



TiO₂ Katkılı Elmas-Benzeri Karbon Nanokompozit Filmin Elektrokimyasal Yöntemle Biriktirilmesi

Electrochemical Deposition of TiO₂ Doped Diamond-Like Carbon Nanocomposite Film

Necati Başman^{1,2,*}

¹Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, Zonguldak, Türkiye

²Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Nanoteknoloji Mühendisliği Anabilim Dalı, Zonguldak, Türkiye

Öz

Bu çalışmada, elektrokimyasal yöntemle TiO₂ katkılı elmas-benzeri karbon (EBK) nanokompozit film üretimi için yeni metot önerilmiştir. TiO₂ katkılı EBK nanokompozit film üretimi için titanyum metali önce hidrojen peroksit (H₂O₂) içerisinde çözüldü. Daha sonra bu çözelti ve metanol, hacimce 1:200 oranında karıştırılarak iki elektrotlu hücrede elektroliz edildi. Elde edilen film taramalı elektron mikroskobu (SEM), Raman spektroskopisi, X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve X-ışınları kırınımı (XRD) ile karakterize edildi. SEM fotoğrafı, filmin homojen fakat gözenekli bir yüzeye sahip olduğunu göstermiştir. Raman spektroskopisi, TiO₂ katkısının sp³ karbon bağlarına neden olduğunu ortaya koymuştur. XPS analizi, karbonun sp³ bağlı olduğunu ve filmin TiO₂ katkılı olduğunu göstermiştir. XRD spektrumunda, hegzagonal karbon yapıya ait pikler gözlenmiştir. Elde edilen bulgular, yüksek miktarda sp³ bağları içeren EBK nanokompozit filmin, elektrokimyasal yöntemle başarılı bir şekilde üretilebileceğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Elmas-benzeri karbon, Elektrokimyasal biriktirme, Titanyum dioksit

Abstract

In this study, a new route was proposed for electrochemical synthesizing of TiO₂ doped diamond-like carbon (DLC) nanocomposite film. To obtain TiO₂ doped DLC nanocomposite film, firstly, titanium metal was dissolved in hydrogen peroxide (H₂O₂). Then, the obtained solution and methanol were mixed with the volume ratio of 1:200 and electrolyzed in a two-electrode cell. The obtained film was characterized by scanning electron microscope (SEM), Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray diffraction. SEM image showed homogeneous and porous film. Raman spectroscopy indicated that TiO₂ doping leads to sp³ hybridized carbon bonds. XPS analysis confirm TiO₂ doping and sp³ bonds. In the XRD spectrum, the observed peaks attributed to hexagonal carbon structure. The obtained results show that DLC nanocomposite film containing high amounts of sp³ bonds can be successfully produced by the electrochemical method.

Keywords: Diamond-like carbon, Electrochemical deposition, Titanium dioxide

1. Giriş

Elmas-benzeri karbon (EBK) filmler yapısında sp² ve sp³ bağlarını içeren yarı-kararlı amorf karbon (a:C) ya da yapısında hidrojen barındıran amorf karbon (a-C:H) ince film malzemelerdir. EBK filmler, yüksek sertlik, yüksek aşınma direnci, kızılötesi geçirgenlik, düşük sürtünme, kimyasal kararlılık, düşük ısı genleşme, yüksek ısıl iletkenlik ve yüksek elektriksel direnç gibi olağan üstü özellikler göstermelerinden dolayı oldukça fazla ilgi çekmişlerdir (Robertson 2002, Li vd. 2009, Wan vd. 2010). EBK film elde

etmek için kullanılan değişik biriktirme yöntemleri, yumuşak ve kaygan a:C-H filmlerinden, elmasa yakın özellikler gösteren tetrahedral amorf karbon (ta-C) filmlerine kadar pek çok değişik özellikte filmlerin üretilmesine neden olur (Hainsworth ve Uhure 2007).

EBK filmlerin değişik elementlerle katılanması, bu malzemelerin fiziksel, mekanik ve tribolojik özelliklerini değiştirmektedir (Yu ve Zhang, 2009). Bu sebeple literatürde bu alanda pek çok çalışma yapılmıştır. Şu ana kadar ametallere (flor, azot, bor, kükürt) ve metaller (gümüş, alüminyum, tungsten, nikel, krom ve titanyum) pek çok element gerek buhar biriktirme gerekse elektrokimyasal biriktirme yöntemleri ile EBK filmlerin yapısına katılanmıştır (Li

*Sorumlu yazarın e-posta adresi: nbasman@gmail.com

Necati Başman orcid.org/0000-0002-8421-641X

vd. 2013, Xu vd. 2018, Liu vd. 2018). Metal katkılı EBK filmler, yüksek sertlik, yüksek aşınma direnci, daha düşük sürtünme katsayısı ve düşük iç stres göstermelerinden dolayı diğerlerine göre daha fazla dikkat çekmiştir (Jinfeng vd. 2012). Ancak pek çok çalışmada, EBK filme yeteri kadar metal katkılanmadığında, metal nano-küme ya da metal-karbid mikro-yapı oluşumu rapor edilmiştir. Bu nano-küme ya da metal-karbid mikro-yapılar karbon matrisinin sürekliliğini bozarak filmin sertliğinde düşüşe sebep olur. Dahası, yüksek metal konsantrasyonlarında, amorf metal-karbid fazı oluşarak filmin iç stresinin artmasına sebebiyet verebilmektedir. Bu sebeple araştırmacılar yüksek sertlikte ve düşük iç stres içeren film üretmek için düşük konsantrasyon da metal katkılanmayı önermişlerdir (Jinfeng vd. 2012).

Katkılama atomunun kimyasal durumunun, oluşan filmin mikro-yapısı ve özellikleri üzerine önemli bir etkisi vardır (Xu vd. 2018). Titanyum, krom ve tungsten gibi aktif metaller, karbon ile reaksiyona girerek metal-karbid nanofazını oluştururlar. Bu durum karbon hibritleşmesinin sp³'ten sp²'ye dönüşmesine sebebiyet verir (Li vd. 2013, Jo vd. 2018). Diğer taraftan alüminyum ve bakır gibi kimyasal olarak kararlı metaller ise atomik olarak bulunurlar. Bu metaller filmde ki iç stresi azaltsa da, filmdeki sp³ bağ miktarını azalttığı için filmin sertliğini de azaltırlar (Xu vd. 2018).

EBK filmlerinin sahip olduğu özellikler, ince filmlerinin üretim yöntemi ve üretim parametrelerine bağlı olarak geniş bir yelpazede değişim göstermektedir. Elektrokimyasal biriktirme yöntemi, fiziksel buhar biriktirme (FBB) ve kimyasal buhar biriktirme (KBB) yöntemlerine göre oldukça ucuz ve kolay bir yöntemdir. Bu sebeple EBK film üretimi için elektrokimyasal metot oldukça ilgi görmüştür. Ancak elektrokimyasal yöntemle üretilen filmlerin içerisinde sp³ bağ oranı düşük olmaktadır. Bu da filmin düşük mekanik ve tribolojik özellikler göstermesi anlamına gelmektedir. Tetrahedral karbon (ta-C) olarak isimlendirilen ve yüksek sp³ içerikli EBK filmler FBB ve KBB yöntemleri ile üretilmektedir.

Bu çalışmada, elektrokimyasal yöntemle TiO₂ katkılı yüksek miktarda sp³ bağları içeren EBK film üretmek için yeni ve basit bir yöntem önerilmiştir. TiO₂'nin, EBK filme katkılanması için titanyum metali hidrojen peroksitte (H₂O₂) çözümlenerek bir titanyum çözeltisi hazırlanmıştır. Oluşan bu çözelti, karbon kaynağı olarak kullanılan metanole belli bir oranda eklenmiş, oluşan karışım iki elektrotlu hücrede elektroliz edilmiştir. Üretilen filmin yüzey morfolojisi, bağ yapısı, element çözümü ve kristal yapısı sırasıyla

taramalı elektron mikroskobu (SEM), Raman spektroskopisi, X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve X-ışınları kırınımı (XRD) ile analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, önerilen yöntemle yüksek miktarda sp³ bağları içeren EBK film üretilebileceğini göstermektedir.

2. Gereç ve Yöntem

77 mg % 99 saflıkta süngerimsi Titanyum metali, (Alfa Aesar) 150 ml % 50'lik H₂O₂'ye (Tekkim) eklenerek çözünmesi için 3 gün beklendi. Titanyum ile H₂O₂'nin etkileşimi sonucu (TiO₂)⁺ kasyonu olduğu düşünülmektedir (Mori vd. 1956). 1 hafta bekleyen çözeltiden 400 µL alınarak 80 mL destile metanole (CH₃OH) eklendi ve manyetik karıştırıcı ile elektrolizden önce 5 dakika karıştırıldı. Metanol ve titanyum çözeltisinden oluşan karışım, atmosferik basınçta ve oda sıcaklığında 150 V gerilimde 2 saat elektroliz edildi. Kullanılan elektrokimyasal biriktirme düzeneğinin şematik gösterimi başka bir çalışmada bulunabilir (Yan vd. 2004). Çalışmada, bir yüzü parlak bir yüzü mat bor katkılı p-Si (100) tek kristali katot ve parlatılmış grafit plaka anot olarak kullanılmıştır. Silisyum altlığın parlak yüzeyi anoda bakacak şekilde konumlandırılmıştır. Anot ve katot yüzeyleri arasındaki mesafe yaklaşık 2 mm olarak ayarlanmıştır.

Elde edilen filmin SEM fotoğrafları Quanta FEG-250 model FEI marka SEM cihazı ile çekildi. Raman spektrumu, Renishaw marka Raman spektroskopi cihazı ile 785 nm Ar⁺ laser kaynağı kullanılarak 5 mW güçte alındı. Filmlerin XRD analizleri, Panalytical marka Empyrean model XRD cihazı ile CuKα monokromatik ışını kullanılarak, 10-90° aralığında yapıldı. Filmin kimyasal bileşenleri, AlKα monokromatik X-ışını (1486,74 eV, 200 W) kaynağına sahip Specs marka X-ışınları foto elektron spektroskopi cihazı ile araştırıldı.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. SEM Analizi

Filmin yüzey morfolojisini görmek için SEM fotoğrafları çekildi. Şekil 1 yüzeyin SEM fotoğrafını göstermektedir. Bu fotoğraftan, filmin homeojen ancak gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Bu yüzey, aynı şartlarda fakat Ti katkısı olmadan hazırlanan yüzeyden oldukça farklılık göstermektedir (Basman vd. 2015). Bu durum TiO₂ katkısının yüzey morfolojisini oldukça değiştirdiği göstermektedir.

3.2. Raman Analizi

Raman spektroskopisi EBK malzemelerin kimyasal yapısını

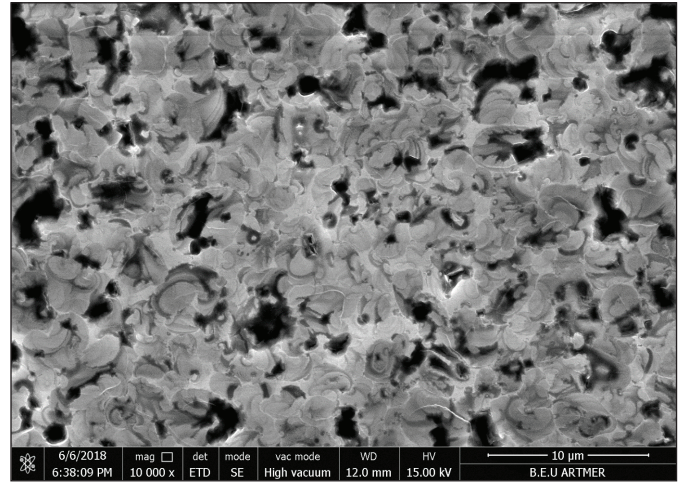
araştırmak için en çok kullanılan tekniklerden biridir. EBK filmler tipik olarak 1350 ve 1580 cm⁻¹'de görülen D ve G bandları ile karakterize edilirler (Robertson ve Ferrari 2000, Ferrari 2002). Bu bandların her ikisi sp² bağları ile ilişkilidir. G bandı zincir ve halkalardaki sp² atom çiftlerinin bağ gerilmelerinden kaynaklanır. D bandı ise halkaların radyal modlarından kaynaklanır. Diğer taraftan sp³ C-C titreşimlerine ait bir band 1360 cm⁻¹'den daha büyük bir değerde gözlenmez (Ferrari 2002). Şekil 2 filmin Raman spektrumunu göstermektedir. Bu spektrumda 302, 521, 621, 670 ve 960 cm⁻¹'de görülen bandlar silisyum altlıktan kaynaklanan bantlardır (Ismail vd. 2013). 1340 cm⁻¹'de gözlenen band ise sp² ile ilişkili olan D bandına değil, sp³ C-C karbon bağına atfedilmektedir (Kim vd. 2015). Sonraki bölümlerde tartışılacağı üzere, XPS ve XRD analizlerinden elde edilen bulgulara bunu destekler niteliktedir. Bu sonuç, katkılamanın filmin bağ yapısını önemli derecede değiştirdiğini ortaya koymaktadır. Elektrokimyasal yöntemle üretilen EBK ve EBK nanokompozit filmlerin Raman spektrumlarında D ve G bandları tipik olarak gözlenir ki, buda filmlerin önemli miktarda sp² bağı içerdiğine işaret eder. Bu çalışmada önerilen film hazırlama yöntemi ile yüksek miktarda sp³ bağlarına sahip EBK nanokompozit film elde edilmiştir. Bu sonuç mekanik ve tribolojik özelliklerin iyileştirilmesi için istenen bir durumdur.

3.3. XRD Analizi

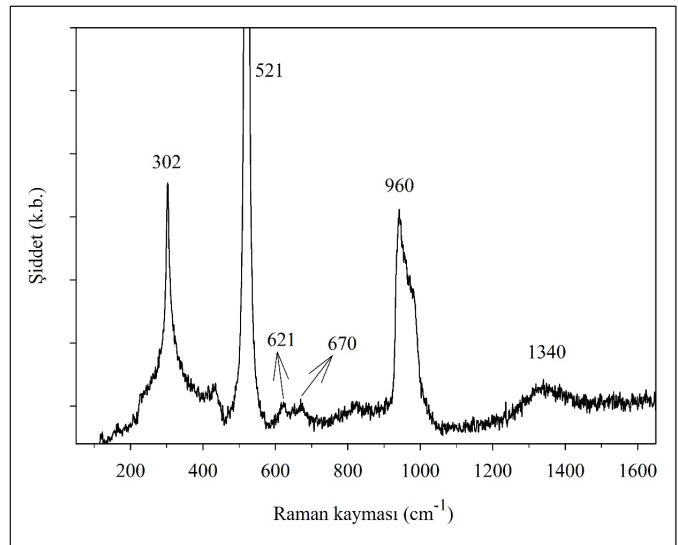
Elde edilen filmin kristal yapı analizi XRD ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 4 filme ait XRD kırınım desenini göstermektedir. Bilindiği üzere silisyum tek kristal 69°'de keskin bir pik gösterir. Burada 69° civarında gözlenen geniş pikin Silisyum altlıktan geldiği ancak Silisyum altlığın film kaplı olması sebebiyle, bu pikin baskılandığı ve geniş olarak gözlemlendiği düşünülmektedir. Bu geniş pik üzerinde 69.33°'de bir pik görünmektedir. Bu pik karbon ile eşleştirilmiştir (JCPDS No: 98-018-1083). Ayrıca 75.6°'de bir pik daha gözlenmiştir. Bu pikte heksagonal sp³ karbona karşılık gelmektedir (JCPDS No: 96-154-1405). XRD'de sp³ karbona karşılık gelen bu pik, Raman spektrumunda gözlenen karbon pikinin sp³ karbona ait olduğunu desteklemektedir.

3.4. XPS Analizi

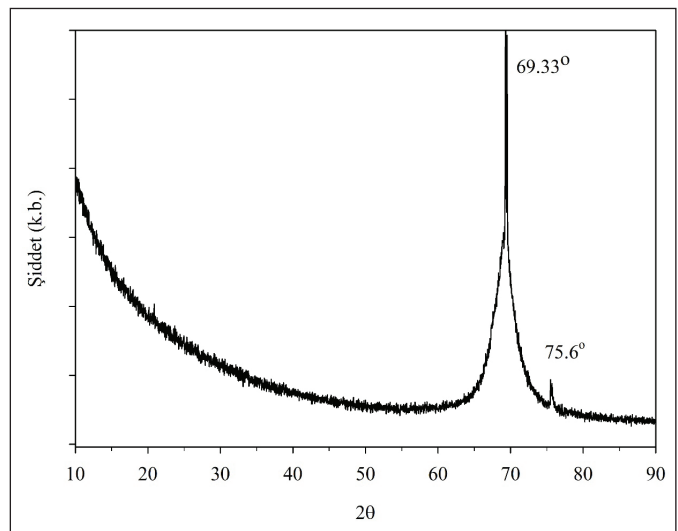
Elde edilen filmin kimyasal bileşenleri XPS ile analiz edildi. Yapılan analizde filmin başlıca bileşenlerinin oksijen, karbon ve titanyum olduğu anlaşılmıştır. Bu elementlerin yüzde oranları sırasıyla, 87.31, 11.76 ve 0.93 olarak bulunmuştur. Şekil 4A, B ve C filme ait yüksek çözünürlüklü Ti 2p, C



Şekil 1. EBK nanokompozit filmin SEM fotoğrafı.



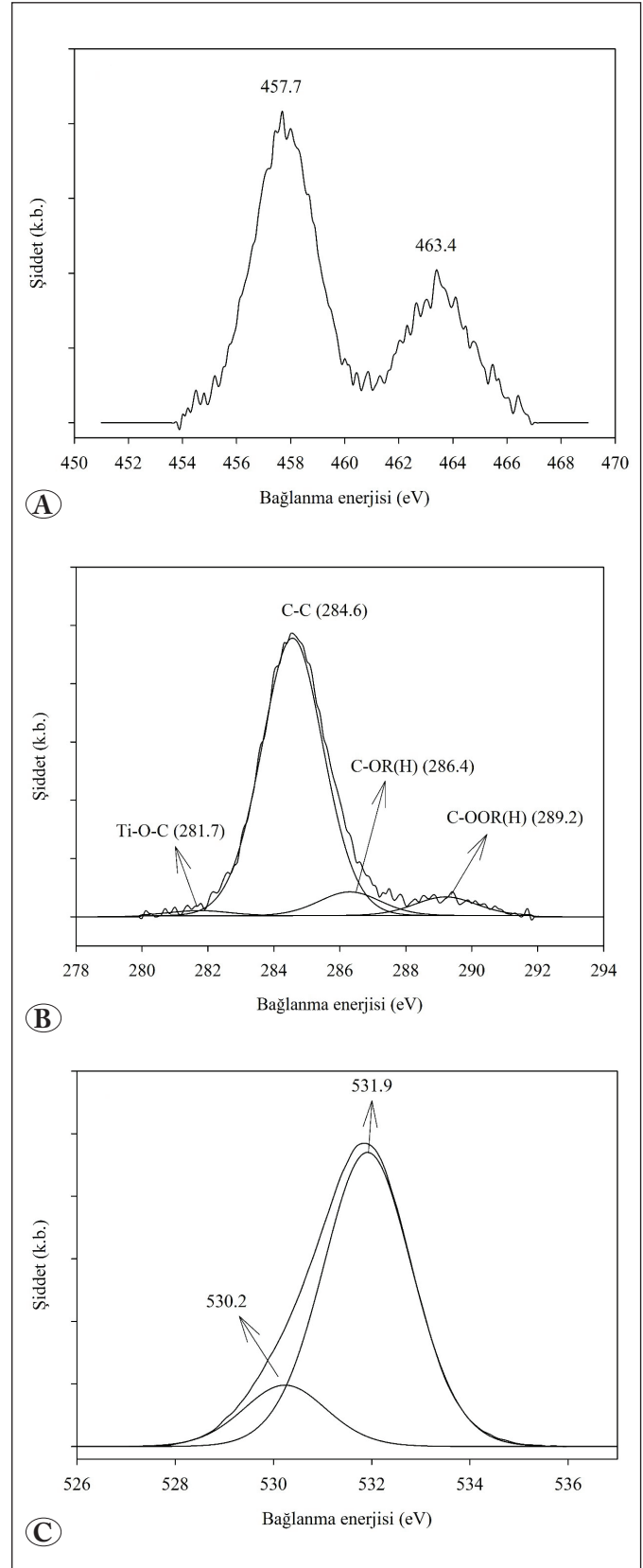
Şekil 2. EBK nanokompozit filmin Raman spektrumu.



Şekil 3. EBK nanokompozit XRD spektrumu.

1s ve O 1s spektrumlarını göstermektedir. C 1s ve O 1s spektrumları filtreleme işlemine tabi tutulmuş elde edilen pikler yine Şekil 4b ve c'de gösterilmiştir. Şekil 4a'da, 457.7 ve 463.4 eV'ta konumlanan pikler sırasıyla titanyum dioksitteki Ti 2p_{1/2} and Ti 2p_{3/2}'ye karşılık gelmektedir. İki pik arasındaki 5.7 eV'luk fark Ti⁴⁺ yükseltgenme durumuna karşılık gelmektedir (Bharti vd. 2016, Chen vd. 2017, Nezar vd. 2017). Bu pikler simetrik olduğundan Ti elementinin kimyasal durumunun yüzeyde sadece Ti⁴⁺ olduğu söylenebilir (Peng vd. 2016, Ennaceri vd. 2017). Ti-C'ye karşılık gelen ve 455.3 eV civarında gözlenen karakteristik pik gözlenmediğinden, TiC fazının oluşmadığı anlaşılmaktadır (Lin vd. 2013). Şekil 4A'daki piklerin konumları yaklaşık olarak 0.8 eV kadar daha düşük bir bağlanma enerjisi değerine kaymıştır. Standart bağlanma enerjisinden daha düşük bağlanma enerjisi değerinde olan bu kayma, karbon ve oksijen atomları tarafından çevrelenen titanyumun daha düşük yükseltgenme durumuna işaret eder. Karbon katkılı oksijen boşlukları ve/veya Ti³⁺ kusurlarının oluşumuna sebep olur ki bu da Ti 2p pikinde daha düşük bağlanma enerjisine neden olur (Lin vd. 2013). Bu sebeple daha küçük değerlere kayma, TiO₂ kristal örgüsüne karbon katkılanmanın gerçekleşip gerçekleşmediğinin tespiti içinde kullanılır. 457.7 eV'taki büyük pik TiO₂'deki Ti-O bağına atfedilir. Ti-C bağının da görünmemesi, titanyumun karbondan ziyade oksijene bağlandığını söylemektedir. Bu yüzden bağlanma enerjisinde (BE) ki kayma karbon atomlarının TiO₂ örgüsüne katkılanarak Ti-O-C bağı oluşturduğunu ve karbon ile titanyum arasında güçlü bir etkileşim olduğunu işaret etmektedir (Lin vd. 2013, Bharti vd. 2016, Wu vd. 2013).

Şekil 4B, yüksek çözünürlüklü C 1s spektrumu göstermektedir. Filtreleme işlemi sonucu 281.7, 284.6, 286.4 ve 289.2 eV'ta görülen 4 pik elde edilmiştir. Bu pikler çeşitli karbon türlerine atfedilir. Buna göre 281.7 eV'taki pik, TiO₂ örgüsünde oksijenin yerini alan O-Ti-C bağı oluşturan karbona karşılık gelmektedir (Huang vd. 2008, He vd. 2013, Sullivan vd. 2014). Yani karbon atomları TiO₂ örgüsünde oksijenin yerine alarak O-Ti-C bağı yapacak şekilde katkılanmıştır. 284.5 eV'taki pik, C-C bağına, 286.4 ve 289.2'deki piklerde C-OR(H) ve C-OOR(H) bağlarına atfedilir (Park vd. 2009, Başman vd, 2018, Yan vd. 2004, Yu ve Zhang 2009, Ma vd. 2017). Şekil 4C, yüksek çözünürlüklü O 1s spektrumunu göstermektedir. Bu spektrum filtreleme işlemine tabi tutulmuş ve 530.2 eV ile 531.9 eV'ta iki pik elde edilmiştir. Bu pikler sırasıyla TiO₂'deki Ti-O bandına ve hidroksil gruplarına (OH grupları) karşılık gelmektedir (Ennaceri vd. 2017, Nezar vd.



Şekil 4. EBK nanokompozit filmin detaylı XPS spektrumları: A) Ti2p, B) C1s ve C) O1s.

2017, Bharti vd. 2016). Burada pik şiddetlerinden hidroksil miktarının daha fazla olduğu gözlenmektedir. Zaten XPS spektrumunda, gerek karbon miktarı gerekse oksijen miktarı titanyum miktarından fazla bulunduğundan bu sonuç beklenen bir durumdur. O 1s spektrumundaki Ti-O piki ile C1s spektrumundaki Ti-C pikleri karşılaştırıldığında, Ti-C pik şiddetinin çok düşük oluşu, Ti-C miktarının çok az olduğunu ve dolayısıyla Ti katkısının çoğunlukla TiO₂ şeklinde olduğunu göstermektedir. Yani bu çalışmada elde edilen film, TiO₂ katkılı bir EBK nanokompozit filmidir. Literatürde, Ti katkılı EBK film çalışmaları mevcuttur, ancak bilgilerimize göre, TiO₂ katkılı EBK film üretimi mevcut değildir.

4. Sonuç

EBK filmler sahip oldukları üstün özelliklerden dolayı literatürde en çok çalışılan kaplama malzemeleridir. Bu filmler elektrokimyasal yöntem, fiziksel buhar biriktirme ve kimyasal buhar biriktirme metotları ile üretilebilmektedir. Bu metotlar içerisinde elektrokimyasal yöntem, basit ve ucuz olması sebebiyle ön plana çıkmaktadır. Ancak elektrokimyasal yöntemle üretilen filmlerin içerisinde sp³ bağ oranı düşüktür. Tetrahedral karbon (ta-C) olarak isimlendirilen ve yüksek sp³ içerikli EBK filmler elektrokimyasal yöntemle üretilmemektedir. Bu çalışmada, hazırlanan yeni bir çözelti ile yüksek miktarda sp³ içerikli TiO₂ katkılı EBK film üretilmiştir. Oluşan filmde, sp² bağlarını arttıran Ti-C fazının oluşmamasının sebebi, titanyumun H₂O₂ ile reaksiyona sokulması ve (TiO₂)⁺ bileşiği oluştuktan sonra elektroliz edilmesidir. Bilgilerimize göre yüksek miktarda sp³ içeren EBK filmler elektrokimyasal yöntemle ilk kez bu çalışmada üretilmiştir. Çalışmamız bu yönüyle literatüre önemli katkı sağlamaktadır.

5. Kaynaklar

Basman, N., Aslan, N., Uzun, O., Cankaya, G., Kolemen, U. 2015. Electrical characterization of metal/diamond-like carbon/inorganic semiconductor MIS Schottky barrier diodes. *Microelectron Eng.*, 140:18-22.

Basman, N., Uzun, R., Gocer, E., Bacaksiz, E. 2018. Electrodeposition of Si-DLC nanocomposite film and its electronic application. *Microsyst. Technol.*, 24:2287-2294.

Bharti, B., Kumar, S., Lee, H.N., Kumar, R. 2016. Formation of oxygen vacancies and Ti³⁺ state in TiO₂ thin film and enhanced optical properties by air plasma treatment. *Sci. Rep.* 6:32355.

Chen, X., Kuo, D. H., Lu, D. 2017. Visible light response and superior dispersed S-doped TiO₂ nanoparticles synthesized via ionic liquid. *Adv. Powder Technol.*, 28: 1213-1220.

Ferrari, A.C. 2002. Determination of bonding in diamond-like carbon by Raman spectroscopy. *Diamond Relat. Mater.*, 11: 1053-1061.

Ferrari, A.C., Robertson, J. 2000. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B.* 61:14095-14107.

Hainsworth, S.V., Uhre, N.J. 2007. Diamond like carbon coatings for tribology: production techniques, characterisation methods and applications. *Int. Mater. Rev.*, 52:153-174.

He, Z., Que, W., Chen, J., He, Y., Wang, G. 2013 . Surface chemical analysis on the carbon-doped mesoporous TiO₂ photocatalysts after post-thermal treatment: XPS and FTIR characterization. *J. Phys. Chem. Solids.*, 74 : 924-928.

Houda, E., Mourad, B., Abdelhafed, T., Asmae, K., Rodrigo S. A., Ahmed E., Abdallah E., Abdelilah B. 2017. Thickness effect on the optical properties of TiO₂-anatase thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis: Experimental and ab initio study. *Int. J. Hydrogen Energy*, 42:19467-19480.

Huang, Y., Ho, W., Lee, S., Zhang, L., Li, G., Jimmy C. Yu. 2008. Effect of Carbon Doping on the Mesoporous Structure of Nanocrystalline Titanium Dioxide and Its Solar-Light-Driven Photocatalytic Degradation of NO_x. *Langmuir.* ,24: 3510-3516.

Ismail, A., Abdullah, M.J. 2013. The structural and optical properties of ZnO thin films prepared at different RF sputtering power. *J. King Saud Univ. Sci.*, 5:209-215.

Jinfeng, C., Li Q., Bin Z., Xiao L., Tao Y., Junyan Z. 2012. Mechanical and tribological properties of Ti-DLC films with different Ti content by magnetron sputtering technique. *Appl. Surf. Sci.*, 258: 5025-5030.

Jo, Y.J., Zhang, T.F., Sona, M.J., Kim, K. H. 2018. Synthesis and electrochemical properties of Ti-doped DLC films by a hybrid PVD/PECVD process. *Appl. Surf. Sci.* , 433: 1184-1191.

Kwang, J. K., Min H. K., Young, W.K. 2015. Highly Conductive p-Type Zinc blende SiC Thin Films Fabricated on Silicon Substrates by Magnetron Sputtering. *J. Am. Ceram. Soc.*, 98: 3663-3665.

Li, Q., Bin Z., Yan Z., Junyan Z. 2013. Improving the internal stress and wear resistance of DLC film by low content Ti doping. *Solid State Sci.*, 20: 17-22.

Li, R.S., Liu, B., Zhou, M., Zhang, Z.X., Wang, T., Lu, B.A., Xie, E.Q. Effect of deposition voltage on the field emission properties of electrodeposited diamond-like carbon films. *Appl. Surf. Sci.*, 255: 4754-4757.

- Lin, YT., Weng, CH., Lin, YH., Shiesh, CC., Chen, FY. 2013.** Effect of C content and calcination temperature on the photocatalytic activity of C-doped TiO₂ catalyst. *Sep. Purif. Technol.*, 116:114-123.
- Liu, X., Lu, P., Wang, H., Ren, Y., Tan, X., Sun, S., Jia, H. 2018.** Morphology and structure of Ti-doped diamond films prepared by microwave plasma chemical vapor deposition. *Appl. Surf. Sci.*, 442: 529-536.
- Ma, Y., Han, L., Ma, H., Wang, J., Liu, J., Cheng, L., Yang, J., Zhang, Q. 2017.** Improving the visible-light photocatalytic activity of interstitial carbon-doped TiO₂ with electron-withdrawing bidentate carboxylate ligands. *Catal. Commun.*, 95: 1-5.
- Mori, M., Shibata, M, Kyuno, E., Ito, S. 1956.** Reaction of Hydrogen Peroxide with Titanium (IV) at Different pH Values. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 29:904-907
- Nezar, S., Saoula, N., Sali, S., Faiz, M., Mekki, M., Laoufi, NA., Tabet, N. 2017.** Properties of TiO₂ thin films deposited by rf reactive magnetron sputtering on biased substrates. *Appl. Surf. Sci.*, 395: 172-179.
- Park, Y., Kim, W., Park, H., Tachikawa, T., Majima, T., Choi, W. 2009.** Carbon-doped TiO₂ photocatalyst synthesized without using an external carbon precursor and the visible light activity. *Appl. Catal., B*, 91: 355-361.
- Peng, S., Yang, Y., Li, G., Jiang, J., Jin, K., Yao, TT., Zhang, K., Cao, X., Wang, Y., Xu, G. 2016.** Effect of N₂ flow rate on the properties of N doped TiO₂ films deposited by DC coupled RF magnetron sputtering. *J. Alloys Compd.*, 678: 355-359.
- Robertson, J. 2002.** Diamond-like carbon. *Mater. Sci. Eng.*, 37: 129-281.
- Sullivan, JA., Neville, EM., N., Rory H., Thampi, KR., Macelroy JMD. 2014.** Routes to visible light active C-doped TiO₂ photocatalysts using carbon atoms from the Ti precursors. *J. Photochem. Photobiol., A*, 289:60-65.
- Wan, S., Wang, L., Xue, Q. 2010.** Electrochemical deposition of sulfur doped DLC nanocomposite film at atmospheric pressure. *Electrochem. Commun.*, 12: 61-65 .
- Wu, X., Yin, S., Dong, Q., Guo, C., Li, H., Kimura, T., Sato, T. 2013.** Synthesis of high visible light active carbon doped TiO₂ photocatalyst by a facile calcination assisted solvothermal method. *Appl. Catal., B*, 142-143: 450-457.
- Xu, W., Zhou, K., Lin, S., Dai, M., Shi, Q., Wei, C. 2018.** Structural properties of hydrogenated Al-doped diamond-like carbon films fabricated by a hybrid plasma system. *Diamond Relat. Mater.*, 87: 177-185.
- Yan, X., Xu, T., Chen, G., Yang, S., Liu H. 2004.** Study of structure, tribological properties and growth mechanism of DLC and nitrogen-doped DLC films deposited by electrochemical technique. *Appl. Surf. Sci.*, 236: 328-335.
- Yan, XB., Xu, T., Chen, G., Liu, HW., Yang, SR. 2004.** Characterization of hydrogenated diamond-like carbon films electrochemically deposited on a silicon substrate. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 37: 2416-2424.
- Yu, Y., Zhang J., 2009.** Electrodeposition and characterization of Pd nanoparticles doped amorphous hydrogenated carbon films. *Solid State Sci.*, 11: 1929-1932.