

## Abstract

In recent years, the well-studied and understood properties of a bulk material are put together with the new properties acquired from its nanostructured counterpart, which in the most cases enables making improvements in applications and device performance. The concepts established using this phenomenon would find totally new input into the research and development in the field of micro- and nano-system technologies especially in the miniaturization of devices. Furthermore the enhanced chemical interactions of the material for gas sensors or energy storage applications, high specific surfaces are responsible for the observed improved efficiency of nano materials. Thus, nano-structuring is an attractive way to achieve higher performance with a material and its nanostructured counterpart.

Titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) has attracted considerable attention due to its high potential for application in solar cells, electronics, photo-catalysis and gas sensors mainly due to its excellent chemical stability, semi-conductive properties, non-toxicity and low cost. During last decades,  $\text{TiO}_2$ -based nano-structures have been made more efficient by changing the morphological features and chemical compositions for instance photo-catalysis to gas sensors. Relying on high specific surface areas, the gas sensors made up of  $\text{TiO}_2$  nanotubes (NTs) have several advantages such as higher sensitivity, low temperature operation and better mobility of charge carriers.

In this work, self-ordered and vertically oriented the  $\text{TiO}_2$  NTs were obtained via electrochemical process by anodization of titanium or its alloy. Depending on the target application, the  $\text{TiO}_2$  NTs were modified with different doping techniques to investigate the effects of nano-structuring and doping by different characterization techniques.

The first part of this work will describe the synthesis of the  $\text{TiO}_2$  NTs and experimental conditions. The geometry of the  $\text{TiO}_2$  NTs in terms of length, thickness, shape and diameter were examined under scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). Once the nano tubular layers were obtained in the required form, their composition was modified with doping techniques. Firstly, a homogenous Cr-doping process was successfully achieved with employing sol-gel coating and Cr-soaking methods which are based on wet-chemistry.

The Al+V-codoped  $\text{TiO}_2$  NTs were obtained by anodization of  $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$  alloys. Finally, black  $\text{TiO}_2$  NTs were obtained through the electrochemical process by using a  $\text{Li}^+$  contained solution.

As-synthesized TiO<sub>2</sub> NTs were characterized with SEM and TEM techniques. The crystal structure of the both doped and undoped TiO<sub>2</sub> NTs samples were examined with X-ray diffraction (XRD) technique which was also used to study the effect of different annealing temperatures. Further, X-ray photo spectroscopy (XPS), glow discharge optical emission spectroscopy (GDOS), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and Raman spectroscopy were employed to investigate the undoped and doped TiO<sub>2</sub> NTs structures in detail.

Second part of this study includes investigations on the sensor behaviours of the undoped and doped TiO<sub>2</sub> NTs to study the effects of nano-structuring and doping on TiO<sub>2</sub> NTs on sensor properties. The TiO<sub>2</sub> NTs and their gas sensing abilities towards NO<sub>2</sub> and CO were compared with bulk TiO<sub>2</sub> layers, which were prepared by magnetron sputtering. The sensor performance of the TiO<sub>2</sub> NTs was investigated at the temperature range of 300–500°C towards NO<sub>2</sub>-concentrations of 10, 25, 50 and 100 ppm and CO concentrations of 25, 50 and 75 ppm. The TiO<sub>2</sub> NTs (undoped and doped) were compared to those of the magnetron sputtered TiO<sub>2</sub> layers annealed at 450°C (anatase) and 800°C (rutile and anatase). In addition to DC-measurements, AC-impedance measurements were conducted to understand the importance and change in sensing mechanism after nano-structuring and doping. After impedance measurements, equivalent circuit model and its fitting results led to explain the sensor-mechanism of the TiO<sub>2</sub> NTs.

Finally, the black TiO<sub>2</sub> NTs and undoped TiO<sub>2</sub> NTs were investigated as charge storage electrode. Beside surface morphology (bulk or nano-structure) and doping effect of crystalline structure of TiO<sub>2</sub> NTs was figured out in this study. Cyclic voltammetry (CV) and charge-discharge measurements are the key experiments of these parts.

In summary, this work shows the importance of morphological and structural changes at the nanoscale and optimizing the gas sensing and charge storage properties of nanostructured TiO<sub>2</sub> layers.

## **Kurzfassung**

In den letzten Jahren ermöglichte die Nanotechnologie in vielen Anwendungsbereichen neue Möglichkeiten und viele Verbesserungen bezüglich der Materialien für verschiedene Verwendungsbereiche. Ein weiterer Fortschritt ist, dass die Geräte durch die Nanotechnologie verkleinert werden konnten, dadurch ergibt sich neues Input in der Forschung und Entwicklung der Mikrosystem Technologie. Sowohl die komplexe Chemie der Materialien für manche Anwendungen, wie zum Beispiel die der Sensoren, Photokatalysatoren oder Energiespeicher als auch die hohe spezifische Oberfläche erhöhen die Effizienz der Materialien. Hierbei bietet die Nano-Strukturierung attraktive Möglichkeiten zur Verbesserung der Leistung der Materialien, die in oben genannten Bereichen verwendet werden können.

In der vorliegenden Arbeit wurden röhrenförmige, sich selbst ordnende und vertikal ausrichtende Nano-TiO<sub>2</sub> Schichten über Anodisierung aus Titan oder dessen Legierung erhalten und je nach Einsatzgebiet über Dotierungsprozesse mit unterschiedlichen Methoden modifiziert. Die Effekte der Nano-Strukturierung sowie die der Dotierungsprozesse wurden mit verschiedenen Techniken untersucht.

Im ersten Teil der Arbeit wird die Synthese der röhrenförmigen Nano-TiO<sub>2</sub> Schichten mit Hilfe unterschiedlicher Lösungen und Parameter beschrieben. Die Geometrie der TiO<sub>2</sub>-TNs in Bezug auf Länge, Dicke, Form und Durchmesser wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) und Tunneling-Elektronenmikroskopie (TEM) untersucht. Sobald die röhrenförmigen Nano-TiO<sub>2</sub> Schichten in gewünschter Form erhalten wurden, wurden sie mit verschiedenen Techniken modifiziert. Zunächst wurde der Cr-Dotierungsprozess mit zwei verschiedenen Techniken, Nass-Chemie basierend, erfolgreich abgeschlossen. Die Al-V dotierten röhrenförmigen Nano-TiO<sub>2</sub> Schichten wurden durch Anodisieren von Ti6Al4V erhalten.

Schließlich wurden die schwarzen TiO<sub>2</sub> NTs durch elektrochemische Verfahren hergestellt. Sobald dotierte Nano-röhrenförmige TiO<sub>2</sub>-Schichten erhalten wurden, wurde deren Oberflächen Morphologie mit REM und TEM Techniken charakterisiert.

Schließlich wurde die kristallographische Struktur der undotierten und dotierten röhrenförmigen nano-TiO<sub>2</sub> Schichten mit Röntgenbeugung Spektroskopie (XRD) und die Wirkung von Glühen auf diese, bei unterschiedlichen Temperaturen, untersucht. Einige andere Charakterisierungstechniken wie X-ray photo-Spektroskopie (XPS), Glimmentladung

optische Spektroskopie (GDOS), energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) oder Raman-Spektroskopie wurden in dieser Studie verwendet, um die Struktur der dotierten und un-dotierten TiO<sub>2</sub> Nano-rohrförmigen Schichten besser verstehen zu können.

Der zweite Teil der Studie umfasst das Sensor-Verhalten un-dotierter und dotierter röhrenförmiger Nano TiO<sub>2</sub>-Schichten (TiO<sub>2</sub>, Cr-TiO<sub>2</sub> und Al-V-TiO<sub>2</sub> NTs.). Die Effekte der Nano-Strukturierung und Dotierung von TiO<sub>2</sub> NTs werden in diesem Teil bearbeitet. Ausgerichtete nano-röhrenförmige TiO<sub>2</sub>-Schichten und ihre Gassensorfähigkeiten wurden mit TiO<sub>2</sub>-Schichten gegen NO<sub>2</sub> und CO verglichen, die mit Magnetron gesputtert sind. Beide amorphe Schichten, die Nano-Titandioxid röhrenförmigen Strukturen und die Magnetron gesputterten Titandioxid Schichten, wurden bei 450°C und 700°C gegläht. Das Sensorverhalten der nano-TiO<sub>2</sub> röhrenförmigen Schichten (sowohl undotierter als auch dotierter), die bei 450°C und bei 700°C gegläht wurden, wurden bei 300-500°C gegen NO<sub>2</sub> Konzentrationen von 10, 25, 50 und 100 ppm und CO-Konzentrationen von 25, 50 und 75 ppm mit dem Sensorverhalten von Magnetron gesputterten TiO<sub>2</sub>-Schichten verglichen, die bei 450°C (Anatas) bzw. 800°C (Rutil-und Anatas-Typ) gegläht wurden.

Des Weiteren wurden die DC-Messungen sowie AC-Impedanz-Messungen durchgeführt, um die Bedeutung und den Mechanismus der Nano-Strukturierung und Dotierung verstehen zu können. Während der Impedanzmessungen konnte ein Ersatzschaltbild-Modell hergestellt und passende Ergebnisse genutzt werden, die dabei helfen, den Sensor-Mechanismus der Nano-röhrenförmigen TiO<sub>2</sub>-Schichten zu verstehen. Schließlich wurden schwarze und nicht dotierte Nano-röhrenförmigen TiO<sub>2</sub>-Schichten als Energiespeichermaterial untersucht. Neben der Oberflächenmorphologie (bulk oder Nano-Struktur) und verschiedener Dotierungseffekte (undotierten oder Li dotiert) wurde ebenso die Wirkung der Kristallstruktur der Nano-TiO<sub>2</sub> röhrenförmigen Schicht herausgefunden. Cyclovoltammetrie (CV) und Lade-Entlade-Experimente waren die wichtigsten Punkte in diesem Teil der Arbeit. Abschließend wird die Wirkung von Nanostrukturierung und Li Dotierung diskutiert.