh penyepuhlindapan selama 30 minit menunjukkan nilai SNR tertinggi, yang mencerminkan tahap konsistensi prestasi, keteguhan dan kebolehlindapan yang lebih baik dalam keadaan penderiaan. Keputusan ini menunjukkan bahawa peningkatan kekristalan, penambahbaikan ikatan antara muka TiO₂/rGO, serta pengurangan ketumpatan kecacatan yang dicapai pada suhu penyepuhlindapan yang lebih tinggi mengatasi kekangan yang berkaitan dengan kecenderungan faktor secara individu. Oleh itu, kombinasi parameter 0.5% rGO, suhu penyepuhlindapan 800 °C dan tempoh penyepuhlindapan selama 30 minit telah dipilih sebagai resipi peranti optimum bagi pengesanan DNA. Oleh itu, objektif pertama kajian ini tercapai.

Ujian kebolehpilihan terhadap DNA tidak sepadan menunjukkan perubahan arus yang jauh lebih rendah ($9.77\text{E}-13\text{ A}$) berbanding DNA sepadan ($2.94\text{E}-12\text{ A}$), membuktikan penderia ini sangat tentu terhadap DNA sasaran. Dengan kepekaan $1.1933 \times 10^{-13}\text{ A/log[M]}$ dengan $R^2 = 0.93$ dan had pengesanan 0.166 pA (g/mL) Keputusan ini menunjukkan objektif kedua, untuk menentusahkan pengesanan DNA menggunakan penderia TiO₂/rGO berasaskan FET adalah tercapai. TiO₂/rGO-FET menunjukkan prestasi penderiaan bio yang baik dengan kepekaan tinggi dan kebolehpilihan yang jelas terhadap sasaran DNA, menjadikannya berpotensi untuk aplikasi penderia bio yang lebih maju.

5.3 CADANGAN LANJUTAN

Pembangunan peranti penderi bio TiO₂/rGO berasaskan FET dengan paramter yang optimum bagi beberapa faktor telah dibnagunkan. Terdapat beberapa faktor yang boleh diberi perhatian bagi meningkatkan lagi prestasi peranti ini. Oleh itu, beberapa

cadangan dikemukakan untuk melanjutkan lagi kajian pertumbuhan grafin secara langsung dalam aplikasi peranti penderia bio TiO_2/rGO -FET :

1. Melaksanakan fabrikasi elektrod yang lebih baik dengan menggunakan logam dengan kealiran yang lebih tinggi sebagai elektrod dan saiz salur yang lebih kecil bagi meningkatkan lagi kepekaan dan kecekapan peranti.
2. Melakukan proses pembungkusan (packaging) yang lebih sesuai bagi aplikasi peranti penderia bio grafin FET yang memudahkan titisan sampel bio pada salur FET dan boleh diintegrasikan kepada sistem pembacaan elektrik mudah alih.
3. Melaksanakan ujikaji pengesanan DNA pada jujukan DNA sasaran yang lain bagi mengetahui prestasi kebolehpilihan dan kepekaan peranti serta melakukan ujian prestasi terhadap ketahanan dan kestabilan penderia bio FET pada suhu yang berbeza.

Tiga cadangan ini dikemukakan sebagai kajian lanjutan projek penyelidikan ini. Kajian terhadap pertumbuhan TiO_2/rGO secara langsung dalam aplikasi penderia bio berasaskan FET mahupun aplikasi yang lain dapat diteruskan dan dikembangkan

RUJUKAN

- Adetayo, A. & Runsewe, D. 2019. Synthesis and Fabrication of Graphene and Graphene Oxide: A Review. *Open Journal of Composite Materials* 09(02). doi:10.4236/ojcm.2019.92012
- Ahmad, R., Ahn, M. S. & Hahn, Y. B. 2017a. Fabrication of a non-enzymatic glucose sensor field-effect transistor based on vertically-oriented ZnO nanorods modified with Fe₂O₃. *Electrochemistry Communications* 77: 107–111. doi:10.1016/j.elecom.2017.03.006
- Ahmad, R., Ahn, M. S. & Hahn, Y. B. 2017b. ZnO nanorods array based field-effect transistor biosensor for phosphate detection. *Journal of Colloid and Interface Science* 498: 292–297. doi:10.1016/j.jcis.2017.03.069
- Ahmadlouydarab, M., Javadi, S. & Darab, F. A. A. 2023. Evaluation of Thermal Stability of TiO₂ Applied on the Surface of a Ceramic Tile to Eliminate Methylene Blue Using Silica-based Doping Materials. *Advanced Journal of Chemistry, Section A* 6(4). doi:10.22034/ajca.2023.405496.1379
- Alivisatos, A. P. 1996. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. *Science* 271(5251). doi:10.1126/science.271.5251.933
- Alnayli, R. S., Khadayeir, A. A., Dayekh, M. Lo & Hakim, Z. 2020. Study of electrical and gas sensing characteristics of (TiO₂/rGO) nanocomposite to NH₃ sensor application. *Journal of Physics: Conference Series* 1660(1): 2–9. doi:10.1088/1742-6596/1660/1/012051
- Amarnath, M. & Gurunathan, K. 2021. Highly selective CO₂ gas sensor using stabilized NiO-In₂O₃ nanospheres coated reduced graphene oxide sensing electrodes at room temperature. *Journal of Alloys and Compounds* 857. doi:10.1016/j.jallcom.2020.157584

- Ammu, S., Dua, V., Agnihotra, S. R., Surwade, S. P., Phulgirkar, A., Patel, S. & Manohar, S. K. 2012. Flexible, all-organic chemiresistor for detecting chemically aggressive vapors. *Journal of the American Chemical Society* 134(10). doi:10.1021/ja300420t
- Anaya-Esparza, L. M., Mora, Z. V. de la, Ruvalcaba-Gómez, J. M., Romero-Toledo, R., Sandoval-Contreras, T., Aguilera-Aguirre, S., Montalvo-González, E., et al. 2020. Use of titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles as reinforcement agent of polysaccharide-based materials. *Processes*. doi:10.3390/pr8111395
- Arifin, N. F. T. & Aziz, M. 2017. Effect of reduction time on optical properties of reduced graphene oxide. *Jurnal Teknologi* 79(1–2). doi:10.11113/jt.v79.10432
- Arshad, M. K. M., Adzhri, R., Fathil, M. F. M., Gopinath, S. C. B. & N M., N. M. 2018. Field-Effect Transistor-Integration with TiO₂ Nanoparticles for Sensing of Cardiac Troponin I Biomarker. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 18(8): 5283–5291. doi:10.1166/jnn.2018.15419
- Arzaee, N. A., Yodsini, N., Ullah, H., Sultana, S., Mohamad Noh, M. F., Mahmood Zuhdi, A. W., Mohd Yusoff, A. R. Bin, et al. 2023. Enhanced hydrogen evolution reaction performance of anatase-rutile TiO₂ heterojunction via charge transfer from rutile to anatase. *Catalysis Science and Technology* 13(24). doi:10.1039/d3cy00918a
- Azab, M. Y., Hameed, M. F. O. & Obayya, S. S. A. 2023. Overview of Optical Biosensors for Early Cancer Detection: Fundamentals, Applications and Future Perspectives. *Biology*. doi:10.3390/biology12020232
- Bai, J. & Zhou, B. 2014. Titanium dioxide nanomaterials for sensor applications. *Chemical Reviews*. doi:10.1021/cr400625j
- Bao, Z., Sun, J., Zhao, X., Li, Z., Cui, S., Meng, Q., Zhang, Y., et al. 2017. Top-down nanofabrication of silicon nanoribbon field effect transistor (Si-NR FET) for

- carcinoembryonic antigen detection. *International Journal of Nanomedicine* 12. doi:10.2147/IJN.S135985
- Ben Haj Othmen, W., Hamdi, A., Addad, A., Sieber, B., Elhouichet, H., Szunerits, S. & Boukherroub, R. 2018. Fe-doped SnO₂ decorated reduced graphene oxide nanocomposite with enhanced visible light photocatalytic activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 367. doi:10.1016/j.jphotochem.2018.08.016
- Benčina, M., Iglič, A., Mozetič, M. & Junkar, I. 2020. Crystallized tio₂ nanosurfaces in biomedical applications. *Nanomaterials*. doi:10.3390/nano10061121
- Bergveld, P. 1986. The development and application of FET-based biosensors. *Biosensors* 2(1): 15–33. doi:10.1016/0265-928X(86)85010-6
- Bhowmik, B. & Bhattacharyya, P. 2017. Efficient Gas Sensor Devices Based on Surface Engineered Oxygen Vacancy Controlled TiO₂ Nanosheets. *IEEE Transactions on Electron Devices* 64(5). doi:10.1109/TED.2017.2686425
- Bierwagen, O. 2015. Indium oxide - A transparent, wide-band gap semiconductor for (opto)electronic applications. *Semiconductor Science and Technology* 30(2): 24001. doi:10.1088/0268-1242/30/2/024001
- Billah, A. 2017. Investigation of multiferroic and photocatalytic properties of Li doped BiFeO₃ nanoparticles prepared by ultrasonication. *Dissertation, BANGLADESH UNIVERSITY OF ENGINEERING AND TECHNOLOGY*. (July).
- Boehme, M. & Ensinger, W. 2011. Mixed phase anatase/rutile titanium dioxide nanotubes for enhanced photocatalytic degradation of methylene-blue. *Nano-Micro Letters* 3(4). doi:10.1007/bf03353678
- Boonham, N., Kreuze, J., Winter, S., van der Vlugt, R., Bergervoet, J., Tomlinson, J. & Mumford, R. 2014. Methods in virus diagnostics: From ELISA to next generation

- sequencing. *Virus Research* 186: 20–31. doi:10.1016/j.virusres.2013.12.007
- Bu, D. & Zhuang, H. 2012. Synthesis, characterization, and photocatalytic studies of copper-doped TiO₂ hollow spheres using rape pollen as a novel biotemplate. *Catalysis Communications* 29. doi:10.1016/j.catcom.2012.09.007
- Buchsteiner, A., Lerf, A. & Pieper, J. 2006. Water dynamics in graphite oxide investigated with neutron scattering. *Journal of Physical Chemistry B* 110(45). doi:10.1021/jp0641132
- Byranvand, M. M. & Beiranvand, Z. M. 2015. A Review on Synthesis of Nano-TiO₂ via Different Methods A Review on Synthesis of Nano-TiO₂ via Different Methods. *Journal of Nanostructures* 3(August).
- Cai, B., Wang, S., Huang, L., Ning, Y., Zhang, Z. & Zhang, G. J. 2014. Ultrasensitive label-free detection of PNA-DNA hybridization by reduced graphene oxide field-effect transistor biosensor. *ACS Nano* 8(3): 2632–2638. doi:10.1021/nn4063424
- Campos, R., Borme, J., Guerreiro, J. R., Machado, G., Cerqueira, M. F., Petrovykh, D. Y. & Alpuim, P. 2019. Attomolar label-free detection of dna hybridization with electrolyte-gated graphene field-effect transistors. *ACS Sensors* 4(2): 286–293. doi:10.1021/acssensors.8b00344
- Cano, F. J., Coste, S., Reyes-Vallejo, O., Makowska-Janusik, M., Velumani, S., Olvera, M. de la L. & Kassiba, A. 2024. Influence of GO oxidation degrees on the organization and physical features of TiO₂–GO-based nanocomposites for water dye removal. *Surfaces and Interfaces* 46. doi:10.1016/j.surfin.2024.104004
- Cao, S., Sui, N., Zhang, P., Zhou, T., Tu, J. & Zhang, T. 2022. TiO₂ nanostructures with different crystal phases for sensitive acetone gas sensors. *Journal of Colloid and Interface Science* 607. doi:10.1016/j.jcis.2021.08.215
- Carlos, E., Martins, R., Fortunato, E. & Branquinho, R. 2020. Solution Combustion

- Synthesis: Towards a Sustainable Approach for Metal Oxides. *Chemistry - A European Journal*. doi:10.1002/chem.202000678
- Carter, L. J., Garner, L. V., Smoot, J. W., Li, Y., Zhou, Q., Saveson, C. J., Sasso, J. M., et al. 2020. Assay Techniques and Test Development for COVID-19 Diagnosis. *ACS Central Science* 6(5). doi:10.1021/acscentsci.0c00501
- Castrejón-Sánchez, V. H., López, R., Ramón-González, M., Enríquez-Pérez, Á., Camacho-López, M. & Villa-Sánchez, G. 2019. Annealing control on the anatase/rutile ratio of nanostructured titanium dioxide obtained by sol-gel. *Crystals* 9(1). doi:10.3390/cryst9010022
- Chae, Y., Min, S., Park, E., Lim, C., Cheon, C. H., Jeong, K., Kwak, K., et al. 2021. Real-Time Reaction Monitoring with in Operando Flow NMR and FTIR Spectroscopy: Reaction Mechanism of Benzoxazole Synthesis. *Analytical Chemistry* 93(4). doi:10.1021/acs.analchem.0c03852
- Chang, C., Rad, S., Gan, L., Li, Z., Dai, J. & Shahab, A. 2023. Review of the sol-gel method in preparing nano TiO₂ for advanced oxidation process. *Nanotechnology Reviews*. doi:10.1515/ntrev-2023-0150
- Chang, S. M. & Doong, R. A. 2006. Characterization of Zr-doped TiO₂ nanocrystals prepared by a nonhydrolytic sol-gel method at high temperatures. *Journal of Physical Chemistry B* 110(42). doi:10.1021/jp0626566
- Chen, C., Long, M., Xia, M., Zhang, C. & Cai, W. 2012. Reduction of graphene oxide by an in-situ photoelectrochemical method in a dye-sensitized solar cell assembly. *Nanoscale Research Letters* 7. doi:10.1186/1556-276X-7-101
- Chen, S. & Bashir, R. 2023. Advances in field-effect biosensors towards point-of-use. *Measurement Science and Technology*. doi:10.1088/1361-6528/acf3f0
- Chen, X. & Mao, S. S. 2007. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties,

- modifications and applications. *Chemical Reviews*. doi:10.1021/cr0500535
- Chen, Yantao, Ren, R., Pu, H., Guo, X., Chang, J., Zhou, G., Mao, S., et al. 2017. Field-Effect Transistor Biosensor for Rapid Detection of Ebola Antigen. *Scientific Reports* 7(1): 4–11. doi:10.1038/s41598-017-11387-7
- Chen, Yu, Tan, C., Zhang, H. & Wang, L. 2015. Two-dimensional graphene analogues for biomedical applications. *Chemical Society Reviews*. doi:10.1039/c4cs00300d
- Chen, Z., Zhao, G., Li, H., Han, G. & Song, B. 2009. Effects of water amount and pH on the Crystal Behavior of a TiO₂ nanocrystalline derived from a sol-gel process at a low temperature. *Journal of the American Ceramic Society* 92(5). doi:10.1111/j.1551-2916.2009.03047.x
- Childres, I., Jauregui, L. A., Park, W., Caoa, H. & Chena, Y. P. 2013. Raman spectroscopy of graphene and related materials. *New Developments in Photon and Materials Research* 403–418.
- Chimene, D., Alge, D. L. & Gaharwar, A. K. 2015. Two-Dimensional Nanomaterials for Biomedical Applications: Emerging Trends and Future Prospects. *Advanced Materials* 27(45). doi:10.1002/adma.201502422
- Chithaiah, P., Raju, M. M., Kulkarni, G. U. & Rao, C. N. R. 2020. Simple synthesis of nanosheets of rGO and nitrogenated rGO. *Beilstein Journal of Nanotechnology*. doi:10.3762/bjnano.11.7
- Chiticaru, E. A., Pilan, L., Damian, C. M., Vasile, E., Burns, J. S. & Ionita, M. 2019. Influence of graphene oxide concentration when fabricating an electrochemical biosensor for DNA detection. *Biosensors* 9(4). doi:10.3390/bios9040113
- Chiu, N. F., Fan, S. Y., Yang, C. Du & Huang, T. Y. 2017. Carboxyl-functionalized graphene oxide composites as SPR biosensors with enhanced sensitivity for immunoaffinity detection. *Biosensors and Bioelectronics* 89.

doi:10.1016/j.bios.2016.06.073

- Chiu, W. T., Chang, T. F. M., Sone, M., Tixier-Mita, A. & Toshiyoshi, H. 2020. Electrocatalytic activity enhancement of Au NPs-TiO₂ electrode via a facile redistribution process towards the non-enzymatic glucose sensors. *Sensors and Actuators, B: Chemical* 319. doi:10.1016/j.snb.2020.128279
- Clark, L. C. & Lyons, C. 1962. Electrode Systems for Continuous Monitoring in Cardiovascular Surgery. *Annals of the New York Academy of Sciences* 102(1): 29–45. doi:10.1111/j.1749-6632.1962.tb13623.x
- Corman, V., Landt, O., Kaiser, M., Molenkamp, R., Meijer, A., Chu, D. K., Bleicker, T., et al. 2020. Detection of 2019 -nCoV by RT-PCR. *Euro Surveill* 25(3): 1–8.
- Cui, F. & Zhou, H. S. 2020. Diagnostic methods and potential portable biosensors for coronavirus disease 2019. *Biosensors and Bioelectronics* 165. doi:10.1016/j.bios.2020.112349
- Cui, S., Wen, Z., Huang, X., Chang, J. & Chen, J. 2015. Stabilizing MoS₂ nanosheets through SnO₂ nanocrystal decoration for high-performance gas sensing in air. *Small* 11(19). doi:10.1002/smll.201402923
- Cui, Y., Wei, Q., Park, H. & Lieber, C. M. 2001. Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species. *Science* 293(5533): 1289–1292. doi:10.1126/science.1062711
- Daniele Tosi, Marzhan Sypabekova, Aliya Bekmurzayeva, Carlo Molardi & Kanat Dukenbayev. 2022. Optical Fiber Biosensors: Device Platforms, Biorecognition.
- Davis, J., Huw Vaughan, D. & Cardosi, M. F. 1995. Elements of biosensor construction. *Enzyme and Microbial Technology* 17(12): 1030–1035. doi:10.1016/0141-0229(95)00013-5

- Devi, K. S. S., Prakash, J. & Tsujimura, S. 2024. Graphene oxide-based nanomaterials for electrochemical bio/immune sensing and its advancements in health care applications: A review. *Hybrid Advances* 5. doi:10.1016/j.hybadv.2023.100123
- Dey, A. 2018. Semiconductor metal oxide gas sensors: A review. *Materials Science and Engineering: B*. doi:10.1016/j.mseb.2017.12.036
- Doubi, Y., Hartiti, B., Hicham, L., Fadili, S., Batan, A., Tahri, M., Belfhaili, A., et al. 2019. Effect of annealing time on structural and optical proprieties of TiO₂ thin films elaborated by spray pyrolysis technique for future gas sensor application. *Materials Today: Proceedings* 30(xxxx): 823–827. doi:10.1016/j.matpr.2020.04.186
- Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W. & Ruoff, R. S. 2010. The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*. doi:10.1039/b917103g
- Drunka, R., Grabis, J. & Krumina, A. 2016. Microwave assisted synthesis, modification with platinum and photocatalytical properties of TiO₂ nanofibers. *Medziagotyra* 22(1). doi:10.5755/j01.ms.22.1.7353
- Edward, K., Mamun, K., Narayan, S., Assaf, M., Rohindra, D. & Rathnayake, U. 2023. State-of-the-Art Graphene Synthesis Methods and Environmental Concerns. *Applied and Environmental Soil Science*. doi:10.1155/2023/8475504
- Fathil, M. F. M., Arshad, M. K. M., Nuzaihan, M. N. M., Gopinath, S. C. B., Ruslinda, A. R. & Hashim, U. 2018. The ZnO-FET Biosensor for Cardiac Troponin i. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 318(1). doi:10.1088/1757-899X/318/1/012031
- Fathil, M. F. M., Md Arshad, M. K., Ruslinda, A. R., Gopinath, S. C. B., Nuzaihan, M. M. N., Adzhri, R., Hashim, U., et al. 2017. Substrate-gate coupling in ZnO-FET biosensor for cardiac troponin I detection. *Sensors and Actuators, B: Chemical* 242: 1142–1154. doi:10.1016/j.snb.2016.09.131

- Feizabadi, M., Soleymanpour, A., Faridnouri, H. & Ajloo, D. 2019. Improving stability of biosensor based on covalent immobilization of horseradish peroxidase by γ -aminobutyric acid and application in detection of H₂O₂. *International Journal of Biological Macromolecules* 136. doi:10.1016/j.ijbiomac.2019.06.103
- Fiordeliso, T., Buendia-Roldan, I., Hautefeuille, M., Del-Rio, D., Ríos-López, D. G., Zamarrón-Hernández, D., Amat-Shapiro, S., et al. 2021. Development of a diagnostic biosensor method of hypersensitivity pneumonitis towards a point-of-care biosensor. *Biosensors* 11(6). doi:10.3390/BIOS11060196
- Freitas, M., Nouws, H. P. A., Keating, E. & Delerue-Matos, C. 2020. High-performance electrochemical immunomagnetic assay for breast cancer analysis. *Sensors and Actuators, B: Chemical* 308. doi:10.1016/j.snb.2020.127667
- Fröschl, T., Hörmann, U., Kubiak, P., Kucerová, G., Pfanzelt, M., Weiss, C. K., Behm, R. J., et al. 2012. High surface area crystalline titanium dioxide: Potential and limits in electrochemical energy storage and catalysis. *Chemical Society Reviews* 41(15). doi:10.1039/c2cs35013k
- Fu, N., Jiang, X., Chen, D., Duan, Y., Zhang, G., Chang, M., Fang, Y., et al. 2019. Au/TiO₂ nanotube array based multi-hierarchical architecture for highly efficient dye-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources* 439. doi:10.1016/j.jpowsour.2019.227076
- Gao, G., Xu, F. & Xu, J. 2022. Parametric Optimization of FDM Process for Improving Mechanical Strengths Using Taguchi Method and Response Surface Method: A Comparative Investigation. *Machines* 10(9). doi:10.3390/machines10090750
- Gao, X., Li, Y., Zeng, W., Zhang, C. & Wei, Y. 2017. Hydrothermal synthesis of agglomerating TiO₂ nanoflowers and its gas sensing. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 28(24). doi:10.1007/s10854-017-7827-0
- Gao, Z., Kang, H., Naylor, C. H., Streller, F., Ducos, P., Serrano, M. D., Ping, J., et al.

2016. Scalable Production of Sensor Arrays Based on High-Mobility Hybrid Graphene Field Effect Transistors. *ACS Applied Materials and Interfaces* 8(41): 27546–27552. doi:10.1021/acsami.6b09238
- Garmroudi, A., Kheirollahi, M., Mousavi, S. A., Fattahi, M. & Mahvelati, E. H. 2022. Effects of graphene oxide/TiO₂ nanocomposite, graphene oxide nanosheets and Cedar extraction solution on IFT reduction and ultimate oil recovery from a carbonate rock. *Petroleum* 8(4). doi:10.1016/j.petlm.2020.10.002
- Ge, K., Shao, H., Raymundo-Piñero, E., Taberna, P. L. & Simon, P. 2024. Cation desolvation-induced capacitance enhancement in reduced graphene oxide (rGO). *Nature Communications* 15(1). doi:10.1038/s41467-024-46280-1
- Geldasa, F. T., Kebede, M. A., Shura, M. W. & Hone, F. G. 2023. Experimental and computational study of metal oxide nanoparticles for the photocatalytic degradation of organic pollutants: a review. *RSC Advances*. doi:10.1039/d3ra01505j
- Gerstner, E. 2010. Nobel Prize 2010: Andre Geim & Konstantin Novoselov. *Nature Physics* 6(11). doi:10.1038/nphys1836
- Gomathi Thanga Keerthana, B., Solaiyammal, T., Muniyappan, S. & Murugakoothan, P. 2018. Hydrothermal synthesis and characterization of TiO₂ nanostructures prepared using different solvents. *Materials Letters* 220. doi:10.1016/j.matlet.2018.02.119
- Gonçalves, P., Bertholdo, R., Dias, J. A., Maestrelli, S. C. & Giraldi, T. R. 2017. Evaluation of the photocatalytic potential of TiO₂ and ZnO obtained by different wet chemical methods. *Materials Research*, hlm. Vol. 20. doi:10.1590/1980-5373-MR-2016-0936
- Gonell, F., Puga, A. V., Julián-López, B., García, H. & Corma, A. 2016. Copper-doped titania photocatalysts for simultaneous reduction of CO₂ and production of H₂

from aqueous sulfide. *Applied Catalysis B: Environmental* 180. doi:10.1016/j.apcatb.2015.06.019

Gopal Krishna, B., Rao, M. J., Nalinikant, B., Golhani, D. K. & Tiwari, S. 2017. Highly sensitive TiO₂ thin film matrix biosensor for glucose detection in blood. *IEEE Region 10 Annual International Conference, Proceedings/TENCON* (100): 2947–2951. doi:10.1109/TENCON.2016.7848585

Guo, R., Bao, Y., Kang, Q., Liu, C., Zhang, W. & Zhu, Q. 2022. Solvent-controlled synthesis and photocatalytic activity of hollow TiO₂ microspheres prepared by the solvothermal method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 633. doi:10.1016/j.colsurfa.2021.127931

Guo, S. R., Lin, J., Penchev, M., Yengel, E., Ghazinejad, M., Ozkan, C. S. & Ozkan, M. 2011. Label free DNA detection using large area graphene based field effect transistor biosensors. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, hlm. Vol. 11. doi:10.1166/jnn.2011.3885

Gupta, S. M. & Tripathi, M. 2011. A review of TiO₂ nanoparticles. *Chinese Science Bulletin* 56(16): 1639–1657. doi:10.1007/s11434-011-4476-1

Hamdan, S. A., Ibrahim, I. M. & Ali, I. M. 2020. Comparison of anatase and rutile TiO₂ nanostructure for gas sensing application. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures* 15(4). doi:10.15251/djnb.2020.154.1001

Hamra, A. A. B., Lim, H. N., Huang, N. M., Gowthaman, N. S. K., Nakajima, H. & Rahman, M. M. 2020. Microwave exfoliated graphene-based materials for flexible solid-state supercapacitor. *Journal of Molecular Structure* 1220. doi:10.1016/j.molstruc.2020.128710

Hsu, C. Y., Mahmoud, Z. H., Abdullaev, S., Ali, F. K., Ali Naeem, Y., Mzahir Mizher, R., Morad Karim, M., et al. 2024. Nano titanium oxide (nano-TiO₂): A review of synthesis methods, properties, and applications. *Case Studies in Chemical and*

Environmental Engineering 9. doi:10.1016/j.cscee.2024.100626

Hu, J., Wang, X., Zhang, J., Luo, J., Zhang, Z. & Shen, Z. 2021. A general mechanism of grain growth —I. Theory. *Journal of Materiomics* 7(5). doi:10.1016/j.jmat.2021.02.007

Hu, L., Yoko, T., Kozuka, H. & Sakka, S. 1992. Effects of solvent on properties of sol-gel-derived TiO₂ coating films. *Thin Solid Films* 219(1–2). doi:10.1016/0040-6090(92)90718-Q

Hua, Y., Ma, J., Li, D. & Wang, R. 2022. DNA-Based Biosensors for the Biochemical Analysis: A Review. *Biosensors*. doi:10.3390/bios12030183

Huang, Q., Wang, C. & Shan, Q. 2022. Quantitative Deviation of Nanocrystals Using the RIR Method in X-ray Diffraction (XRD). *Nanomaterials* 12(14). doi:10.3390/nano12142320

Huang, S., Wu, C., Wang, Y., Yang, X., Yuan, R. & Chai, Y. 2021. Ag/TiO₂ nanocomposites as a novel SERS substrate for construction of sensitive biosensor. *Sensors and Actuators, B: Chemical* 339. doi:10.1016/j.snb.2021.129843

Huang, X., Tan, C., Yin, Z. & Zhang, H. 2014. 25th anniversary article: Hybrid nanostructures based on two-dimensional nanomaterials. *Advanced Materials*. doi:10.1002/adma.201304964

Imawan, C., Solzbacher, F., Steffes, H. & Obermeier, E. 2000. TiO_x-modified NiO thin films for H₂ gas sensors: effects of TiO_x-overlayer sputtering parameters. *Sensors and Actuators, B: Chemical* 68(1). doi:10.1016/S0925-4005(00)00427-5

Jain, U. & Chauhan, N. 2017. Glycated hemoglobin detection with electrochemical sensing amplified by gold nanoparticles embedded N-doped graphene nanosheet. *Biosensors and Bioelectronics* 89. doi:10.1016/j.bios.2016.02.033

- Ji, G., Tian, J., Xing, F. & Feng, Y. 2022. Optical Biosensor Based on Graphene and Its Derivatives for Detecting Biomolecules. *International Journal of Molecular Sciences*. doi:10.3390/ijms231810838
- Jiang, W. S., Xin, W., Xun, S., Chen, S. N., Gao, X. G., Liu, Z. B. & Tian, J. G. 2017. Reduced graphene oxide-based optical sensor for detecting specific protein. *Sensors and Actuators, B: Chemical* 249. doi:10.1016/j.snb.2017.03.175
- Jiříčková, A., Jankovský, O., Sofer, Z. & Sedmidubský, D. 2022. Synthesis and Applications of Graphene Oxide. *Materials*. doi:10.3390/ma15030920
- Johari, N. D., Rosli, Z. M., Juoi, J. M. & Yazid, S. A. 2019. Comparison on the TiO₂ crystalline phases deposited via dip and spin coating using green sol-gel route. *Journal of Materials Research and Technology* 8(2). doi:10.1016/j.jmrt.2019.04.018
- Kajihara, K. & Yao, T. 2000. Sol-gel derived macroporous titania films prepared from the system containing poly(ethylene glycol) together with long-chain alcohols. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 17(3). doi:10.1023/A:1008768106725
- Kaphle, G. C., Kharel, R. P. & Kafle, B. P. 2023. Experimental and Theoretical Study on Electronic and Optical Properties of TiO₂ (anatase) Bulk and Al Doped Thin Film Phases. *Journal of Lumbini Engineering College* 5(1). doi:10.3126/lecj.v5i1.60116
- Kemat, R., Sahari, S. K. & Baharin, A. 2020. The effects of annealing temperature dependence on the doping of titanium dioxide (TiO₂) and reduced graphene oxide (RGO) for perovskite solar cell application. *International Journal of Nanoelectronics and Materials* 13(3): 421–432.
- Khan, H., Charles, H. & Lee, C. S. 2023. Fabrication of noble-metal-free copper-doped TiO₂ nanofibers synergized with acetic acid-treated g-C₃N₄ nanosheets for enhanced photocatalytic hydrogen evolution. *Applied Surface Science* 607.

doi:10.1016/j.apsusc.2022.155068

Kiani, D. 2023. X-Ray Diffraction (XRD). *Springer Handbooks*. doi:10.1007/978-3-031-07125-6_25

Kim, D. S., Park, J. E., Shin, J. K., Kim, P. K., Lim, G. & Shoji, S. 2006. An extended gate FET-based biosensor integrated with a Si microfluidic channel for detection of protein complexes. *Sensors and Actuators, B: Chemical* 117(2). doi:10.1016/j.snb.2006.01.018

Kment, Š., Gregora, I., Kmentová, H., Novotná, P., Hubička, Z., Krýsa, J., Sajdl, P., et al. 2012. Raman spectroscopy of dip-coated and spin-coated sol-gel TiO₂ thin films on different types of glass substrate. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 63(3). doi:10.1007/s10971-012-2787-6

Kocijan, M., Čurković, L., Radošević, T. & Podlogar, M. 2021. Enhanced photocatalytic activity of hybrid rGO@TiO₂/CN nanocomposite for organic pollutant degradation under solar light irradiation. *Catalysts* 11(9). doi:10.3390/catal11091023

Kubacka, A., Fernández-García, M. & Colón, G. 2012. Advanced nanoarchitectures for solar photocatalytic applications. *Chemical Reviews*. doi:10.1021/cr100454n

Kudin, K. N., Ozbas, B., Schniepp, H. C., Prud'homme, R. K., Aksay, I. A. & Car, R. 2008. Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets. *Nano Letters* 8(1). doi:10.1021/nl071822y

Kulkarni, M., Mazare, A., Park, J., Gongadze, E., Killian, M. S., Kralj, S., von der Mark, K., et al. 2016. Protein interactions with layers of TiO₂ nanotube and nanopore arrays: Morphology and surface charge influence. *Acta Biomaterialia* 45. doi:10.1016/j.actbio.2016.08.050

Kumar, A. 2018. Different Methods Used for the Synthesis of TiO₂ Based

- Nanomaterials: A Review. *American Journal of Nano Research and Applications* 6(1). doi:10.11648/j.nano.20180601.11
- Lal, M., Sharma, P. & Ram, C. 2021. Calcination temperature effect on titanium oxide (TiO₂) nanoparticles synthesis. *Optik* 241. doi:10.1016/j.ijleo.2021.166934
- Lam, K. C., Huang, B. & Shi, S. Q. 2017. Room-temperature methane gas sensing properties based on in situ reduced graphene oxide incorporated with tin dioxide. *Journal of Materials Chemistry A* 5(22). doi:10.1039/c7ta01293d
- Lee, E., Lee, D., Yoon, J., Yin, Y., Lee, Y. N., Uprety, S., Yoon, Y. S., et al. 2018. Enhanced gas-sensing performance of go/tio₂ composite by photocatalysis. *Sensors (Switzerland)* 18(10). doi:10.3390/s18103334
- Lee, J., Kim, J., Kim, S. & Min, D. H. 2016. Biosensors based on graphene oxide and its biomedical application. *Advanced Drug Delivery Reviews*. doi:10.1016/j.addr.2016.06.001
- Li, G., Lv, L., Fan, H., Ma, J., Li, Y., Wan, Y. & Zhao, X. S. 2010. Effect of the agglomeration of TiO₂ nanoparticles on their photocatalytic performance in the aqueous phase. *Journal of Colloid and Interface Science* 348(2). doi:10.1016/j.jcis.2010.04.045
- Li, K., Liu, S., Hu, T., Razanau, I., Wu, X., Ao, H., Huang, L., et al. 2020. Optimized Nanointerface Engineering of Micro/Nanostructured Titanium Implants to Enhance Cell-Nanotopography Interactions and Osseointegration. *ACS Biomaterials Science and Engineering* 6(2). doi:10.1021/acsbiomaterials.9b01717
- Li, P., Wang, B., Qin, C., Han, C., Sun, L. & Wang, Y. 2020. Band-gap-tunable CeO₂ nanoparticles for room-temperature NH₃ gas sensors. *Ceramics International* 46(11). doi:10.1016/j.ceramint.2020.04.261
- Lightcap, I. V., Kosel, T. H. & Kamat, P. V. 2010. Anchoring semiconductor and metal

- nanoparticles on a two-dimensional catalyst mat. storing and shuttling electrons with reduced graphene oxide. *Nano Letters* 10(2). doi:10.1021/nl9035109
- Lin, J., Teweldebrhan, D., Ashraf, K., Liu, G., Jing, X., Yan, Z., Li, R., et al. 2010. Gating of single-layer graphene with single-stranded deoxyribonucleic acids. *Small* 6(10). doi:10.1002/sml.200902379
- Lin, Y. J. & Yang, S. H. 2014. Carrier transport and photoresponse for heterojunction diodes based on the reduced graphene oxide-based TiO₂ composite and p-type Si. *Applied Physics A: Materials Science and Processing* 116(1): 91–95. doi:10.1007/s00339-013-8166-5
- Liu, S. & Guo, X. 2012. Carbon nanomaterials field-effect-transistor-based biosensors. *NPG Asia Materials*. doi:10.1038/am.2012.42
- Liu, W. & Speranza, G. 2021. Tuning the Oxygen Content of Reduced Graphene Oxide and Effects on Its Properties. *ACS Omega* 6(9): 6195–6205. doi:10.1021/acsomega.0c05578
- Liu, X., Lin, P., Yan, X., Kang, Z., Zhao, Y., Lei, Y., Li, C., et al. 2013. Enzyme-coated single ZnO nanowire FET biosensor for detection of uric acid. *Sensors and Actuators, B: Chemical* 176(2010): 22–27. doi:10.1016/j.snb.2012.08.043
- Londhe, P., Chaure, N. B. & Athawale, A. 2021. TiO₂ thin films derived by facile sol-gel method: Influence of spin rate and Al-doping on the optical and electronic properties. *Materials Today Communications* 29. doi:10.1016/j.mtcomm.2021.102924
- Lorenzetti, M., Bernardini, G., Luxbacher, T., Santucci, A., Kobe, S. & Novak, S. 2015. Surface properties of nanocrystalline TiO₂ coatings in relation to the in vitro plasma protein adsorption. *Biomedical Materials (Bristol)* 10(4). doi:10.1088/1748-6041/10/4/045012

- Low, I. M. J. 2020. Rutile: Properties, synthesis and applications. *Rutile: Properties, Synthesis and Applications*.
- Luo, W. & Taleb, A. 2021. Large-scale synthesis route of TiO₂ nanomaterials with controlled morphologies using hydrothermal method and TiO₂ aggregates as precursor. *Nanomaterials* 11(2). doi:10.3390/nano11020365
- Lv, L., Li, K., Xie, Y., Cao, Y. & Zheng, X. 2017. Enhanced osteogenic activity of anatase TiO₂ film: Surface hydroxyl groups induce conformational changes in fibronectin. *Materials Science and Engineering C* 78. doi:10.1016/j.msec.2017.04.056
- Matsuda, A., Kogure, T., Matsuno, Y., Katayama, S., Tsuno, T., Tohge, N. & Minami, T. 1993. Structural Changes of Sol–Gel-Derived TiO₂–SiO₂ Coatings in an Environment of High Temperature and High Humidity. *Journal of the American Ceramic Society* 76(11). doi:10.1111/j.1151-2916.1993.tb04034.x
- Mehrotra, P. 2016. Biosensors and their applications - A review. *Journal of Oral Biology and Craniofacial Research*. doi:10.1016/j.jobcr.2015.12.002
- Miditana, S. R., Tirukkovalluri, S. R., Raju, I. M., Babu, A. B. & Babu, A. R. 2022. Review on the synthesis of doped TiO₂ nanomaterials by Sol-gel method and description of experimental techniques. *Journal of Water and Environmental Nanotechnology*. doi:10.22090/jwent.2022.02.008
- Mintcheva, N., Srinivasan, P., Rayappan, J. B. B., Kuchmizhak, A. A., Gurbatov, S. & Kulinich, S. A. 2020. Room-temperature gas sensing of laser-modified anatase TiO₂ decorated with Au nanoparticles. *Applied Surface Science* 507. doi:10.1016/j.apsusc.2019.145169
- Mukhamatdinov, I. I. 2023. FTIR-spectroscopy. *Catalytic In-Situ Upgrading of Heavy and Extra-Heavy Crude Oils*. doi:10.1002/9781119871507.ch2-3

- Mun, K. S., Alvarez, S. D., Choi, W. Y. & Sailor, M. J. 2010. A stable, label-free optical interferometric biosensor based on TiO₂ Nanotube Arrays. *ACS Nano* 4(4). doi:10.1021/nn901312f
- Muthee, D. K. & Dejene, B. F. 2020. The effect of tetra isopropyl orthotitanate (TIP) concentration on structural, and luminescence properties of titanium dioxide nanoparticles prepared by sol-gel method. *Materials Science in Semiconductor Processing* 106. doi:10.1016/j.mssp.2019.104783
- Nadzirah, S., Azizah, N., Hashim, U., Gopinath, S. C. B. & Kashif, M. 2015. Titanium dioxide nanoparticle-based interdigitated electrodes: A novel current to voltage DNA biosensor recognizes E. coli O157:H7. *PLoS ONE* 10(10). doi:10.1371/journal.pone.0139766
- Nadzirah, S., Gopinath, S. C. B., Parmin, N. A., Hamzah, A. A., Mohamed, M. A., Chang, E. Y. & Dee, C. F. 2022. State-of-the-Art on Functional Titanium Dioxide-Integrated Nano-Hybrids in Electrical Biosensors. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 52(3): 637–648. doi:10.1080/10408347.2020.1816447
- Nadzirah, S., Hashim, U. & Ruslinda, A. R. 2014. Titanium dioxide nanoparticles for pH sensor. *IECBES 2014, Conference Proceedings - 2014 IEEE Conference on Biomedical Engineering and Sciences: "Miri, Where Engineering in Medicine and Biology and Humanity Meet."* doi:10.1109/IECBES.2014.7047473
- Nagel, B., Dellweg, H. & Gierasch, L. M. 1992. Glossary for chemists of terms used in biotechnology (IUPAC Recommendations 1992). *Pure and Applied Chemistry* 64(1). doi:10.1351/pac199264010143
- Nasirian, S. & Milani Moghaddam, H. 2014. Effect of different titania phases on the hydrogen gas sensing features of polyaniline/TiO₂ nanocomposite. *Polymer* 55(7). doi:10.1016/j.polymer.2014.02.030
- Navarro, E., Serrano-Heras, G., Castaño, M. J. & Solera, J. 2015. Real-time PCR

- detection chemistry. *Clinica Chimica Acta* 439: 231–250. doi:10.1016/j.cca.2014.10.017
- Navidpour, A. H., Abbasi, S., Li, D., Mojiri, A. & Zhou, J. L. 2023. Investigation of Advanced Oxidation Process in the Presence of TiO₂ Semiconductor as Photocatalyst: Property, Principle, Kinetic Analysis, and Photocatalytic Activity. *Catalysts*. doi:10.3390/catal13020232
- Neubauer, D. V. 2008. Statistical Design of Experiments With Engineering Applications. *Technometrics* 50(1). doi:10.1198/tech.2008.s530
- Nguyen, T. T. H., Nguyen, C. M., Huynh, M. A., Vu, H. H., Nguyen, T. K. & Nguyen, N. T. 2023. Field effect transistor based wearable biosensors for healthcare monitoring. *Journal of Nanobiotechnology*. doi:10.1186/s12951-023-02153-1
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V, et al. 2004. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films Supplementary. *Science* 5(1). doi:10.1126/science.aab1343
- Nunes, D., Pimentel, A., Branquinho, R., Fortunato, E. & Martins, R. 2021. Metal oxide-based photocatalytic paper: A green alternative for environmental remediation. *Catalysts*. doi:10.3390/catal11040504
- Nyamukamba, P., Okoh, O., Mungondori, H., Taziwa, R. & Zinya, S. 2018. Synthetic Methods for Titanium Dioxide Nanoparticles: A Review. *Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment*. doi:10.5772/intechopen.75425
- Oder, M., Koklič, T., Umek, P., Podlipec, R., Štrancar, J. & Dobeic, M. 2020. Photocatalytic biocidal effect of copper doped TiO₂ nanotube coated surfaces under laminar flow, illuminated with UVA light on *Legionella pneumophila*. *PLoS ONE* 15(1). doi:10.1371/journal.pone.0227574
- Ognjanović, M., Stanković, V., Knežević, S., Antić, B., Vranješ-Djurić, S. & Stanković,

- D. M. 2020. TiO₂/APTES cross-linked to carboxylic graphene based impedimetric glucose biosensor. *Microchemical Journal* 158. doi:10.1016/j.microc.2020.105150
- Oh, J., Lee, J. S., Jun, J., Kim, S. G. & Jang, J. 2017. Ultrasensitive and Selective Organic FET-type Nonenzymatic Dopamine Sensor Based on Platinum Nanoparticles-Decorated Reduced Graphene Oxide. *ACS Applied Materials and Interfaces*, hlm. Vol. 9. doi:10.1021/acsami.7b15093
- Ojeda, J. J. & Dittrich, M. 2012. Fourier transform infrared spectroscopy for molecular analysis of microbial cells. *Methods in Molecular Biology* 881. doi:10.1007/978-1-61779-827-6_8
- Ortiz, E., Gallay, P., Galicia, L., Eguílaz, M. & Rivas, G. 2019. Nanoarchitectures based on multi-walled carbon nanotubes non-covalently functionalized with Concanavalin A: A new building-block with supramolecular recognition properties for the development of electrochemical biosensors. *Sensors and Actuators, B: Chemical* 292. doi:10.1016/j.snb.2019.04.114
- Park, J., Nguyen, H. H., Woubit, A. & Kim, M. 2014. Applications of Field-Effect Transistor (FET)-Type Biosensors. *Applied Science and Convergence Technology* 23(2). doi:10.5757/asct.2014.23.2.61
- Parmin, N. A., Hashim, U., Gopinath, S. C. B., Nadzirah, S., Rejali, Z., Afzan, A., Uda, M. N. A., et al. 2019. Voltammetric determination of human papillomavirus 16 DNA by using interdigitated electrodes modified with titanium dioxide nanoparticles. *Microchimica Acta* 186(6). doi:10.1007/s00604-019-3445-2
- Pei, S. & Cheng, H. M. 2012. The reduction of graphene oxide. *Carbon* 50(9). doi:10.1016/j.carbon.2011.11.010
- Perera, S. & Gillan, E. G. 2005. High-temperature stabilized anatase TiO₂ from an aluminum-doped TiCl₃ precursor. *Chemical Communications* (48).

doi:10.1039/b512148e

Phan, D. T. & Chung, G. S. 2015. Effects of rapid thermal annealing on humidity sensor based on graphene oxide thin films. *Sensors and Actuators, B: Chemical* 220: 1050–1055. doi:10.1016/j.snb.2015.06.055

Pirzada, T., Ashrafi, Z., Xie, W. & Khan, S. A. 2020. Cellulose Silica Hybrid Nanofiber Aerogels: From Sol–Gel Electrospun Nanofibers to Multifunctional Aerogels. *Advanced Functional Materials* 30(5). doi:10.1002/adfm.201907359

Pokhrel, P., Hu, C. & Mao, H. 2020. Detecting the coronavirus (CoVID-19). *ACS Sensors* 5(8): 2283–2297. doi:10.1021/ACSSENSORS.0C01153

Ponce, M. A., Parra, R., Savu, R., Joanni, E., Bueno, P. R., Cilense, M., Varela, J. A., et al. 2009. Impedance spectroscopy analysis of TiO₂ thin film gas sensors obtained from water-based anatase colloids. *Sensors and Actuators, B: Chemical* 139(2). doi:10.1016/j.snb.2009.03.066

Prabowo, B. A., Cabral, P. D., Freitas, P. & Fernandes, E. 2021. The challenges of developing biosensors for clinical assessment: A review. *Chemosensors*. doi:10.3390/chemosensors9110299

Puiu, M. & Bala, C. 2020. Microfluidics-integrated biosensing platforms as emergency tools for on-site field detection of foodborne pathogens. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*. doi:10.1016/j.trac.2020.115831

Raffaini, G. & Ganazzoli, F. 2012. Molecular modelling of protein adsorption on the surface of titanium dioxide polymorphs. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. doi:10.1098/rsta.2011.0266

Rahmani-Azad, M., Najafi, A., Rahmani-Azad, N. & Khalaj, G. 2022. Improvement of ZrB₂ nanopowder synthesis by sol-gel method via zirconium alkoxide/boric acid

- precursors. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 103(1). doi:10.1007/s10971-022-05788-y
- Ramanavicius, S., Jagminas, A. & Ramanavicius, A. 2022. Gas Sensors Based on Titanium Oxides (Review). *Coatings*. doi:10.3390/coatings12050699
- Ramanavicius, S. & Ramanavicius, A. 2020. Insights in the application of stoichiometric and non-stoichiometric titanium oxides for the design of sensors for the determination of gases and vocs (TiO_{2-x} and TiO_{2n-1} vs. TiO_2). *Sensors (Switzerland)*. doi:10.3390/s20236833
- Ratnesh, R. K., Goel, A., Kaushik, G., Garg, H., Chandan, Singh, M. & Prasad, B. 2021. Advancement and challenges in MOSFET scaling. *Materials Science in Semiconductor Processing*. doi:10.1016/j.mssp.2021.106002
- Reghunath, S., Pinheiro, D. & KR, S. D. 2021. A review of hierarchical nanostructures of TiO_2 : Advances and applications. *Applied Surface Science Advances*. doi:10.1016/j.apsadv.2021.100063
- Reyes-Coronado, D., Rodríguez-Gattorno, G., Espinosa-Pesqueira, M. E., Cab, C., De Coss, R. & Oskam, G. 2008. Phase-pure TiO_2 nanoparticles: Anatase, brookite and rutile. *Nanotechnology* 19(14). doi:10.1088/0957-4484/19/14/145605
- Roy, S. & Jaiswal, A. 2017. Graphene-Based Nanomaterials for Theranostic Applications. *Reports in Advances of Physical Sciences* 01(04). doi:10.1142/s2424942417500116
- Ruidíaz-Martínez, M., Álvarez, M. A., López-Ramón, M. V., Cruz-Quesada, G., Rivera-Utrilla, J. & Sánchez-Polo, M. 2020. Hydrothermal synthesis of RGO- TiO_2 composites as high-performance UV photocatalysts for ethylparaben degradation. *Catalysts* 10(5): 1–25. doi:10.3390/catal10050520
- Rzaij, J. M. & Abass, A. M. 2020. Review on: TiO_2 Thin Film as a Metal Oxide Gas

- Sensor. *Journal of Chemical Reviews*. doi:10.33945/SAMI/JCR.2020.2.4
- Sadek, O., Touhtouh, S., Rkhis, M., Anoua, R., El Jouad, M., Belhora, F. & Hajjaji, A. 2022. Synthesis by sol-gel method and characterization of nano-TiO₂ powders. *Materials Today: Proceedings*, hlm. Vol. 66. doi:10.1016/j.matpr.2022.06.385
- Saidi, L. K., Rani, Z. Z. M., Silaiman, S. A., Aziah, I., Alim, A. A., Ayob, S. N. S. A., Fu, D. C., et al. 2023. Kaedah Diagnostik Semasa dan Penggunaan Ujian Titik Penjagaan Pantas (POC) Bagi Mendiagnos Hiperkolesterolemia Famili (FH). *Jurnal Sains Kesihatan Malaysia* 21(2): 35–45.
- Schroeder, K. L., Goreham, R. V. & Nann, T. 2016. Graphene Quantum Dots for Theranostics and Bioimaging. *Pharmaceutical Research*. doi:10.1007/s11095-016-1937-x
- Sedki, M., Shen, Y. & Mulchandani, A. 2021. Nano-FET-enabled biosensors: Materials perspective and recent advances in North America. *Biosensors and Bioelectronics* 176. doi:10.1016/j.bios.2020.112941
- Šefčík, J. & McCormick, A. V. 1997. Kinetic and thermodynamic issues in the early stages of sol-gel processes using silicon alkoxides. *Catalysis Today* 35(3). doi:10.1016/S0920-5861(96)00158-7
- Sengupta, I., Chakraborty, S., Talukdar, M., Pal, S. K. & Chakraborty, S. 2018. Thermal reduction of graphene oxide: How temperature influences purity. *Journal of Materials Research* 33(23): 4113–4122. doi:10.1557/jmr.2018.338
- Șerban, I. & Enesca, A. 2020. Metal Oxides-Based Semiconductors for Biosensors Applications. *Frontiers in Chemistry*. doi:10.3389/fchem.2020.00354
- Sha, R. & Bhattacharyya, T. K. 2020. MoS₂-based nanosensors in biomedical and environmental monitoring applications. *Electrochimica Acta*. doi:10.1016/j.electacta.2020.136370

- Shan, J., Li, J., Chu, X., Xu, M., Jin, F., Wang, X., Ma, L., et al. 2018. High sensitivity glucose detection at extremely low concentrations using a MoS₂-based field-effect transistor. *RSC Advances* 8(15). doi:10.1039/c7ra13614e
- Shi, Z., Sun, X., Cai, Y. & Yang, Z. 2020. Robust Design Optimization of a Five-Phase PM Hub Motor for Fault-Tolerant Operation Based on Taguchi Method. *IEEE Transactions on Energy Conversion* 35(4). doi:10.1109/TEC.2020.2989438
- Simonsen, M. E. & Sogaard, E. G. 2010. Sol-gel reactions of titanium alkoxides and water: Influence of pH and alkoxy group on cluster formation and properties of the resulting products. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 53(3). doi:10.1007/s10971-009-2121-0
- Singh, S. S., Williams, J. J., Hruby, P., Xiao, X., De Carlo, F. & Chawla, N. 2014. In situ experimental techniques to study the mechanical behavior of materials using X-ray synchrotron tomography. *Integrating Materials and Manufacturing Innovation*. doi:10.1186/2193-9772-3-9
- Solanki, P. R., Kaushik, A., Agrawal, V. V. & Malhotra, B. D. 2011. Nanostructured metal oxide-based biosensors. *NPG Asia Materials*. doi:10.1038/asiamat.2010.137
- Soldatkina, O. V., Soldatkin, O. O., Velychko, T. P., Prilipko, V. O., Kuibida, M. A. & Dzyadevych, S. V. 2018. Conductometric biosensor for arginine determination in pharmaceuticals. *Bioelectrochemistry* 124. doi:10.1016/j.bioelechem.2018.07.002
- Song, X., Hu, R., Xu, S., Liu, Z., Wang, J., Shi, Y., Xu, J., et al. 2021. Highly Sensitive Ammonia Gas Detection at Room Temperature by Integratable Silicon Nanowire Field-Effect Sensors. *ACS Applied Materials and Interfaces* 13(12). doi:10.1021/acsami.1c00585
- Springer Handbook of Advanced Catalyst Characterization. 2022. *Focus on Catalysts* 2022(10). doi:10.1016/j.focat.2022.09.036

- Stankovich, S., Dikin, D. A., Piner, R. D., Kohlhaas, K. A., Kleinhammes, A., Jia, Y., Wu, Y., et al. 2007. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon* 45(7). doi:10.1016/j.carbon.2007.02.034
- Stern, E., Wagner, R., Sigworth, F. J., Breaker, R., Fahmy, T. M. & Reed, M. A. 2007. Importance of the debye screening length on nanowire field effect transistor sensors. *Nano Letters* 7(11). doi:10.1021/nl071792z
- Stratakis, E., Savva, K., Konios, D., Petridis, C. & Kymakis, E. 2014. Improving the efficiency of organic photovoltaics by tuning the work function of graphene oxide hole transporting layers. *Nanoscale* 6(12). doi:10.1039/c4nr01539h
- Sze, S. M. & Ng, K. K. 2006. Physics of Semiconductor Devices: Third Edition. *Physics of Semiconductor Devices: Third Edition*. doi:10.1002/9780470068328
- Tamang, S., Rai, S., Bhujel, R., Bhattacharyya, N. K., Swain, B. P. & Biswas, J. 2023. A concise review on GO, rGO and metal oxide/rGO composites: Fabrication and their supercapacitor and catalytic applications. *Journal of Alloys and Compounds*. doi:10.1016/j.jallcom.2023.169588
- Tay, Q., Liu, X., Tang, Y., Jiang, Z., Sum, T. C. & Chen, Z. 2013. Enhanced photocatalytic hydrogen production with synergistic two-phase anatase/brookite TiO₂ nanostructures. *Journal of Physical Chemistry C* 117(29). doi:10.1021/jp4040979
- The Aldrich Collection. 2007. Aldrich FT-IR Collection Edition II. *Thermo Scientific*.
- Timoumi, A., Albetran, H. M., Alamri, H. R., Alamri, S. N. & Low, I. M. 2020. Impact of annealing temperature on structural, morphological and optical properties of GO-TiO₂ thin films prepared by spin coating technique. *Superlattices and Microstructures* 139(December 2019): 106423. doi:10.1016/j.spmi.2020.106423

- Turner, A. P. F. 2013. Biosensors: Sense and sensibility. *Chemical Society Reviews* 42(8): 3184–3196. doi:10.1039/c3cs35528d
- Uda, M. N. A., Jambek, A. B., Hashim, U. & Uda, M. N. A. 2020. Titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles on aluminium interdigitated electrodes (Al IDE) for sensitive pH detection. *AIP Conference Proceedings*, hlm. Vol. 2291. doi:10.1063/5.0022836
- Urade, A. R., Lahiri, I. & Suresh, K. S. 2023. Graphene Properties, Synthesis and Applications: A Review. *JOM*. doi:10.1007/s11837-022-05505-8
- Venkatachalam, N., Palanichamy, M. & Murugesan, V. 2007. Sol-gel preparation and characterization of nanosize TiO₂: Its photocatalytic performance. *Materials Chemistry and Physics* 104(2–3). doi:10.1016/j.matchemphys.2007.04.003
- Villarreal-Morales, R., Hinojosa-Reyes, L., Zanella, R., Durán-Álvarez, J. C., Caballero-Quintero, A. & Guzmán-Mar, J. L. 2022. Enhanced performance of TiO₂ doped with aluminum for the photocatalytic degradation of a mixture of plasticizers. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 10(1). doi:10.1016/j.jece.2021.107100
- Vu, C. A. & Chen, W. Y. 2019. Field-effect transistor biosensors for biomedical applications: Recent advances and future prospects. *Sensors (Switzerland)*. doi:10.3390/s19194214
- Wadhera, T., Kakkar, D., Wadhwa, G. & Raj, B. 2019. Recent Advances and Progress in Development of the Field Effect Transistor Biosensor: A Review. *Journal of Electronic Materials* 48(12): 7635–7646. doi:10.1007/s11664-019-07705-6
- Wanag, A., Kusiak-Nejman, E., Czyżewski, A., Moszyński, D. & Morawski, A. W. 2021. Influence of rgo and preparation method on the physicochemical and photocatalytic properties of tio₂/reduced graphene oxide photocatalysts. *Catalysts* 11(11). doi:10.3390/catal11111333

- Wang, J. 2008. Electrochemical glucose biosensors. *Chemical Reviews*. doi:10.1021/cr068123a
- Wang, P., Zhai, Y., Wang, D. & Dong, S. 2011. Synthesis of reduced graphene oxide-anatase TiO₂ nanocomposite and its improved photo-induced charge transfer properties. *Nanoscale* 3(4). doi:10.1039/c0nr00714e
- Wang, X., Huang, P., Feng, L., He, M., Guo, S., Shen, G. & Cui, D. 2012. Green controllable synthesis of silver nanomaterials on graphene oxide sheets via spontaneous reduction. *RSC Advances* 2(9). doi:10.1039/c2ra00008c
- Wang, Y., Huang, X., Li, H. & Guo, L. 2017. Sensitive impedimetric DNA biosensor based on (Nb,V) codoped TiO₂ for breast cancer susceptible gene detection. *Materials Science and Engineering C* 77. doi:10.1016/j.msec.2017.03.260
- Wang, Y. J., Yang, M., Ren, L. Z., Zhou, W. Q., Yang, K. G., Yu, F. M., Meng, M., et al. 2016. Enhanced raman scattering in copper-doped TiO₂ films. *Thin Solid Films* 598. doi:10.1016/j.tsf.2015.12.036
- Warhurst, A. 2002. Sustainability indicators and sustainability performance management. *Sustainability Indicators and Sustainability Performance Management* 43(43).
- Wei, J., Zhao, Z., Lan, K., Wang, Z., Qin, G. & Chen, R. 2022. Highly sensitive detection of multiple proteins from single cells by MoS₂-FET biosensors. *Talanta* 236(July 2021): 122839. doi:10.1016/j.talanta.2021.122839
- Weiss, J. B. 1995. DNA probes and PCR for diagnosis of parasitic infections. *Clinical Microbiology Reviews* 8(1): 113–130. doi:10.1128/cmr.8.1.113-130.1995
- Welch, E. C., Powell, J. M., Clevinger, T. B., Fairman, A. E. & Shukla, A. 2021. Advances in Biosensors and Diagnostic Technologies Using Nanostructures and Nanomaterials. *Advanced Functional Materials*. doi:10.1002/adfm.202104126

- Williams, G., Seger, B. & Kamt, P. V. 2008. TiO₂-graphene nanocomposites. UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide. *ACS Nano* 2(7). doi:10.1021/nn800251f
- Wiranwetchayan, O., Promnopas, S., Thongtem, T., Chaipanich, A. & Thongtem, S. 2017. Effect of alcohol solvents on TiO₂ films prepared by sol-gel method. *Surface and Coatings Technology* 326. doi:10.1016/j.surfcoat.2017.07.068
- Wu, J. M., Hayakawa, S., Tsuru, K. & Osaka, A. 2002. Porous titania films prepared from interactions of titanium with hydrogen peroxide solution. *Scripta Materialia* 46(1). doi:10.1016/S1359-6462(01)01207-6
- Wu, S., Weng, Z., Liu, X., Yeung, K. W. K. & Chu, P. K. 2014. Functionalized TiO₂ based nanomaterials for biomedical applications. *Advanced Functional Materials* 24(35): 5464–5481. doi:10.1002/adfm.201400706
- Xu, J., Gu, S. & Lu, B. 2015. Graphene and graphene oxide double decorated SnO₂ nanofibers with enhanced humidity sensing performance. *RSC Advances* 5(88). doi:10.1039/c5ra10571d
- Xu, S., Zhan, J., Man, B., Jiang, S., Yue, W., Gao, S., Guo, C., et al. 2017. Real-time reliable determination of binding kinetics of DNA hybridization using a multi-channel graphene biosensor. *Nature Communications* 8. doi:10.1038/ncomms14902
- Yang, G., Zhang, M., Dong, D., Pan, X., Zhou, Y., Han, S. T., Xu, Z., et al. 2019. TiO₂ based sensor with butterfly wing configurations for fast acetone detection at room temperature. *Journal of Materials Chemistry C* 7(36). doi:10.1039/c9tc03110c
- Yang, S., Lohe, M. R., Müllen, K. & Feng, X. 2016. New-Generation Graphene from Electrochemical Approaches: Production and Applications. *Advanced Materials* 28(29). doi:10.1002/adma.201505326

- Ye, Z., Tai, H., Xie, T., Yuan, Z., Liu, C. & Jiang, Y. 2016. Room temperature formaldehyde sensor with enhanced performance based on reduced graphene oxide/titanium dioxide. *Sensors and Actuators, B: Chemical* 223. doi:10.1016/j.snb.2015.09.102
- Yoo, J., Jeong, H., Park, S. K., Park, S. & Lee, J. S. 2021. Interdigitated electrode biosensor based on plasma-deposited tio2 nanoparticles for detecting dna. *Biosensors* 11(7). doi:10.3390/bios11070212
- Yu, Q., Fu, Y., Xiao, K., Zhang, X., Du, C. & Chen, J. 2022. A label-free photoelectrochemical biosensor with ultra-low-background noise for lead ion assay based on the Cu₂O-CuO-TiO₂ heterojunction. *Analytica Chimica Acta* 1195. doi:10.1016/j.aca.2022.339456
- Yu, S., Zhang, H. & Zhang, J. 2021. Synthesis of high response gold/titanium dioxide humidity sensor and its application in human respiration. *Ceramics International* 47(21). doi:10.1016/j.ceramint.2021.07.270
- Zdravkov, A., Kudryashova, J., Kanaev, A., Povolotskiy, A., Volkova, A., Golikova, E. & Khimich, N. 2015. A new solvothermal route to efficient titania photocatalyst. *Materials Chemistry and Physics* 160. doi:10.1016/j.matchemphys.2015.04.008
- Zerjav, G., Zizek, K., Zavasnik, J. & Pintar, A. 2022. Brookite vs. rutile vs. anatase: What's behind their various photocatalytic activities? *Journal of Environmental Chemical Engineering* 10(3). doi:10.1016/j.jece.2022.107722
- Zhang, X., Jing, Q., Ao, S., Schneider, G. F., Kireev, D., Zhang, Z. & Fu, W. 2020. Ultrasensitive Field-Effect Biosensors Enabled by the Unique Electronic Properties of Graphene. *Small*. doi:10.1002/smll.201902820
- Zhang, Y., Feng, D., Xu, Y., Yin, Z., Dou, W., Habiba, U. E., Pan, C., et al. 2021. DNA-based functionalization of two-dimensional MoS₂ FET biosensor for ultrasensitive detection of PSA. *Applied Surface Science* 548(October 2020).

doi:10.1016/j.apsusc.2021.149169

Zhou, L., Xiong, W. & Liu, S. 2014. Preparation of a gold electrode modified with Au–TiO₂ nanoparticles as an electrochemical sensor for the detection of mercury(II) ions. *Journal of Materials Science* 50(2). doi:10.1007/s10853-014-8636-y

Zhou, X., Huang, X., Qi, X., Wu, S., Xue, C., Boey, F. Y. C., Yan, Q., et al. 2009. In situ synthesis of metal nanoparticles on single-layer graphene oxide and reduced graphene oxide surfaces. *Journal of Physical Chemistry C* 113(25). doi:10.1021/jp903821n

Zong, X., Zhang, Z. & Zhu, R. 2017. Ultra-miniaturized glucose biosensor using zinc oxide nanorod-based field effect transistor. *Proceedings of IEEE Sensors 2017-Decem*(51735007): 1–3. doi:10.1109/ICSENS.2017.8234339



LAMPIRAN A SENARAI PENERBITAN

Anis Amirah Alim, **Roharsyafinaz Roslan**, Sh Nadzirah, Lina Khalida Saidi, P Susthitha Menon, Ismail Aziah, Dee Chang Fu, Siti Aishah Sulaiman, Nor Azian Abdul Murad, Azrul Azlan Hamzah. 2023. Geometrical Characterisation of TiO₂-rGO Field-Effect Transistor as a Platform for Biosensing Applications, *Micromachines* 14 (9), 1664.

Anis Amirah Alim, **Roharsyafinaz Roslan**, Sh Nadzirah, M Nizar Hadi M Nassir, Weihong Zhang, Ahmad Ghadafi Ismail, Dee Chang Fu, Mohd Ambri Mohamed, Jumril Yunas, Muhammad Ramdzan Buyong, Azrul Azlan Hamzah. 2023. Carbon nanotubes grown on sputtered copper islands using atmospheric pressure chemical vapor deposition for biosensor applications, 2023 IEEE 18th International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems (NEMS), pp 246-249.

Sh Nadzirah, Noraziah Mohamad Zin, Arif Khalid, Nur Faizah Abu Bakar, Siti Syafiqah Kamarudin, Siti Shahara Zulfakar, Ken Wong Kon, Nor Azila Muhammad Azami, Teck Yew Low, **Roharsyafinaz Roslan**, M Nizar Hadi M Nassir, Anis Amirah Alim, P Susthitha Menon, Norhayati Soin, Subash CB Gopinath, Huda Abdullah, Jahariah Sampe, Hafzaliza Erny Zainal Abidin, Siti Nurfadhlin Mohd Noor, Ahmad Ghadafi Ismail, Chang Fu Dee, Azrul Azlan Hamzah, 2024. Detection of SARS-CoV-2 in Environment: Current Surveillance and Effective Data Management of COVID-19, *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 54 (8), 3083-3094

Anis Amirah Alim, **Roharsyafinaz Roslan**, Sharipah Nadzirah, Chang Fu Dee, Muhammad Azmi Abdul Hamid, Azrul Azlan Hamzah. 2024. Direct Growth Graphene Via Atmospheric Pressure Chemical Vapour Deposition, *International Journal of Nanoelectronics and Materials (IJNeam)* 17 (June), pp. 293-299

Roharsyafinaz Roslan, Noraziah Mohamad Zin, Anis Amirah Alim, Sharipah Nadzirah, Nurkhaizan Zulkepli, Chang Fu Dee, P Susthitha Menon, Ahmad Ghadafi Ismail, Azrul Azlan Hamzah, 2024. Comparison between TiO₂/rGO and TiO₂ with Various Microelectrode Gaps for Biosensor Applications, *International Journal of Nanoelectronics and Materials (IJNeaM)* 17 (June), 31-35