



TiO₂ Katkılı Elmas-Benzeri Karbon Filmlerin Yeni Bir Çözeltiden Üretilmesi ve Karakterizasyonları

Deposition of TiO₂-Doped Diamond-Like Carbon Films From a New Solution and Their Characterizations

Necati Başman^{1*} , Mehmet Gökçen² , Cengiz Temiz³

¹İskenderun Teknik Üniversitesi, Havacılık ve Uzay Bilimleri Fakültesi, Havacılık Elektrik Elektronik Bölümü, Hatay, Türkiye

²Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Nanoteknoloji Mühendisliği Anabilim Dalı, Zonguldak, Türkiye

³Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Alaplı Meslek Yüksekokulu, Elektronik ve Otomasyon Bölümü, Zonguldak, Türkiye

Öz

Elmas-benzeri karbon (EBK) filmler gösterdikleri mekanik ve fiziksel özelliklerinden dolayı en çok çalışılan kaplama malzemeleridir. Bu filmlerin özelliklerinin iyileştirilmesi için üretim yöntemleri ve katkılanmaları üzerine pek çok çalışma yapılmıştır. Üretim yöntemleri arasında elektrokimyasal biriktirme yöntemi, kolaylık ve ucuz ekipman gibi avantajlara sahiptir. Daha önceki bir çalışmamızda, titanyum metalini hidrojen peroksit (H₂O₂) içerisinde çözündürerek elde ettiğimiz titanyum çözeltisi ile metanol (CH₃OH) karışımından, elektrokimyasal yöntemle titanyum dioksit (TiO₂) katkılı EBK film üretmeyi başarmıştık. Bu çalışmada ise TiO₂ katkılı EBK filmler titanyum isopropoxide (TTIP) ve metanol karışımından oluşturulan çözeltilerin elektrolizi ile biriktirildi. İki farklı TTIP konsantrasyonunda üretilen filmler, morfolojik, yapısal ve elementel olarak karakterize edildi. Taramalı elektron mikroskobu fotoğrafları filmlerin homojen ve kompakt olduğunu göstermiştir. Filmlerin 600 °C 'de tavllanmasıyla filmlerin morfolojisinde bir değişiklik gözlenmemiştir. X-ışınları fotoelektron spektroskopisi analizleri, titanyumun film içerisinde TiO₂ formunda olduğunu ve TTIP konsantrasyonunun artmasıyla filmdeki titanyum miktarının arttığını göstermiştir. X-ışınları kırınımı analizleri, TiO₂'nin EBK matriste amorf olarak bulunduğunu ve daha düşük TTIP konsantrasyonuyla hazırlanan filmin elmas içeriğe sahip olduğunu ortaya koymuştur. 600 °C de tavlandıktan sonra ise bu filmin grafitize olduğu görülmüştür. Elde edilen bulgular, TiO₂ katkılı EBK nanokompozit filmlerin bu çalışmada önerilen çözeltiyle kolaylıkla üretilebileceğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Elmas-benzeri karbon, Titanyum dioksit, Nanokompozit

Abstract

Diamond-like carbon (DLC) films are the most studied coating materials due to their mechanical and physical properties. Many studies have been conducted on the deposition methods and doping to improve the properties of these films. Among the deposition methods, the electrochemical deposition has advantages such as convenience and inexpensive equipment. In our previous study, we were able to produce a titanium dioxide (TiO₂) doped DLC film by electrochemical method from a mixture of methanol (CH₃OH) and titanium solution obtained by dissolving titanium metal in hydrogen peroxide (H₂O₂). In this study, TiO₂ doped DLC films were deposited by electrolysis of solutions formed from a mixture of titanium isopropoxide (TTIP) and methanol. The films deposited at two different TTIP concentrations were characterized morphologically, structurally and elementally. Scanning electron micrographs were shown that the films are homogeneous and compact. No change was observed in the morphology of the films after annealing the films at 600 °C. Chemical analyses showed that titanium was in the form of TiO₂ and the amount of titanium increased with increasing TTIP concentration. X-ray diffraction analysis revealed that TiO₂ was amorphous in the DLC matrix and the film prepared with lower TTIP concentration had diamond content. After annealing at 600 °C, it was seen that this film was graphitized. The obtained findings showed that TiO₂ doped DLC nanocomposite films can be easily deposited with the solution proposed in this study.

Keywords: Diamond-like carbon, Titanium dioxide, Nanocomposite

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

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

Mehmet Gökçen orcid.org/0000-0003-3900-4626

Cengiz Temiz orcid.org/0000-0002-9265-7485



Bu eser "Creative Commons Atıf-GayriTicari-4.0 Uluslararası Lisansı" ile lisanslanmıştır.

1. Giriş

Elmas-benzeri karbon (EBK), sp³ ve sp² bağlarını birlikte içeren amorf karbon (a:C) ince film malzemelere verilen isimdir (Basman vd., 2018; Bouabibsa vd., 2020; Robertson, 2002). Bu malzemelerin içerdikleri sp³ bağları elmas benzeri, sp² bağları ise grafit benzeri özellikler göstermelerine sebebiyet verir. Üstün mekanik, tribolojik ve fiziksel özellikleri sebebiyle, koruyucu kaplamalar, biomedikal, optik ve elektronik gibi geniş uygulama alanlarına sahiptirler (Basman ve Varol, 2019; Bouabibsa vd., 2020; Erdemir ve Donnet, 2006). Üretim yöntemine göre, farklı oranlarda sp² ve sp³ hibritleşmeleri ile farklı miktarlarda hidrojen içerecek şekilde üretilen bu filmler, çok geniş bir skalada mekanik, tribolojik ve fiziksel özellikler gösterebilmektedirler (Bootkul vd., 2014; Xu vd., 2018).

Literatürde EBK filmler üzerine yapılan çalışmalar, üretim yöntemi, üretim parametreleri ve katkılanmanın filmlerin fiziksel ve mekanik özelliklere etkisi üzerine yoğunlaşmaktadır. Filmlerin bağ yapısı ve içerdikleri elementler üretim yöntemi, üretim parametreleri ve katkılanmaya direkt olarak bağlıdır (Basman vd., 2018; Bootkul vd., 2014; Xu vd., 2018). EBK filmlerin mekanik, elektriksel ve optik özelliklerinin, üretim yönteminin dışında, H, N, F, Si gibi ametallerin ve Ag, W, Ti ve Al gibi metallerin matris içine katkılanmasıyla da değiştirilebildiği rapor edilmiştir (Bootkul vd., 2014; Caschera vd., 2011; S. Y. Chen vd., 2013; Dai vd., 2013; Khun vd., 2009; Xu vd., 2018). EBK matris içine katkılanması bağ yapılarını değiştirmesinin yanı sıra hem iç stresi azaltmakta hem de film/altlık bağ kuvvetini arttırmaktadır.

EBK filmler, fiziksel buhar biriktirme (FBB), kimyasal buhar biriktirme (KBB) ve elektrokimyasal biriktirme yöntemleri ile biriktirebilmektedir. Elektrokimyasal yöntem, diğer iki metoda göre, ucuz ekipman, kolaylık ve geniş yüzeylere biriktirebilme gibi avantajlara sahiptir (Basman vd., 2015; Isildak ve Özbek, 2020).

Titanyum dioksit (TiO₂) sıra dışı fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı en çok çalışılan metal oksit malzemelerden biridir. Foto-yarıiletken özelliği TiO₂'nin antibakteriyel ajan olarak kullanılmasına olanak sağlar (Lopes vd., 2017; Marciano vd., 2009). EBK filmler biyolojik ortamlar ile iyi uyum göstermelerinden dolayı implant malzemelerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Dahası, TiO₂ ile katkılanmalarında biyo-uyumlulukları iyileşmektedir ve antibakteriyel özellikleri artmaktadır (Lopes vd., 2017; Marciano vd., 2009; Wachesk vd., 2013, 2016). TiO₂'nin EBK film-

lere katkılanması için yapılan çalışmalarda genellikle KBB ve plazma iyon implantasyon tekniği kullanılmıştır (Amin vd., 2009; Lopes vd., 2017; Marciano vd., 2009; Thorwarth vd., 2005; Wachesk vd., 2016). Ancak, daha önceki bir çalışmamızda, titanyum metalini hidrojen peroksit (H₂O₂) içerisinde çözündürerek elde ettiğimiz titanyum çözeltisi ile metanol (CH₃OH) karışımından, elektrokimyasal yöntemle TiO₂ katkılı EBK film üretmeyi başarmıştık (Başman 2020). Bu çalışmamızda ise TiO₂ kaynağı olarak titanium isopropoxide (TTIP) ve karbon kaynağı olarakta metanolü kullanarak TiO₂ katkılı EBK filmler ürettik. İki farklı TTIP konsantrasyonunda ürettiğimiz filmler, taramalı elektron mikroskobu (SEM), x-ışınları kırınımı (XRD) ve x-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile analiz edildi ve morfolojik, yapısal ve elementel özellikleri ortaya konuldu.

2. Gereç ve Yöntemler

TiO₂ katkılı EBK filmler, kuru metanol (CH₃OH) (Sigma Aldrich %99.9) ve titanium(IV) izopropoksit (Ti[OCH(CH₃)₂]₄) (Sigma Aldrich, %97) karışımından oluşan çözeltilerin atmosferik basınçta ve oda sıcaklığında elektrolizi ile biriktirildi. Çalışmada kullanılan elektroliz düzeneğinin resmi başka bir çalışmada gösterilmiştir (Yan vd., 2004). EBK film, bor katkılı p-Si (100) tek kristal altlık ($\rho = 10-20 \Omega \cdot \text{cm}$) katot elektrot üzerine biriktirilmiştir. Anot elektrot olarak parlatılmış grafit plaka kullanılmıştır. Deneysel yöntemin detayları daha önceki çalışmamızda verilmişti (Başman 2020). Filmler iki farklı titanyum(IV) izopropoksit konsantrasyonunda hazırlandı. Birinci film 80 ml methanole 50 μl titanyum(IV) izopropoksit, ikinci film ise 80 ml methanole 200 μl titanyum(IV) izopropoksit eklenerek hazırlanan çözeltilerin 180 V gerilimde 6 saat elektrolizi ile elde edildi. Analizler için birinci film T1, ikinci film ise T2 olarak kodlanmıştır. Elde edilen filmler, morfolojik, yapısal ve elementel olarak analiz edilmişlerdir. Filmlerin yüzey mikro-fotoğrafları Quanta FEG-250 model FEI marka taramalı elektron mikroskobu ile çekildi. Kristal yapı analizleri Panalytical marka CuK α monokromatik ışın kaynaklı Empyrean model XRD cihazı ile yapıldı. Filmlerin elementel bileşen analizleri AlK α monokromatik X-ışını (1486.74 eV, 200 W) kaynaklı Specs marka XPS spektroskopisi cihazı ile yapıldı.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. SEM Analizi

Filmlerin yüzey morfolojilerini belirlemek ve tavlamanın morfolojiye etkisini gözlemek için film yüzeylerinin SEM

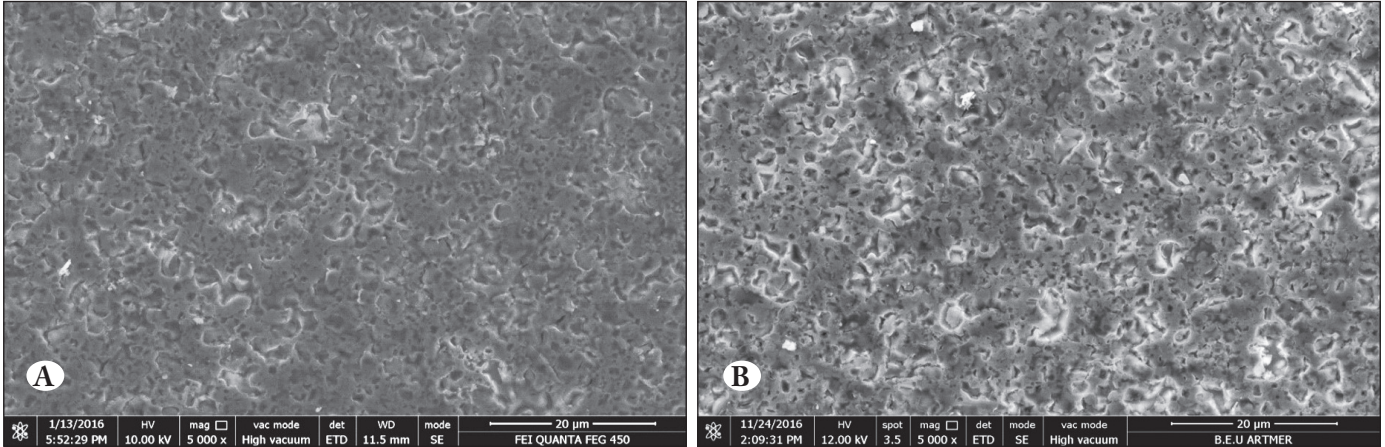
fotoğrafları çekilmiştir. Tavlanmamış ve tavlanmış T1 filminin SEM fotoğrafları sırasıyla Şekil 1A ve B'de, tavlanmamış ve tavlanmış T2 filminin SEM fotoğrafları ise sırasıyla Şekil 2A ve B'de gösterilmiştir. SEM fotoğraflarından görüleceği üzere, filmler sürekli ve yoğun yüzeylere sahiptir. 180 V gerilim ve farklı konsantrasyonlarda hazırlanan filmlerin yüzeyleri arasında belirgin bir fark gözlenmemektedir. Dahası, tavlama öncesi ile tavlama sonrasındaki film yüzeyleri arasında önemli bir fark bulunmamaktadır. Bu da söz konusu filmlerin ısıl kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir.

3.2. XPS Analizleri

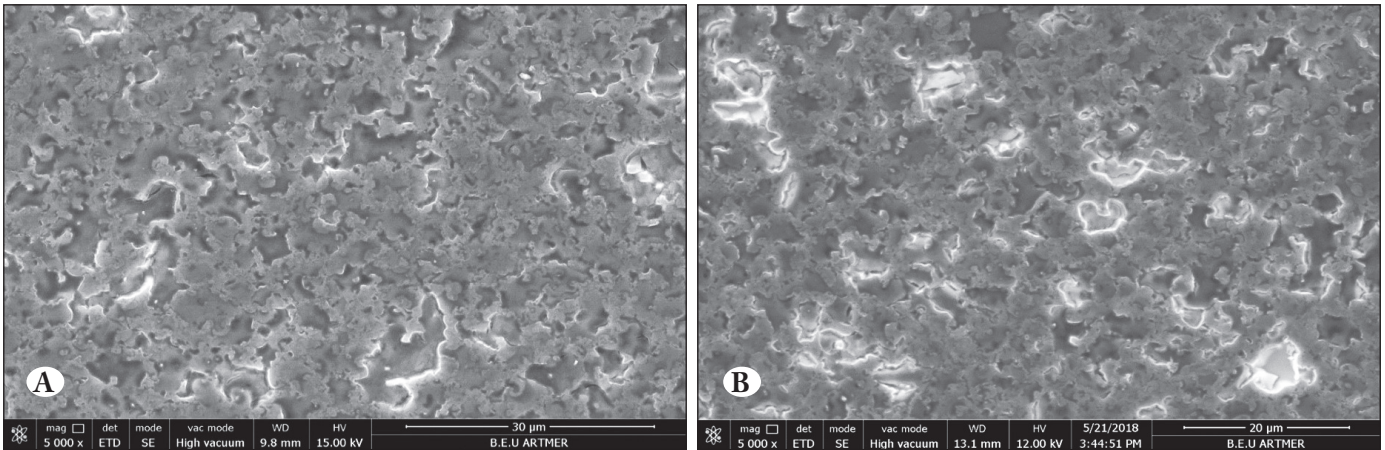
XPS analizleri film yüzeylerinin kimyasal bileşenlerinin ve filmlerde mevcut elementlerin bağ durumlarının tespiti için gerçekleştirilmiştir. T1 ve T2 filmlerine ait genel tarama XPS spektrumları Şekil 3'te gösterilmiştir. XPS spektrumları elde edilen filmlerin, başlıca oksijen, titanyum ve karbon bileşenlerinden oluştuğunu göstermektedir. Filmlerin

kimyasal bileşenleri; yüzeydeki bir miktar Silisyum hariç bırakılarak, T1 için Ti % 3.72; C % 8.99; O % 87.29 olarak, T2 için ise Ti % 6.28; C % 8.66 ve O % 85.06 olarak hesaplanmıştır. Film yüzeylerinde mevcut elementlerin bağ durumlarını incelemek için her bir filmin Ti, C ve O için yüksek çözünürlüklü XPS taramaları gerçekleştirilmiştir.

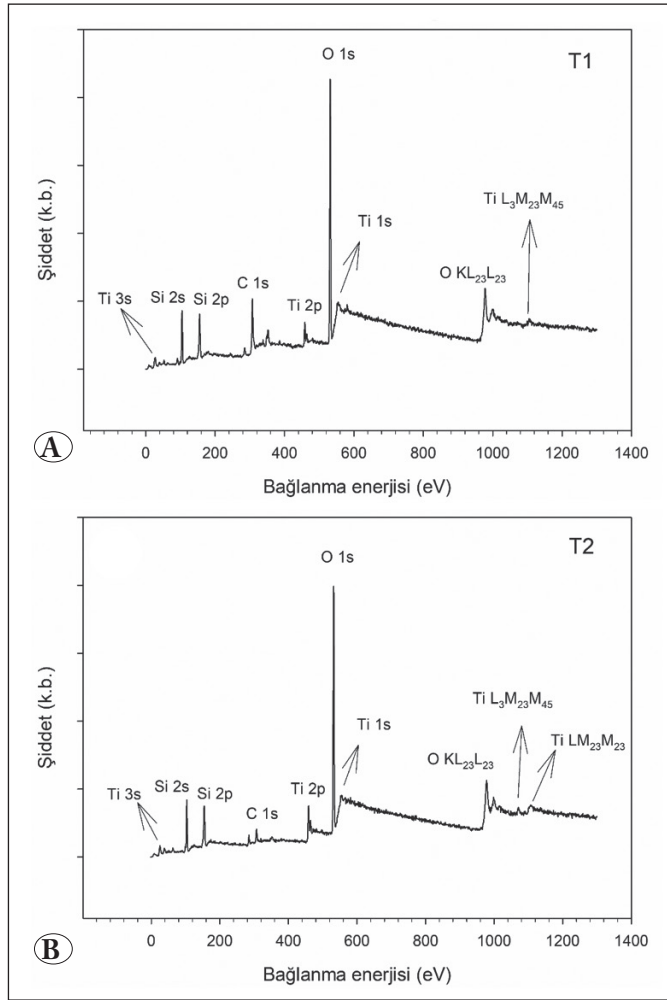
T1 filmine ait Ti 2p, O 1s ve C 1s spektrumları sırasıyla Şekil 4A,B ve C'de verilmiştir. Filtreleme işlemine tabi tutulan O 1s ve C 1s pikleri yine Şekil 4B ve C'de verilmiştir. Ti 2p spektrumunda, 458.3 ve 464.0 eV'da yer alan pikler sırasıyla Ti 2p_{1/2} ve Ti 2p_{3/2}'ye pikleridir. Bu piklerin konumları arasındaki 5.7 eV'luk fark, titanyumun Ti⁺⁴ yükseltgenme durumunda olduğunu göstermektedir (Bharti vd., 2016; Chen vd., 2017; Nezar vd., 2017). Piklerin simetrik olmadığı durumlar, titanyumun Ti⁺², Ti⁺³ gibi yükseltgenme durumlarında olduğunu gösterir ki, titanyumun yükseltgenme durumunu belirlemek için filtreleme uygulanması gerekir. Ancak burada Ti 2p pikleri simetrik görüldüğünden filt-



Şekil 1. Tavlanmamış (A) ve tavlanmış (B) T1 filmine ait SEM fotoğrafları.



Şekil 2. Tavlanmamış (A) ve (B) tavlanmış T2 filmine ait SEM fotoğrafları.

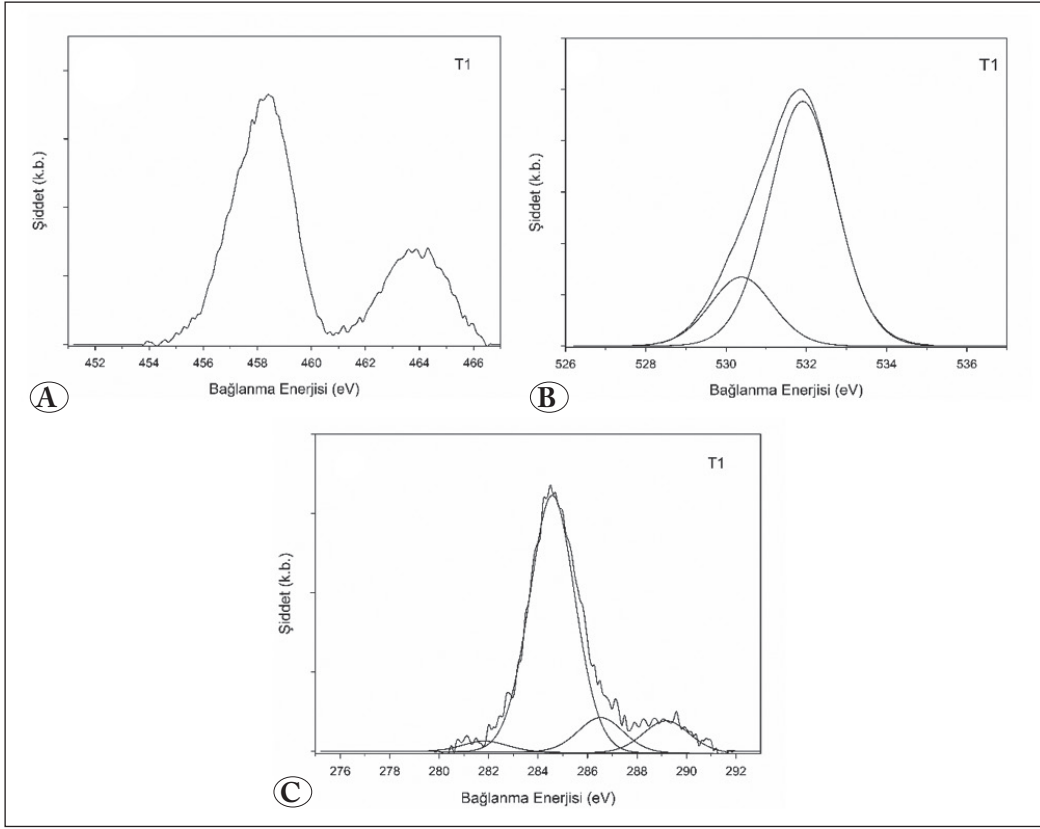


Şekil 3. T1 filmine (A) ve T2 filmine (B) ait genel tarama XPS spektrumları.

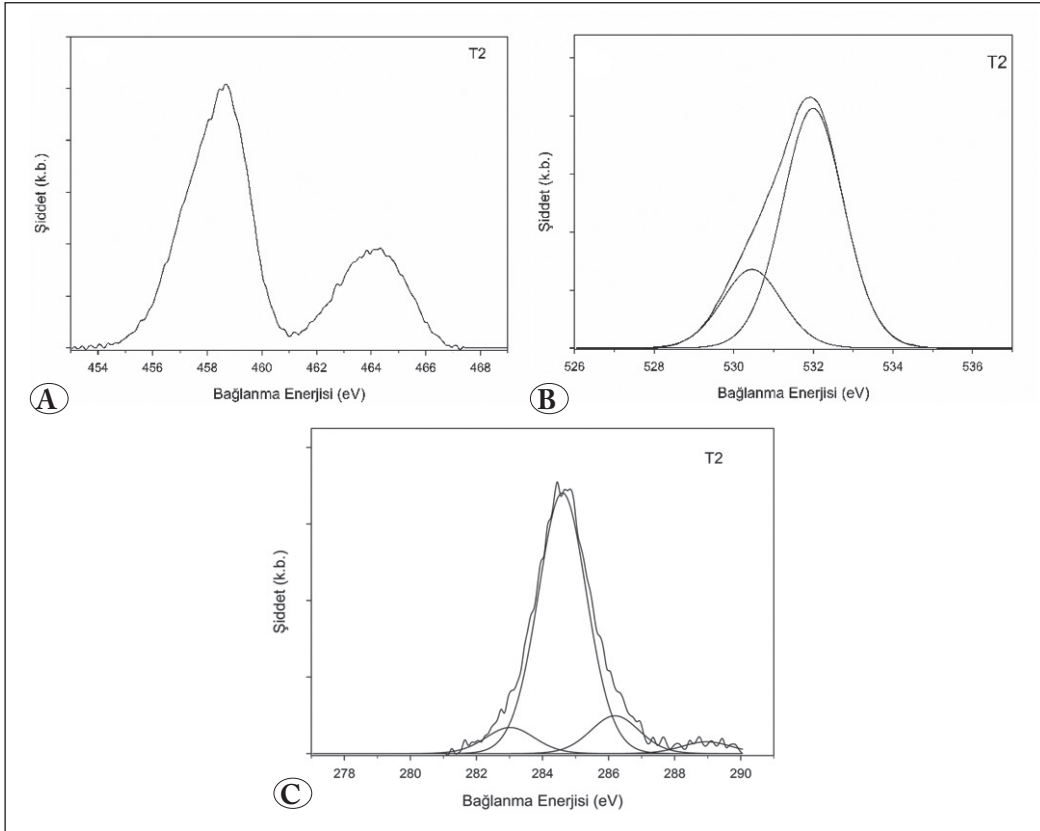
releme gerçekleştirilmemiştir. Diğer yandan, titanyum ve karbonun birlikte olduğu kompozitlerde, TiC fazının oluşması söz konusu olabilir. Ancak bu faza karşılık gelen 455,3 eV'teki karakteristik pik gözlenmediğinden TiC fazının oluşmadığı söylenebilir (Lin vd., 2013). O 1s spektrumunda (Şekil 4B), filtreleme sonucunda 530.4 eV ve 532.0 eV konumunda iki pik gözlenmiştir. Bu pikler sırasıyla TiO₂'deki Ti-O bağına ve hidroksil gruplarına atfedilmektedir. vd., 2017). Burada Ti-O piki referans değerlerinden daha yüksek değerlere kaymıştır ve bu kayma TiO₂'de karbon katkısına atfedilir. TiO₂'deki karbon katkısı O 1s bağlanma enerjisini de etkilemiştir. Şekil 4C'de C 1s spektrumuna filtreleme uygulanmış ve 281.9; 284.5; 286.5 ve 289.2 eV'da konumlanan 4 pik bulunmuştur. Buna göre 281.9 eV'daki pik TiO₂ örgüsüne katkılanarak O-Ti-C bağı oluşturan karbona atfedilir (He vd., 2013; Sullivan vd., 2014; Huang, vd., 2008). 284.5 eV'daki pik C-C bağına (elementel kar-

bon), 286.5 ve 289.2'deki pikler de sırasıyla C-OR(H) ve C-OOR(H) bağlarına karşılık gelmektedir (Basman vd., 2018; Ma vd., 2017; Park vd., 2009; Yan vd., 2004; Yu & Zhang, 2009). Her ne kadar bazı kaynaklar 284.5 eV civarındaki piki safsızlık olarak gelen karbona atfetmeler de, bizim çalışmamızda bu durum söz konusu değildir. Çünkü aynı gerilimde sadece metanolün elektroliz edildiği durumda, metanol kaynaklı karbon; altlık üzerine birikerek film oluşturmaktadır (Basman vd., 2015). Ayrıca görüldüğü üzere pik şiddetli ve keskindir ve karbon oranı yüksektir. Bu sebeple, 284.5 eV'da görülen pik, EBK matrisin karbonuna atfedilmektedir (Ma vd., 2017). 50 µl titanyum(IV) isopropoksit eklenerek hazırlanan bu filmde karbon miktarı titanyum miktarının yaklaşık üç katıdır. Yani bu filmde her ne kadar TiO₂ örgüsü içinde yer alan karbon atomu bulunsada da asıl matris EBK filmidir. Dolayısıyla elde edilen film, TiO₂ katkılı elmas benzeri film olarak değerlendirilmektedir.

T2 filmine ait Ti 2p, O 1s ve C 1s spektrumları sırasıyla Şekil 5A,B ve C'de verilmiştir. Filtreleme işlemine tabi tutulan O 1s ve C 1s pikleri yine Şekil 5B ve C'de verilmiştir. Ti 2p spektrumunda, 458.6 ve 464.2 eV'da yer alan pikler sırasıyla Ti 2p_{1/2} ve Ti 2p_{3/2} pikleridir. Bu piklerde simetrik olduğundan filtreleme gerçekleştirilmemiştir. Piklerin konumları arasındaki 5.6 eV'luk fark, titanyumun Ti⁴⁺ yükseltgenme durumunda olduğunu göstermektedir (Bharti vd., 2016; Chen vd., 2017; Nezar vd., 2017). 455,3 eV'teki Ti-C karakteristik piki görülmediğinden, bu filmde de TiC fazının oluşmadığı söylenebilir (Lin vd., 2013). O 1s spektrumunda (Şekil 5B), filtreleme sonucunda 530.5 eV ve 532.0 eV konumunda iki pik gözlenmiştir. Bu iki band sırasıyla TiO₂'deki Ti-O bağına ve hidroksil gruplarına atfedilmektedir. (Bharti vd., 2016; Ennaceri vd., 2017; Nezar vd., 2017). Bu filmde de TiO₂'de ki karbon katkısından dolayı, Ti-O piki referans değerlerinden daha yüksek değerlere kaymıştır. Şekil 5C'de C 1s spektrumuna filtreleme uygulanmış ve 283.0; 284.6; 286.2 ve 289.0 eV'da konumlanan 4 pik bulunmuştur. Buna göre, 283.0 eV'daki pik TiO₂ örgüsüne katkılanarak O-Ti-C bağı oluşturan karbona atfedilir (He vd., 2013; Sullivan vd., 2014; Huang, vd., 2008). 284.6 eV'daki pik C-C bağına (elementel karbon), 286.2 ve 289.0 eV'daki pikler de C-OR(H) ve C-OOR(H) bağlarına karşılık gelmektedir (Basman vd., 2018; Ma vd., 2017; Park vd., 2009; Yan vd., 2004; Yu & Zhang, 2009). Yine 284.6 eV civarındaki pik şiddetli ve keskindir. Bu pik EBK matrisin karbonuna atfedilmektedir (Ma vd., 2017). Her ne kadar Ti miktarı T1 filmine göre fazla olsa da, bu filmde TiO₂ katkılı EBK film olarak kabul edilebilir.



Şekil 4. T1 filmine ait yüksek çözünürlüklü Ti 2p (A), O 1s (B) ve C 1s (C) spektrumları.



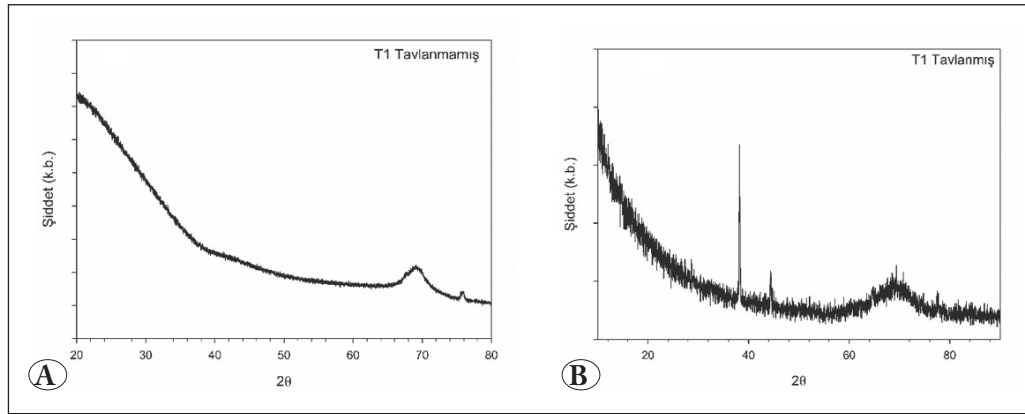
Şekil 5. T2 filmine ait yüksek çözünürlüklü Ti 2p (A), O 1s (B) ve C 1s (C) spektrumları.

3.3. XRD Analizleri

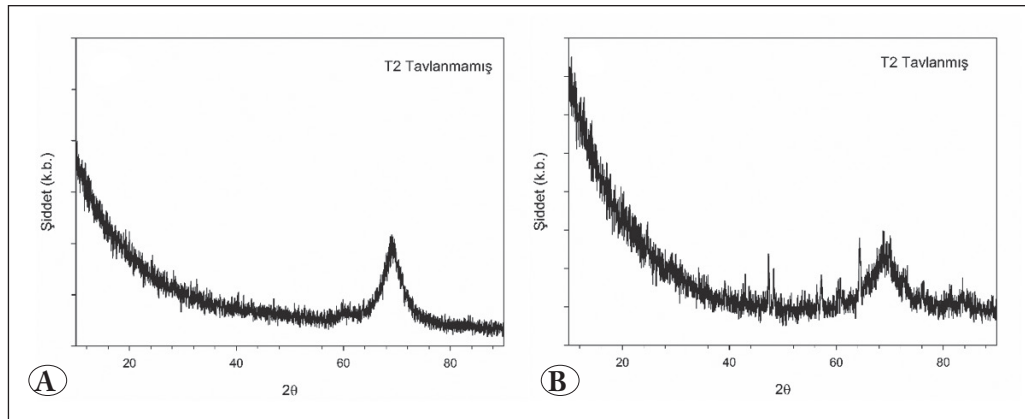
Üretilen filmlerin kristal yapı analizleri X-Işını Kırınım (XRD) yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Tavlamanın TiO₂'nin ve EBK filmin kristal yapısında bir değişikliğe neden olup olmayacağını anlamak için, XRD analizleri filmler tavlamanın önce ve filmler 600 °C'de tavlandıktan sonra yapılmıştır. Şekil 6A ve B, T1 filminin tavlamanın önce ve tavlandıktan sonraki XRD desenini sırasıyla göstermektedir. Silisyum (100) tek kristali 69.9°'de keskin bir pik gösterir. T1 filminin tavlamanın önceki XRD spektrumunda 70° dolaylarında gözlenen geniş pik silisyum altlıkta kaynaklanmaktadır. Fakat altlık film kaplı olduğu için, pikin keskin olarak gözlenmediği düşünülmektedir. Diğer taraftan 2θ'nın 75.9° değerinde gözlenen pik (022) elmas karbona karşılık gelmektedir (JCPDS No: 98-006-7787). TiO₂'ye ait herhangi bir pike rastlanmaması, TiO₂'nin amorf yapısından ve karbonun yüksek oranından kaynaklanmaktadır (Warkhade et al., 2017). T1 filminin tavlandıktan sonraki XRD spektrumunda; 2θ'nın 44.4 ve 77.62 değerlerinde görülen pikler grafit piklerine (JCPDS No: 96-120-0018) ve 38.18°'de görülen pik moissanite (SiC) pikine (JCPDS No: 96-901-1662) karşılık gelmektedir. SiC pi-

kinden, tavlama ile silisyum ile karbon arasında SiC fazının oluştuğu anlaşılmaktadır. Tavlama sonrası XRD deseninde yeni grafit piklerinin gözlenmesinden tavlama ile filmin içeriğindeki elmasın grafitize olduğu anlaşılmaktadır. EBK filmlerin tavlama ile grafitize oldukları literatürde yapılan çalışmalarda rapor edilmiştir. Dolayısıyla burada gözlenen durum literatür ile uyum içerisindedir. Ayrıca, tavlama sonrasında da TiO₂ piki gözlenmemiştir.

Şekil 7A ve B, T2 filminin tavlamanın önce ve tavlandıktan sonraki XRD desenini sırasıyla göstermektedir. Şekil 7A'da 69° civarında gözlenen pik silisyum altlığına aittir. Bu pik dışında diğer fazlara ait bir pik gözlenmemesi filmin amorf yapısına atfedilmektedir. Şekil 7B aynı filmin 600 °C'de tavlandıktan sonra ki, XRD pikini göstermektedir. Tavlama sonrası XRD spektrumunda bazı pikler belirmiştir. 2θ'nın 47.32° ve 60.38° değerlerinde görülen pikler CO fazına karşılık gelirken (JCPDS No: 96-151-7803), 42.99°'de görülen pik grafitik karbona karşılık gelmektedir (JCPDS No: 96-901-2591). 57.2° ve 64.3° civarındaki pikler ise SiC pikleridir. T1 ve T2 filmleri farklı miktarda titanyum ve karbon içerdiklerinden XRD desenleri de birbirinden farklıdır.



Şekil 6. T1 filminin tavlansız (A) ve tavlandıktan sonraki (B) XRD desenleri.



Şekil 7. T2 filminin tavlansız (A) ve tavlandıktan sonraki (B) XRD desenleri.

Biyomedikal metal/metal alaşımların biyouyumluluğunu, korozyon direncini ve antibakteriyel özelliklerini arttırmak için EBK ve nankompozit EBK kaplama çalışmaları literatürde devam etmektedir. EBK filmlerin, TiO₂ ile katkılanmalarında biyo-uyumluluklarının iyileştiği ve antibakteriyel özelliklerinin arttığı rapor edilmiştir. Ancak TiO₂'nin EBK filmlere katkılanması için yapılan çalışmalarda genellikle KBB ve plazma iyon implantasyon tekniği kullanılmıştır. Bu çalışmamızda KBB ve plazma iyon implantasyon yöntemlerine göre son derece ucuz ve basit ekipman gerektiren elektrokimyasal biriktirme yöntemiyle TiO₂ katkılı EBK filmler üretilmiştir. Bu çalışma, TiO₂ katkılı EBK filmlerin elektrokimyasal yöntemle üretilebileceğini göstermesi açısından önemlidir. Ayrıca, uygulanan gerilim ve TTIP konsantrasyonu gibi deney parametreleri değiştirilerek yapılabilecek yeni çalışmalar içinde yol göstericidir.

4. Teşekkür

Bu çalışma Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 2015-75737790-03 numaralı proje ile desteklenmiştir.

5. Kaynaklar

- Amin, M. S., Randeniya, L. K., Bendavid, A., Martin, P. J., Preston, E. W. 2009.** Diamond & Related Materials Amorphous carbonated apatite formation on diamond-like carbon containing titanium oxide. *Diam. Relat. Mater.*, 18(9): 1139–1144. Doi:10.1016/j.diamond.2009.02.034
- 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. Doi:10.1016/j.mee.2015.05.001
- Basman, N., Uzun, R., Gocer, E., Bacaksiz, E., Kolemen, U. 2018.** Electrodeposition of Si–DLC nanocomposite film and its electronic application. *Microsyst. Technol.*, 24(5): 2287–2294. Doi:10.1007/s00542-017-3635-y
- Basman, N., Varol, S. F. 2019.** High Temperature Characterization of a MIS Schottky Diode Based on Diamond-Like Carbon Nanocomposite Film. *J. Electron. Mater.*, 48(12): 7874–7881. Doi:10.1007/s11664-019-07621-9
- Basman, N. 2020.** TiO₂ Katkılı Elmas-Benzeri Karbon Nanokompozit Filmin Elektrokimyasal Yöntemle Biriktirilmesi. *Karaelmas Fen ve Müh. Derg.*, 10: 94–99. Doi: 10.7212/zkufbd.v10i1.1373
- 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. *Scientific Reports.*, 6: 1–12. Doi:10.1038/srep32355
- Bootkul, D., Saenphinit, N., Supsermpol, B., Aramwit, C., Intarasiri, S. 2014.** Synthesis of Ti-doped DLC film on SS304 steels by Filtered Cathodic Vacuum Arc (FCVA) technique for tribological improvement. *Appl. Surf. Sci.*, 310: 293–299. Doi:10.1016/j.apsusc.2014.04.053
- Bouabibsa, I., Alhoussein, A., Lamri, S., Sanchette, F., Rtimi, S. 2020.** Biological responses at the interface of Ti-doped diamond-like carbon surfaces for indoor environment application. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 27(25): 31120–31129. Doi:10.1007/s11356-020-09376-x
- Caschera, D., Federici, F., Pandolfi, L., Kaciulis, S., Sebastiani, M., Bemporad, E., Padeletti, G. 2011.** Effect of composition on mechanical behaviour of diamond-like carbon coatings modified with titanium. *Thin Solid Films*, 519(10): 3061–3067. Doi:10.1016/j.tsf.2010.12.031
- Chen, S. Y., Ou, K. L., Huang, W. C., Chu, K. T., Ou, S. F. 2013.** Phase transformation of diamond-like carbon/silver composite films by sputtering deposition. *Ceram. Intern.*, 39(3): 2575–2580. Doi:10.1016/j.ceramint.2012.09.019
- 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(4): 1213–1220. Doi:10.1016/j.appt.2017.02.007
- Dai, W., Ke, P., Wang, A. 2013.** Influence of bias voltage on microstructure and properties of Al-containing diamond-like carbon films deposited by a hybrid ion beam system. *Surf. Coat. Technol.*, 229: 217–221. Doi:10.1016/j.surfcoat.2012.03.076
- Ennaceri, H., Boujnah, M., Taleb, A., Khaldoun, A., Sáez-Araoz, R., Ennaoui, A., El Kenz, A., Benyoussef, A. 2017.** Thickness effect on the optical properties of TiO₂-anatase thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis: Experimental and ab initio study. *Int. J. Hydrog. Energy*, 42(30): 19467–19480. Doi:10.1016/j.ijhydene.2017.06.015
- Erdemir, A., Donnet, C. 2006.** Tribology of diamond-like carbon films: Recent progress and future prospects. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 39(18): 311–327. Doi:10.1088/0022-3727/39/18/R01
- 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(7): 924–928. Doi:10.1016/j.jpccs.2013.02.001
- Isildak, O., Özbek, O. 2020.** Application of potentiometric sensors in real samples. *Crit. Rev. Anal. Chem.* 1-14. Doi: 10.1080/10408347.2019.1711013
- Khun, N. W., Liu, E., Zeng, X. T. 2009.** Corrosion behavior of nitrogen doped diamond-like carbon thin films in NaCl solutions. *Corros. Sci.*, 51(9): 2158–2164. Doi:10.1016/j.corsci.2009.05.050

- Lin, Y. T., Weng, C. H., Lin, Y. H., Shiesh, C. C., Chen, F. Y. 2013.** Effect of C content and calcination temperature on the photocatalytic activity of C-doped TiO₂ catalyst. *Sep. Purif. Technol.*, 116: 114–123. Doi:10.1016/j.seppur.2013.05.018
- Lopes, F. S., Oliveira, J. R., Milani, J., Oliveira, L. D., Machado, J. P. B., Trava-Airoldi, V. J., Lobo, A. O., Marciano, F. R. 2017.** Biomaterialized diamond-like carbon films with incorporated titanium dioxide nanoparticles improved bioactivity properties and reduced biofilm formation. *Mater. Sci. Eng. C*, 81(May): 373–379. Doi:10.1016/j.msec.2017.07.043
- 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. Doi:10.1016/j.catcom.2017.02.025
- Marciano, F. R., Lima-Oliveira, D. A., Da-Silva, N. S., Diniz, A. V., Corat, E. J., Trava-Airoldi, V. J. 2009.** Antibacterial activity of DLC films containing TiO₂ nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.*, 340(1): 87–92. Doi:10.1016/j.jcis.2009.08.024
- Nezar, S., Saoula, N., Sali, S., Faiz, M., Mekki, M., Laoufi, N. A., Tabet, N. 2017.** Properties of TiO₂ thin films deposited by rf reactive magnetron sputtering on biased substrates. *Appl. Surf. Sci.*, 395: 172–179. doi:10.1016/j.apsusc.2016.08.125
- 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. Environ.*, 91(1–2): 355–361. Doi:10.1016/j.apcatb.2009.06.001
- Robertson, J. 2002.** Diamond-like amorphous carbon.pdf. *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, 37: 129–281. Doi:10.1016/S0927-796X(02)00005-0
- Sullivan, J. A., Neville, E. M., Herron, R., Thampi, K. R., Macelroy, J. M. D. 2014.** Routes to visible light active C-doped TiO₂ photocatalysts using carbon atoms from the Ti precursors. *J. Photochem. Photobiol. A*, 289: 60–65. Doi:10.1016/j.jphotochem.2014.05.009
- Thorwarth, G., Hammerl, C., Kuhn, M., Assmann, W., Schey, B., Stritzker, B. 2005.** Investigation of DLC synthesized by plasma immersion ion implantation and deposition. *Surf. Coat. Technol.*, 193(1–3 SPEC. ISS.): 206–212. Doi:10.1016/j.surfcoat.2004.07.061
- Wachesk, C. C., Pires, C. A. F., Ramos, B. C., Trava-Airoldi, V. J., Lobo, A. O., Pacheco-Soares, C., Marciano, F. R., Da-Silva, N. S. 2013.** Cell viability and adhesion on diamond-like carbon films containing titanium dioxide nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.*, 266: 176–181. Doi:10.1016/j.apsusc.2012.11.124
- Wachesk, C. C., Trava-Airoldi, V. J., Da-Silva, N. S., Lobo, A. O., Marciano, F. R. 2016.** The Influence of Titanium Dioxide on Diamond-Like Carbon Biocompatibility for Dental Applications. *J. Nanomater.*, 2016: 8194516. Doi:10.1155/2016/8194516
- Warkhade, S. K., Gaikwad, G. S., Zodape, S. P., Pratap, U., Maldhure, A. V., Wankhade, A. V. 2017.** Low temperature synthesis of pure anatase carbon doped titanium dioxide: An efficient visible light active photocatalyst. *Mater. Sci. Semicond Process.*, 63: 18–24. Doi:10.1016/j.mssp.2017.01.011
- Xu, W., Zhou, K. S., 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. *Diam. Relat. Mater.*, 87(June): 177–185. Doi:10.1016/j.diamond.2018.06.012
- Y. Huang, W. Ho, S. Lee, L. Zahng, Y. Li, J. Y. 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(7): 3510–3516. Doi: 10.1021/la703333z
- Yan, X. B., Xu, T., Yang, S. R., Liu, H. W., Xue, Q. J. 2004.** Characterization of hydrogenated diamond-like carbon films electrochemically deposited on a silicon substrate. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 37(17): 2416–2424. Doi:10.1088/0022-3727/37/17/012
- Yu, Y., & Zhang, J. 2009.** Electrodeposition and characterization of Pd nanoparticles doped amorphous hydrogenated carbon films. *Solid State Sci.*, 11(11), 1929–1932. Doi:10.1016/j.solidstatesciences.2009.07.012