

Kesan Pendopan Zr ke atas Morfologi, Struktur dan Sifat Optik Filem Nipis Nanorods TiO₂

(Effect of Zr Doping on Morphological, Structural and Optical Properties of TiO₂ Nanorod Thin Films)

MASLIANA MUSLIMIN^{1,*} & MOHAMMAD HAFIZUDDIN HJ JUMALI²

¹*Bahagian Teknologi Industri, Agensi Nuklear Malaysia, Bangi, 43000 Kajang, Selangor, Malaysia*

²*Jabatan Fizik Gunaan, Fakulti Sains dan Teknologi, Universiti Kebangsaan Malaysia, 43600 UKM Bangi, Selangor, Malaysia*

Diserahkan: 4 Februari 2025/Diterima: 30 April 2025

ABSTRAK

Penyelidikan ini dijalankan bagi mengkaji kesan pendopan unsur Zr terhadap morfologi, struktur dan sifat optik filem nipis nanorod TiO₂ (TiO₂-NR). Filem nipis TiO₂-NR terdop Zr dengan kepekatan, $0.0 \text{ v/v \%} < x \leq 1.0 \text{ v/v \%}$ disediakan menggunakan kaedah hidroterma singkat pada suhu 170 °C selama 30 min. Analisis XRD menunjukkan pendopan Zr terhadap TiO₂-NR telah menghasilkan tiga satah utama iaitu (101), (111) dan (211). Namun, satah (111) lenyap pada kepekatan 0.5 v/v % dan 0.7 v/v %. Kecuali Zr > 0.7 v/v %, peningkatan kepekatan pendopan Zr dilihat telah menyebabkan pengecilan saiz nanorod melalui imej FESEM. Analisis PL bagi pendopan unsur Zr menunjukkan semua sampel mempunyai nilai keamatan puncak pancaran aras dalaman lebih tinggi berbanding TiO₂-NR. Keputusan ini menunjukkan pendopan Zr memainkan peranan penting dalam mengurangkan kecacatan hablur TiO₂-NR dan meningkatkan pancaran foton bagi aplikasi optoelektronik seperti LED.

Kata kunci: Diod pemancar cahaya (LED); fotoluminesen; rutil; TiO₂-NR; ZrO₂

ABSTRACT

This research was conducted to study the effect of Zr doping on the morphology, structural and optical properties of TiO₂ nanorod (TiO₂-NR) thin films. Zr-doped TiO₂-NR thin films with a concentration of $0.0 \text{ v/v \%} < x \leq 1.0 \text{ v/v \%}$ were prepared using a facile hydrothermal method at 170 °C for 30 min. XRD analysis shows that the Zr doping produced three dominant planes, namely (101) (111) and (211) for TiO₂-NR. However, the (111) plane disappeared at concentrations of 0.5 v/v % and 0.7 v/v %. Except for Zr > 0.7 v/v %, FESEM images showed that the size of nanorods is decreased with Zr doping. PL analysis displayed that, all Zr-doped samples have higher intensity values of deep level emission peaks than TiO₂-NR. These results show that Zr doping plays an important role in reducing the crystal defects of TiO₂-NR and increasing the photon emission for optoelectronic applications.

Keywords: Light emitting diode (LED); photoluminescence; rutile; TiO₂-NR; ZrO₂

PENGENALAN

Peningkatan keperluan terhadap bahan yang mempunyai sifat optik yang lebih cekap telah mendorong perkembangan teknologi bahan berasaskan TiO₂. TiO₂ mempunyai kelebihan seperti kos bahan yang murah, tidak toksik, kestabilan kimia yang tinggi dan senang untuk difabrikasikan kepada pelbagai bentuk. Sifat menarik lain bagi TiO₂ adalah berkeadaan lutsinar dalam julat cahaya nampak, indeks biasan yang tinggi, pemalar dielektrik yang tinggi, jangka hayat pembawa cas terfototaruh yang lebih lama dan rintangan terhadap foto-karat. Senarai kelebihan yang dinyatakan menjadikan TiO₂ sebagai pilihan dalam kajian pelbagai aplikasi seperti sel suria (Takahashi et al. 2023), diod pemancar cahaya (LED) (Kim et al. 2023), fotomangkuk (Rescigno et al. 2023), sensor (Xu et al.

2021) dan implan (Paun et al. 2023). Walau bagaimanapun, jurang tenaga yang lebar di samping kecacatan bahan seperti kekosongan oksigen telah membatasi prestasi TiO₂. Bagi mengatasi perkara ini, tumpuan penyelidikan terkini menjurus kepada pengubahsuaian teknik penghasilan dan jenis unsur pendopan terhadap TiO₂ bagi meningkatkan sifat morfologi, struktur dan optik (Ge et al. 2023; Kumarage, Hakkoum & Comini 2023; Zhao et al. 2024).

Keperluan filem nipis TiO₂ dengan struktur nano yang teratur dan seragam adalah penting untuk memaksimumkan prestasi aplikasi. Namun, kualiti filem nipis TiO₂ lazimnya bergantung kepada kaedah sintesis yang digunakan. Pelbagai kaedah sintesis telah digunakan dalam fabrikasi filem nipis TiO₂ berstruktur nano (Rupak & Neetu 2023). Berbanding kaedah lain, kaedah sintesis secara hidroterma

sering menjadi pilihan kerana hablur yang homogen dapat ditumbuhkan dengan cepat serta mudah dalam tempoh yang singkat (Gomathi et al. 2018). Kepekatan bentuk struktur nano seperti sfera (Leshan et al. 2022), rod (Bindra et al. 2022), wayar (Tarasov et al. 2024), tiub (Khaled et al. 2022) dan serbuk (Hameed et al. 2023) dilaporkan dapat dihasilkan melalui kaedah sintesis. Antara semua bentuk, struktur nanorod adalah paling menonjol disebabkan nisbah luas permukaan kepada isi padu yang besar, keupayaan penyerapan cahaya berpotensi dipertingkatkan dan mempunyai pengangkutan elektron yang lebih baik (Jung et al. 2013). Justeru, pemilihan kaedah ini membolehkan kawalan yang menyeluruh ke atas morfologi, struktur dan dimensi hablur sebagai faktor kritikal yang mempengaruhi sifatnya.

Kaedah pendopan dengan unsur logam membantu dalam meningkatkan kestabilan hablur (Ahmad et al. 2023; Peng et al. 2024; Tasnuva et al. 2024). Kestabilan bahan adalah sangat penting untuk memastikan jangka hayat elektron yang panjang dan kecekapan yang berterusan sepanjang penggunaan. Secara morfologi, struktur nano memfokuskan atau mengarahkan cahaya ke arah tertentu, meningkatkan kesan penyinaran dan penghantaran cahaya yang lebih cekap dalam aplikasi seperti LED atau paparan hablur cecair (LCD). Selain itu, kaedah pendopan juga membantu mengurangkan kecacatan bukan radiatif dalam TiO_2 , yang menjadi pusat perangkap cas pembawa dan menghalang penghasilan foton. Dengan mengurangkan kecacatan ini dan memperkenalkan pusat radiatif baharu, akan mempertingkatkan kecekapan penggabungan semula radiatif. Ini sekali gus meningkatkan keamatan PL yang sangat penting untuk aplikasi seperti LED yang memerlukan cahaya terang dan stabil.

Ion Zr^{4+} (radius ionik $\sim 0.84 \text{ \AA}$) memiliki saiz yang lebih besar daripada Ti^{4+} (radius ionik $\sim 0.74 \text{ \AA}$). Perbezaan saiz ini boleh menyebabkan herotan dalam kekisi hablur. Herotan ini boleh mengubah sifat fizikal dan kimia bahan seperti kestabilan fasa dan tenaga permukaan. Struktur kekisi utama seperti anatas atau rutil biasanya kekal stabil dengan pendopan Zr dalam kepekatan rendah. Pada kepekatan tinggi Zr, struktur mungkin berubah atau fasa baharu seperti ZrTiO_4 (zirkonium titanat) boleh terbentuk. Ini menjadikan Zr pilihan dalam menggantikan Ti dalam kekisi hablur TiO_2 untuk meningkatkan kestabilan struktur hablur. Zr adalah salah satu daripada dopan jenis logam peralihan yang sesuai digunakan kerana mempunyai sifat penstabilan terma yang tinggi (Pasche et al. 2017; Zheng et al. 2013). Sifat ini menjadikan TiO_2 terdop Zr sangat sesuai untuk aplikasi optoelektronik, seperti sel suria, LED, pengesan foto dan pemangkin dengan pengasingan dan pengangkutan cas yang cekap adalah penting untuk meningkatkan prestasi. Dopan Zr membantu elektron dan lohong bergabung semula dengan cara terkawal dan memancarkan foton dengan cekap. Proses ini juga adalah kritikal terutama dalam aplikasi seperti LED bagi meningkatkan pengeluaran cahaya melalui penggabungan semula radiatif (Park 2021). Justeru, kajian ini telah

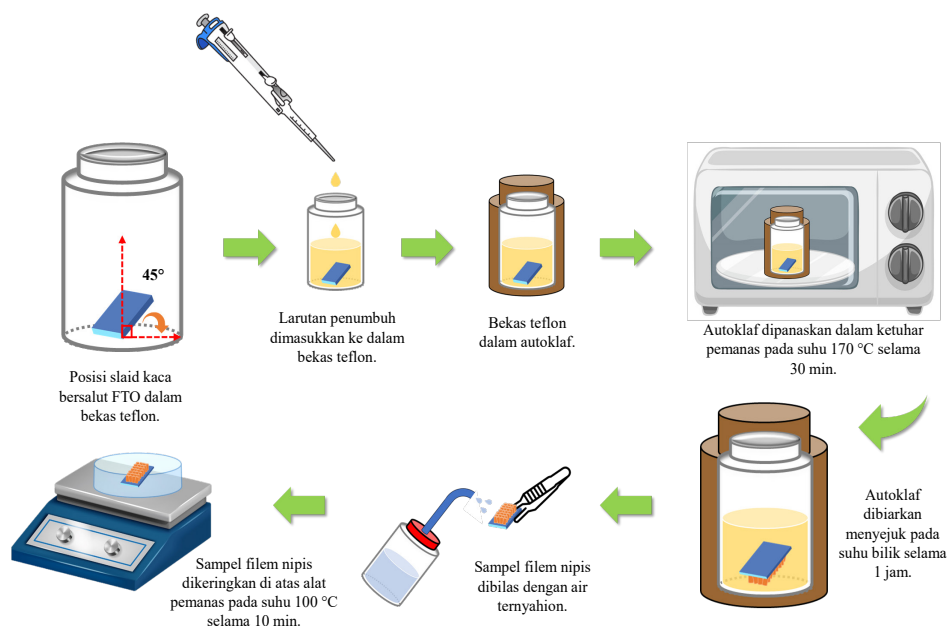
dilakukan bagi mengkaji kesan kepekatan pendopan Zr ke atas morfologi, struktur dan sifat optik filem nipis TiO_2 -NR yang ditumbuhkan di atas slaid kaca bersalut timah oksida terdop fluorin (FTO) menggunakan kaedah hidroterma yang ringkas. Hubungan antara setiap keputusan dibincangkan untuk memahami dengan lebih lanjut tentang kesan kepekatan pendopan Zr terhadap TiO_2 -NR.

KAEDAH KAJIAN

Slaid kaca bersalut FTO berukuran $1 \text{ cm (L)} \times 2 \text{ cm (P)}$ direndamkan dalam penggetar ultrasonik selama 15 min. Proses ini dilakukan bertujuan untuk menghilangkan sebarang bendasing pada permukaan substrat. Seterusnya, slaid kaca bersalut FTO tersebut dikeringkan di atas plat pemanas pada suhu 100°C selama 10 min. Bahan kimia yang digunakan ialah HCl (37.0%; Actec), $\text{TiC}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4$ (97%; Sigma-Aldrich) dan $\text{Zr(OC}_4\text{H}_9)_4$ (80%; Sigma-Aldrich). Bagipertumbuhanstruktur TiO_2 -NR, 10 mL HCl dan 10 mL air ternyahion dicampurkan ke dalam bikar. Larutan tersebut digetarkan selama 15 min menggunakan mesin ultrasonik. Sebanyak 0.7 mL $\text{TiC}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4$ pula dimasukkan ke dalam larutan tersebut bagi mendapatkan larutan penumbuh untuk struktur TiO_2 -NR. Larutan digetarkan lagi selama 15 min. Kepekatan larutan $\text{Zr(OC}_4\text{H}_9)_4$ yang berbeza (0.2, 0.5, 0.7 dan 1.0 v/v %) dititiskan secara perlahan-lahan ke dalam larutan penumbuh TiO_2 -NR. Proses getaran dilanjutkan selama 15 min. Larutan tanpa penambahan $\text{Zr(OC}_4\text{H}_9)_4$ turut disediakan sebagai sampel kawalan.

Proses hidroterma dimulakan dengan slaid kaca bersalut FTO diletakkan secara bersandar pada sudut 45° terhadap dasar bekas teflon dengan permukaan substrat mengadap ke bawah. Larutan penumbuh dimasukkan ke dalam bekas teflon terlebih dahulu sebelum autoklaf. Seluruh autoklaf dimasukkan ke dalam ketuhar pemanas bagi proses pemanasan pada suhu 170°C dalam tempoh 30 min. Selepas proses pemanasan tamat, autoklaf dibiarkan menyejuk pada suhu bilik selama 1 jam. Sampel kemudiannya dikeluarkan dari autoklaf dan dibilas dengan air ternyahion untuk menyingkirkan sisa pertumbuhan. Akhir sekali, sampel filem nipis yang terhasil dikeringkan pada suhu 100°C di atas pemanas selama 10 min. Ringkasan proses penyediaan sampel filem nipis TiO_2 -NR terdop Zr secara hidroterma ringkas ditunjukkan pada Rajah 1.

Kualiti ketulenan fasa dan kehabluran semua filem nipis TiO_2 -NR terdop Zr yang disediakan ditentukan dengan menggunakan teknik XRD (Bruker D8 Advance) dengan sinaran jenis $\text{CuK}\alpha$ ($1.54060 \text{ \AA}$). Parameter yang digunakan meliputi kadar imbasan 0.02 %, voltan pecutan 40 kV dan arus 40 mA. Selain itu, morfologi dan dimensi struktur diperolehi menggunakan mikroskop elektron imbasan pancaran medan (FESEM; Zeiss Supra 55 VP) dengan voltan kendalian 3 kV. Pancaran fotoluminesen bagi mengetahui sifat optik sampel diukur menggunakan alat spektrofotometer fotoluminesen (PL; Edinburg FLS 920).



RAJAH 1. Ringkasan proses penyediaan sampel filem nipis TiO_2 -NR terdop Zr secara hidroterma

Dalam kajian ini, kuasa dan panjang gelombang sumber cahaya Xenon ditetapkan masing-masing pada 450 W serta 300 nm untuk pengujian sampel filem nipis. Spektrum yang direkod daripada spektrofotometer fotoluminesen tersebut dianalisis serta dinyahkonvolusi dengan padanan taburan Gaussian oleh gandingan perisian Origin Pro versi 9.3.226 dan MagicPlot versi 2.7.

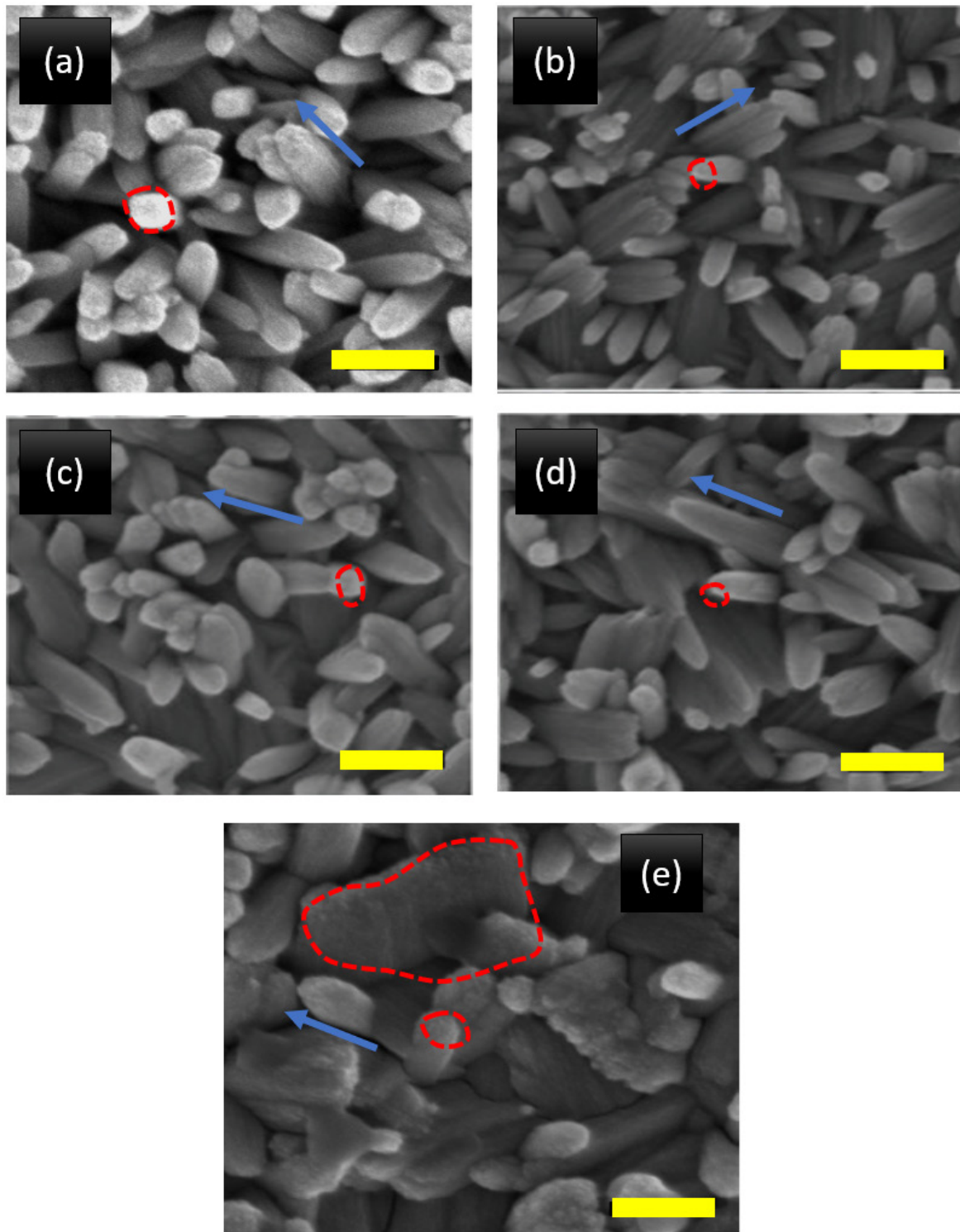
KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

MORFOLOGI DAN DIMENSI STRUKTUR

Rajah 2 menunjukkan imej FESEM bagi semua sampel filem nipis TiO_2 -NR dan TiO_2 -NR terdop Zr pada kepekatan yang berbeza ($\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x$) O_2 -NR. Berdasarkan pemerhatian, morfologi nanorod bagi sampel kawalan TiO_2 -NR adalah lebih lebar dengan puncak nanorod kelihatan tumpul berbanding sampel yang lain kecuali sampel pada kepekatan 1.0 v/v% (garisan putus berwarna merah). Berdasarkan Rajah 2(a)-2(e), dapat diperhatikan dengan jelas perubahan pada pertumbuhan morfologi bagi nanorod TiO_2 , bermula dengan susunan mendatar kepada pertumbuhan lebih menegak. Pada peringkat awal sintesis, struktur nanorod didapati tumbuh secara condong atau selari dengan permukaan substrat. Walau bagaimanapun, berlaku perubahan mod pertumbuhan hablur kepada susunan lebih tersusun dan menegak pada peringkat akhir. Perubahan pertumbuhan morfologi ini dipengaruhi secara signifikan oleh perbezaan tenaga permukaan antara pelbagai satah hablur. Secara umum, pertumbuhan cenderung berlaku lebih perlahan pada satah yang mempunyai tenaga permukaan yang lebih rendah kerana

mempunyai kestabilan termodinamik yang lebih tinggi. Sebaliknya, satah dengan tenaga permukaan yang lebih tinggi mengalami pertumbuhan yang lebih pesat untuk mengurangkan jumlah tenaga keseluruhan. Oleh itu, tenaga permukaan memainkan peranan penting dalam mengawal pembentukan morfologi akhir bagi sampel. Pertumbuhan TiO_2 -NR bermula apabila penukleusan unit pertumbuhan TiO_2 berlaku di permukaan FTO lantas membentuk blok binaan untuk pertumbuhan nanorod selanjutnya. Unit pertumbuhan berstruktur nano ini diketahui mempunyai tenaga permukaan yang tinggi dan wujud dalam keadaan yang sangat tidak stabil. Kawasan untuk pertumbuhan nanorod walau bagaimanapun semakin terhad setelah saiz nanorod membesar dan tempoh pertumbuhan meningkat. Natiujahnya menyebabkan nanorod terbahit mula mempengaruhi nanorod yang berhampiran dan menghalang pertumbuhan pada arah lain kecuali paksi-*c* sebagai arah pertumbuhan utama.

Bagi mengetahui dimensi struktur nanorod TiO_2 -NR terdop Zr bagi setiap kepekatan, saiz nanorod diukur dengan menggunakan perisian ImageJ dan keputusan pengukuran ditunjukkan dalam Jadual 1. Sampel filem nipis TiO_2 -NR didapati mempunyai saiz nanorod bernilai (100 ± 15) nm. Bilangan rod dianggarkan kira-kira (44 ± 4) rod/ μm^2 . Apabila unsur Zr didopkan ke atas TiO_2 -NR, terdapat perubahan pada saiz nanorod dan bilangan rod per kawasan. Saiz nanorod dilihat menjadi lebih kecil iaitu (38 ± 15) nm, (61 ± 14) nm dan (50 ± 14) nm bagi sampel dengan kepekatan masing-masing adalah $0.2 \leq x \leq 0.7$ v/v %. Tambahan lagi, bilangan rod per kawasan pula mengalami penurunan iaitu (98 ± 6) rod/ μm^2 , (88 ± 5) rod/ μm^2 dan (80 ± 7) rod/ μm^2 bagi sampel dengan



Skala bar mewakili 200 nm. Garis putus-putus menunjukkan kawasan percantuman nanorod. Anak panah menunjukkan arah paksi-c

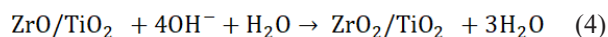
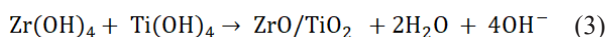
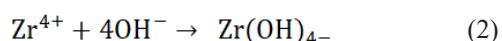
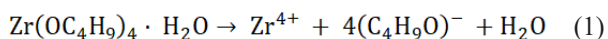
RAJAH 2. Imej FESEM bagi filem nipis (a) $\text{TiO}_2\text{-NR}$ dan $(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_2\text{-NR}$ dengan nilai (b) $x=0.2$, (c) $x=0.5$, (d) $x=0.7$ dan (e) $x=1.0$

kepekatan yang sama. Begitu juga dapat diperhatikan, percantuman nanorod bermula pada kepekatan 0.2 v/v %. Bagi sampel berkepekatan $x = 1.0$ v/v %, permukaan rod dikesan mempunyai saiz terbesar iaitu (116 ± 10) nm dan pengurangan bilangan rod per kawasan tertinggi (10 ± 5) rod/ μm^2 . Pembesaran mendadak saiz nanorod bagi kepekatan $x = 1.0$ v/v % dikenal pasti berlaku disebabkan percantuman beberapa nanorod yang lebih ketara dengan membentuk kepingan dan hujung lebih bersegi. Kajian Abayomi et al. (2018) turut melaporkan hasil kajian yang sama apabila berlakunya penurunan nilai saiz nanorod dengan peningkatan pendopan Zr pada kepekatan tertentu.

Umumnya, penambahan unsur Zr pada kuantiti yang kecil secara aktif mempromosikan penukleusan unit pertumbuhan TiO_2 -NR. Unit pertumbuhan struktur nano ini mempunyai tenaga permukaan yang tinggi dan perlu diminimumkan. Pengurangan tenaga permukaan dapat dicapai melalui penghapusan spontan satah hablur yang bertenaga tinggi dan mendedahkan satah tenaga rendah (Guanxing et al. 2021). Proses ini boleh berlaku melalui penyusunan semula atom untuk membentuk struktur nanorod dengan tenaga yang lebih rendah. Satah dengan tenaga yang lebih rendah ini akan membawa kepada bentuk yang lebih stabil.

MEKANISME PERTUMBUHAN TiO_2 -NR TERDOP Zr

Persamaan (1) hingga (4) menggambarkan mekanisme tindak balas kimia yang mungkin berlaku berikutan pertambahan larutan Zr ke dalam larutan penumbuh:



Perubahan bentuk dan saiz bagi TiO_2 -NR dengan kepekatan unsur dop Zr yang berlainan (seperti dalam

Rajah 2) turut dikaitkan dengan kepekatan OH^- semasa proses pertumbuhannya. Ion Zr^{4+} mempunyai nilai keelektronegatifan yang lebih rendah iaitu 1.4 eV berbanding ion Ti^{4+} (1.5 eV) (Campet et al. 1993). Maka, ion Ti^{4+} lebih cenderung untuk bertindak balas dengan anion OH^- untuk membentuk ikatan Ti-OH dalam larutan penumbuh. Proses tindak balas ini akan meningkatkan kadar penukleusan TiO_2 dan bilangan tapak penukleusan nanorod. Hal ini telah dibuktikan oleh pengurangan saiz nanorod dan peningkatan bilangan rod per kawasan untuk sampel filem nipis TiO_2 -NR terdop Zr sehingga $x = 0.7$ v/v % seperti dibuktikan dalam analisis imej FESEM. Namun, perkara ini tidak berlaku bagi sampel $x = 1.0$ v/v % kerana saiz nanorod menjadi lebih besar. Kepekatan OH^- yang tinggi menjadi pemangkin kepada penukleusan TiO_2 yang homogen sehingga membentuk nukleus TiO_2 yang bersaiz besar. Ion Zr^{4+} kemudian akan bergabung dengan OH^- untuk membentuk $\text{Zr}(\text{OH})_4$ (Persamaan 2). Ikatan Ti-OH kian meningkat dan menyumbang kepada peningkatan pertumbuhan TiO_2 -NR sehingga mencapai tahap tepu bagi pendopan Zr. Akhirnya, pertumbuhan nanorod yang homogen menjadi terhalang.

KETULENAN FASA DAN KEHABLURAN

Rajah 3 menunjukkan diffraktogram XRD sampel TiO_2 -NR dan TiO_2 -NR terdop Zr pada sudut 2θ antara 20° hingga 60° . Sampel TiO_2 -NR menunjukkan satu puncak tunggal yang terletak pada $2\theta = 36^\circ$ mewakili fasa pada satah (101) (JCPDS No.: 04-0551). Apabila unsur Zr didop, puncak baru rutil mula hadir pada sudut $2\theta = 41^\circ$ bagi satah (111) dan 54° bagi satah (211). Terdapat dua satah dominan bagi pendopan Zr iaitu (101) pada sampel terdop Zr $x = 0.2$ v/v % dan $x = 1.0$ v/v %, manakala bagi satah (211), pada $x = 0.5$ v/v % dan $x = 0.7$ v/v %. Ternyata pendopan Zr telah mengubah kecenderungan struktur TiO_2 -NR untuk tumbuh pada satah tersebut bergantung kepekatan dopan yang digunakan. Dopan Zr menggalakkan pertumbuhan yang lebih pantas di sepanjang satah (211) dengan menyediakan tapak yang lebih aktif untuk penukleusan dan menjejaskan ciri penyerapan molekul bahan pemula semasa sintesis. Kesannya boleh membawa kepada penguasaan orientasi satah di (211) bagi sampel tertentu. Namun, terdapat kepekatan yang optimum bagi pertumbuhan pada satah (211) ini, iaitu sampel pada kepekatan 0.7 v/v%. Merujuk kepada diffraktogram

JADUAL 1. Saiz nanorod dan bilangan rod per kawasan untuk sampel filem nipis TiO_2 -NR terdop Zr

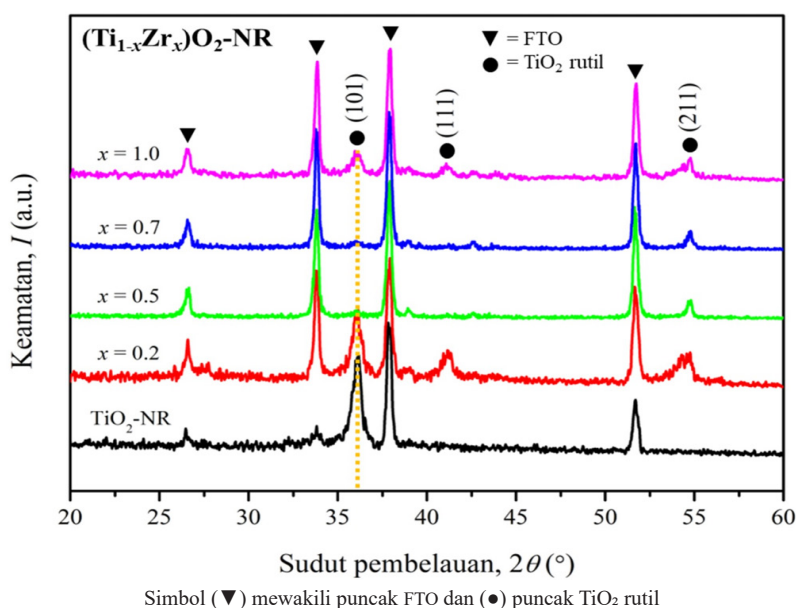
Kepekatan unsur Zr, x (v/v %)	Saiz nanorod (nm)	Bilangan rod per kawasan (rod/ μm^2)
TiO_2 -NR	100 ± 15	44 ± 4
0.2	38 ± 14	98 ± 6
0.5	61 ± 14	80 ± 7
0.7	50 ± 14	88 ± 5
1.0	116 ± 10	10 ± 5

XRD juga, dapat dilihat apabila kepekatan pendopan Zr meningkat, keamatan puncak satah (101) menjadi semakin rendah manakala puncak satah (111) hampir tidak kelihatan. Walau bagaimanapun, kemunculan puncak FTO dilihat lebih dominan bagi sampel $\text{TiO}_2\text{-NR}$ terdop Zr. Terdapat empat puncak pada sudut 2θ sekitar 27° , 34° , 38° dan 54° dalam semua sampel $\text{TiO}_2\text{-NR}$ terdop Zr yang berasal daripada FTO. Selain daripada puncak yang dinyatakan, tiada kewujudan puncak lain diperhatikan. Keputusan ini membuktikan ketulenan pertumbuhan $\text{TiO}_2\text{-NR}$ adalah tinggi tanpa sebarang kehadiran bendasing lain.

Jadual 2 menunjukkan parameter hablur bagi semua sampel filem nipis $\text{TiO}_2\text{-NR}$ terdop Zr. Nisbah keamatan puncak, I/I_0 satah (111)/(101) menunjukkan nilai yang tidak signifikan bagi sampel terdop Zr berkepekatan 0.5% dan 0.7% v/v kerana keamatan puncak yang terlalu rendah. Di samping itu, sampel ini juga didapati cenderung untuk tumbuh pada satah (211) berbanding (101). Hal

ini dapat dilihat pada nisbah keamatan puncak bagi satah (211)/(101) yang menunjukkan peningkatan seiring dengan pertambahan kepekatan pendopan Zr kecuali $x = 1.0$. Perubahan nisbah keamatan puncak satah (111)/(101) dan (211)/(101) ini turut membuktikan unsur Zr berjaya memasuki satah TiO_2 (Archana et al. 2014).

Selain itu, sampel $x = 1.0$ v/v % menunjukkan puncak (101) yang lebih lebar berbanding sampel $\text{TiO}_2\text{-NR}$ dan anjakan ke sudut 2θ yang lebih kecil (Garis putus berwarna oren). Keputusan ini bermaksud saiz hablurnya yang menjadi lebih kecil dan dopan Zr telah mempengaruhi kinetik pertumbuhan $\text{TiO}_2\text{-NR}$. Nilai separuh keamatan maksimum (FWHM) dan saiz kristalit berdasarkan puncak dominan dikira dengan menggunakan persamaan Scherrer (Persamaan 5) sebagai bukti bagi menyokong pernyataan ini. Pengurangan saiz hablur ini berlaku mungkin disebabkan oleh kecacatan satah hablur kerana proses penukleusan terhalang dengan kemasukan ion Zr^{4+} ke dalam matriks TiO_2 (Bolbol et al. 2022). Persamaan (5) terbabit adalah:-



RAJAH 3. Diffraktogram XRD bagi filem nipis $\text{TiO}_2\text{-NR}$ dan $\text{TiO}_2\text{-NR}$ terdop Zr

JADUAL 2. Ringkasan parameter hablur sampel filem nipis $\text{TiO}_2\text{-NR}$ dan $\text{TiO}_2\text{-NR}$ terdop Zr

Kepekatan unsur Zr, x (v/v %)	Nisbah keamatan puncak satah, I/I_0		Kedudukan 2θ puncak (101) ($^\circ$)	Nilai FWHM	Saiz kristalit (nm)
	(111)/(101)	(211)/(101)			
$\text{TiO}_2\text{-NR}$	-	-	36.18	0.00349	40
0.2	0.17	0.44	36.14	0.00524	26
0.5	-	1.43	36.05	0.00175	82
0.7	-	1.43	36.05	0.00175	82
1.0	0.35	0.72	35.98	0.00611	23

$$D = k\lambda/\beta \cos \theta \quad (5)$$

dengan nilai D merujuk kepada saiz kristalit (nm); k mewakili pemalar iaitu 0.89; λ mewakili panjang gelombang yang digunakan (0.1540 nm); dan β merujuk kepada lebar FWHM puncak dalam radian.

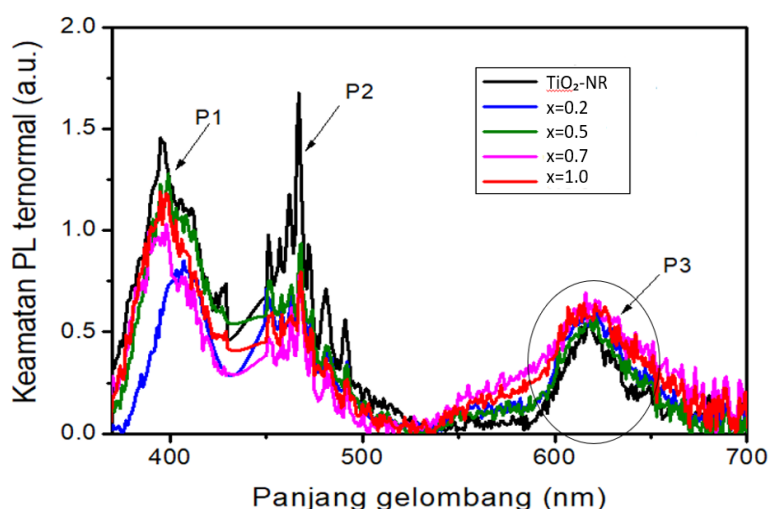
Peningkatan seterusnya bagi kepekatan ion Zr^{4+} pada $x > 0.2$ v/v % ke dalam larutan penumbuh telah merosakkan kehabluran TiO_2 . Kehadiran ion Zr^{4+} yang berlebihan menyebabkan proses penukleusan dan pertumbuhan terganggu sehingga mengakibatkan perubahan pada keamatan puncak satah terutama satah (101) dan peningkatan saiz kristalit. Namun, penurunan saiz kristalit terjadi pada sampel $x = 1.0$ v/v % adalah disebabkan oleh susunan atom menjadi tidak teratur untuk mencapai kestabilan hablur akibat tenaga permukaan satah (211) telah diminimumkan. Kemerosotan kehabluran TiO_2 menunjukkan ion Zr^{4+} benar-benar berjaya memasuki satah rutil TiO_2 . Kajian oleh Abayomi et al. (2018) dan Sekhar et al. (2018) turut melaporkan keputusan yang hampir serupa.

SIFAT OPTIK

Spektrum PL bagi semua sampel TiO_2 -NR terdop Zr ditunjukkan dalam Rajah 4. Terdapat tiga puncak yang hadir iaitu P1, P2 dan P3. P1 mewakili pancaran tepi jalur, NBE (Palloti et al. 2013). Puncak ini berkaitan dengan peralihan jalur konduksi ke jalur valensi, menandakan struktur hablur berkualiti tinggi. Manakala P2 mewakili pancaran biru berpunca daripada peralihan antara ion Sn dengan jalur valensi dan tenaga peralihan daripada FTO (Thomas et al. 2020). Seterusnya P3 mewakili pancaran aras dalaman DLE (Choudhury, Dey & Choudhury 2014). Puncak P3 difokuskan bagi menerangkan kecacatan

hablur yang wujud bagi sampel TiO_2 -NR terdop Zr. Kecacatan hablur yang wujud menyebabkan pengurangan kandungan oksigen dalam TiO_2 -NR, menghasilkan kekosongan oksigen (V_O). Kekosongan ini berlaku kerana struktur hablur perlu menyesuaikan diri dengan kehadiran ion asing. Kecacatan ini meningkatkan kekonduksian elektronik dengan bertindak sebagai pusat penderma elektron. Walau bagaimanapun, sekiranya berlaku peningkatan kekosongan oksigen melampau, ini akan membawa kepada peningkatan penggabungan semula bukan radiatif, yang akhirnya menurunkan keamatan PL. Ini akan mempengaruhi kecekapan kuantum LED. Secara umumnya, kedudukan puncak P3 dan bentuk spektrum PL bagi sampel kajian adalah hampir sama. Keputusan ini menunjukkan bahawa pendopan Zr tidak mendorong kepada sebarang pembentukan spektrum PL yang baharu. Bergantung kepada kepekatan unsur Zr yang digunakan, hanya keamatan puncak dikenal pasti mempamerkan beza yang nyata. Keamatan puncak P3 bagi sampel terdop Zr adalah lebih tinggi berbanding TiO_2 -NR apabila kepekatan Zr ditingkatkan. Pembentukan ikatan Ti-OH yang tinggi daripada Zr-OH menjadi penyebab utama peningkatan keamatan puncak ini berlaku (Glover et al. 2012).

Sampel TiO_2 -NR terdop Zr, $x = 0.7$ v/v % menunjukkan keamatan PL paling tinggi. Ini menunjukkan bahawa pada kepekatan ini, bilangan pusat penggabungan semula radiatif adalah maksimum sebelum tepu. Pendopan Zr telah menyebabkan pengurangan kecacatan hablur secara optimum bagi sampel ini. Dalam kebanyakan aplikasi optoelektronik, keamatan PL yang tinggi biasanya diingini. Isyarat PL yang kuat menunjukkan penggabungan semula sinaran yang cekap bagi pembawa cas dan sifat ini penting untuk peranti seperti LED serta diod laser kerana pelepasan cahaya merupakan fungsi utama. Sebagai contoh, bahan dengan keamatan PL yang tinggi boleh menghasilkan



RAJAH 4. Spektrum PL bagi sampel filem nipis TiO_2 -NR dan TiO_2 -NR terdop Zr

pengeluaran cahaya yang lebih terang dan kecekapan yang lebih baik dalam aplikasi pemancar cahaya. Maka, kualiti bahan memainkan peranan penting dalam menentukan keamatan PL. Struktur hablur berkualiti tinggi biasanya menunjukkan isyarat PL yang lebih kuat berpunca daripada proses pemerangkapan pembawa cas dan menjadi pusat penggabungan semula radiatif setempat (Ozgun et al. 2005; Wang et al. 2004). Ini adalah sifat kritikal untuk bahan yang digunakan dalam aplikasi LED, terutamanya untuk meningkatkan kecerahan, ketulenan warna dan kecekapan tenaga.

KESIMPULAN

Kesimpulannya, pendopan unsur Zr telah berjaya mengubah suai morfologi, struktur dan sifat optik filem nipis TiO₂-NR. Pengawalan kepekatan yang digunakan dalam pendopan Zr terhadap TiO₂-NR memainkan peranan penting bagi meningkatkan prestasi bahan mengikut aplikasi yang ingin digunakan. Pendopan yang berlebihan boleh menyebabkan penurunan kecekapan kerana ketidakstabilan struktur dan peningkatan kecacatan dalam TiO₂-NR. Perubahan yang dapat diperhatikan adalah dengan kehadiran puncak dominan baharu dan pengurangan saiz kristalit bagi sampel TiO₂-NR terdop Zr pada 0.2 v/v % dan 1.0 v/v %. Walaupun saiz kristalit berkurangan, pertumbuhan semula hablur secara mendatar dan menegak telah menyumbang kepada pembentukan nanorod yang lebih besar seperti diperhatikan dalam FESEM. Pada keamatan PL yang lebih tinggi pula, dapat dikaitkan dengan peningkatan ketumpatan pusat penggabungan semula radiatif yang kritikal untuk meningkatkan kecerahan dan kecekapan peranti LED. Ini menunjukkan sampel TiO₂-NR terdop Zr pada kepekatan 0.7 v/v% mempunyai potensi awal untuk aplikasi pemancar cahaya.

PENGHARGAAN

Kami ingin merakamkan ucapan terima kasih dan penghargaan kepada Pusat Pengurusan Penyelidikan dan Instrumentasi (CRIM), UKM dan Pusat Khidmat Kumpulan Teknologi Bahan (MTEG), Agensi Nuklear Malaysia atas kemudahan infrastruktur yang telah digunakan.

RUJUKAN

- Abayomi, T.O., Albert O.J., Ilona, O.A., Arvo, M. & Malle, K. 2018. Effect of Zr doping on the structural and electrical properties of spray deposited TiO₂ thin films. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences* 67(2): 147-157.
- Ahmad, A.A., Alakhras, L.A., Al-Bataineh, Q.M. & Ahmad, T. 2023. Impact of metal doping on the physical characteristics of anatase titanium dioxide (TiO₂) films. *Journal Material Science: Material Electron* 34: 1552.
- Archana, P.S., Arunava, G., Mashitah, M.Y. & Rajan, J. 2014. Charge transport in zirconium doped anatase nanowires dye-sensitized solar cells: Trade-off between lattice strain and photovoltaic parameters. *Applied Physics Letters* 105: 153901.
- Bindra, P., Mittal, H., Sarkar, B.R. & Arnab, H. 2022. Synthesis of highly ordered TiO₂ nanorods on a titanium substrate using an optimized hydrothermal method. *Journal Electronic Materials* 51: 1707-1716.
- Bolbol, A.M., Omar, H.A.E., Hassan, E., Zaki, I.Z., Salah, A.S., Kamel, M., Ahmed, S.R. & Nasser, Y.M. 2022. The effect of Zr (IV) doping on TiO₂ thin film structure and optical characteristics. *Results in Physics* 42: 105955.
- Campet, G., Han, S.D., Wen, S.J., Manaud, J.P., Portier, Y., Xu, J. & Salardenne, J. 1993. The electronic effect of Ti⁴⁺, Zr⁴⁺ and Ge⁴⁺ dopings upon the physical properties of In₂O₃ and Sn-doped In₂O₃ ceramics: Application to new highly-transparent conductive electrodes. *Materials Science and Engineering (B)* 19(3): 285-289.
- Choudhury, B., Dey, M. & Choudhury, A. 2014. Shallow and deep trap emission and luminescence quenching of TiO₂ nanoparticles on Cu doping. *Applied Nanoscience* 4: 499-506.
- Ge, S., Sang, D., Zou, L., Yao, Y., Zhou, C., Fu, H., Xi, H., Fan, J., Meng, L. & Wang, C. 2023. A review on the progress of optoelectronic devices based on TiO₂ thin films and nanomaterials. *Nanomaterials* 13(7): 1141.
- Glover, T., Grant, P., Gregory, W.D.C., Jared, B.B. & Matthew, A. 2012. Adsorption ammonia by sulfuric acid treated zirconium hydroxide. *Langmuir* 28: 10478-10487.
- Gomathi, T., Keerthana, B., Solaiyammal, T., Muniyappan, S. & Murugakoothan, P. 2018. Hydrothermal synthesis and characterization of TiO₂ nanostructures prepared using different solvents. *Materials Letters* 220: 20-23.
- Guanxing, L., Ke, F., Yang, O., Wentao, Y., Hangsheng, Y., Ze, Z. & Yong, W. 2021. Review surface study of the reconstructed anatase TiO₂ (001) surface. *Progress in Natural Science: Materials International* 31(1): 1-13.
- Hameed, H.G. & Abdulrahman, N.A. 2023. Synthesis of TiO₂ nanoparticles by hydrothermal method and characterization of their antibacterial activity: Investigation of the impact of magnetism on the photocatalytic properties of the nanoparticles. *Physic Chemistry Research* 11(4): 771-782.
- Jung, Y.H., Park, K.H., Oh, J.S., Kim, D.H. & Hong, C.K. 2013. Effect of TiO₂ rutile nanorods on the photoelectrodes of dye-sensitized solar cells. *Nanoscale Research Letter* 8: 37.

- Khaled, A., Abdo, H., Nabil, A.Z., Mohammed, A.B., Gubran, A., Qasem, A.D., Hanadi, A.A. & Lokanath, N.K. 2022. One-step hydrothermal synthesis of anatase TiO₂ nanotubes for efficient photocatalytic CO₂ reduction. *ACS Omega* 7(43): 38686-38699.
- Kim, D., Jung, U., Heo, W., Kumar, N. & Park, J. 2023. Arrays of TiO₂ nanosphere monolayers on GaN-based LEDs for the improvement of light extraction. *Applied Sciences* 13(5): 3042.
- Kumarage, G.W.C., Hakkoum, H. & Comini, E. 2023. Recent advancements in TiO₂ nanostructures: Sustainable synthesis and gas sensing. *Nanomaterials* 13(8): 1424.
- Leshan, U., Charitha, T., Ramanee, W., Saravanamuthu, V. & Murthi, K. 2022. Fabrication of TiO₂ spheres and a visible light active α -Fe₂O₃/TiO₂-rutile/TiO₂-anatase heterogeneous photocatalyst from natural ilmenite. *ACS Omega* 7(31): 27617-27637.
- Ozgur, U., Alivov, Y.I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M.A., Dogan, S., Avrutin, V., Cho, S.J. & Morkoç, H. 2005. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics* 98(4): 041301.
- Pallotti, D.K., Orabona, E., Amoroso, S., Aruta, C., Bruzzese, R., Chiarella, F., Tuzi, S., Maddalena, P. & Lettieri, S. 2013. Multi-band photoluminescence in TiO₂ nanoparticles-assembled films produced by femtosecond pulsed laser deposition. *Journal of Applied Physics* 114(4): 043503.
- Park, B.G. 2021. Photocatalytic activity of TiO₂-doped Fe, Ag, and Ni with N under visible light irradiation. *Gels (Basel, Switzerland)* 8(1): 14.
- Pasche, A., Grohe, B., Mittler, S.A. & Charpentier, P. 2017. Zr-doped TiO₂ nanoparticles synthesized via a sol-gel route and their application in dye-sensitized solar cells for thermo-stabilization. *Material Research Express* 4: 065501.
- Paun, A.G., Dumitriu, C., Ungureanu, C. & Popescu, S. 2023. Silk fibroin/ZnO coated TiO₂ nanotubes for improved antimicrobial effect of Ti dental implants. *Materials* 16(17): 5855.
- Peng, Q., Zhang, Y., Jing, W., Peng, Z., Di, W., Chao, X., Yang, Z. & Liang, P. 2024. Enhanced dielectric properties and improved thermal stability in TiO₂-based ceramics by Cu and Nb co-doping. *Ceramics International* 50(1): 2242-2248.
- Rescigno, R., Sacco, O., Venditto, V. Alessandra F., Giovanna D., Mariateresa L., Rosalba F. & Vincenzo, V. 2023. Photocatalytic activity of P-doped TiO₂ photocatalyst. *Photochemical Photobiological Sciences* 22: 1223-1231.
- Rupak, K.P. & Neetu, D. 2023. A brief review on the synthesis of TiO₂ thin films and its application in dye degradation. *Materials Today: Proceeding* 72(5): 2749-2756.
- Sekhar, M.C., Reddy, B.P., Mallikarjuna, K., Shanmugam, G., Chang, H.A. & Si, H.P. 2018. Synthesis, characterization and analysis of enhanced photocatalytic activity of Zr-doped TiO₂ nanostructured powders under UV light. *Materials Research Express* 5: 015024.
- Takahashi, S., Uchida, S., Jayaweera, P.V.V., Shoji, K. & Hiroshi, S. 2023. Impact of compact TiO₂ interface modification on the crystallinity of perovskite solar cells. *Science Reports* 13: 16068.
- Tarasov, A.M., Sorokina, L.I., Dronova, D.A., Volovlikova, O., Trifonov, A.Y., Itskov, S.S., Tregubov, A.V., Shabaeva, E.N., Zhurina, E.S., Dubkov, S.V., Kozlov, D.V. & Gromov, D. 2024. Influence of the Structure of hydrothermal-synthesized TiO₂ nanowires formed by annealing on the photocatalytic reduction of CO₂ in H₂O vapor. *Nanomaterials* 14(16): 1370.
- Tasnuva, Z.L., Md, M.H.T., Foysal, A., Maria, F.M., Kazi, F.A. & Asrafuzzaman, F.N.U. 2024. Effect of Ag-doping on morphology, structure, band gap and photocatalytic activity of bio-mediated TiO₂ nanoparticles. *Results in Materials* 22: 100559.
- Thomas, R., Mathavan, T., Ganesh, V., Yahia, I.S., Zahran, H.Y., AlFiafy, S. & Kathalingam, A. 2020. Investigation of erbium co-doping on fluorine doped tin oxide via nebulizer spray pyrolysis for optoelectronic applications. *Optical and Quantum Electronics* 52(5): 248.
- Wang, Z.L. 2004. Zinc oxide nanostructures: Growth, properties, and applications. *Journal of Physics: Condensed Matter* 16(25): R829.
- Xu, T., Cui, X., Lai, T., Ren, J., Yang, Z., Xiao, M., Wang, B., Xiao, X. & Wang, Y. 2021. Gas sensors based on TiO₂ nanostructured materials for the detection of hazardous gases: A review. *Nano Materials Science* 3(4): 390-403.
- Zhao, D., Tang, X., Liu, P., Huang, Q., Li, T. & Ju, L. 2024. Recent progress of ion-modified TiO₂ for enhanced photocatalytic hydrogen production. *Molecules* 29: 2347.
- Zheng, X.H., Sui, J.H., Zhang, X., Yang, Z.Y., Wang, H.B., Tian, X.H. & Cai, W. 2013. Thermal stability and high-temperature shape memory effect of Ti-Ta-Zr alloy. *Scripta Materialia* 68(12): 1008-1011.

*Pengarang untuk surat-menyurat; email: masliana@nm.gov.my