

## Formik Asit Kullanılarak Elektrokimyasal Yolla Sentezlenen Elmas Benzeri Karbon Filmlerinin Optik, Yüze ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi

Naim Aslan<sup>1\*</sup>, Necati Başman<sup>2</sup>, Orhan Uzun<sup>3</sup>

<sup>1\*</sup>Munzur Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, 62000, Tunceli

<sup>2</sup>Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği, 67100, Zonguldak

<sup>3</sup>Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, 67100, Zonguldak

\*Yazışmalardan sorumlu yazar: E-posta: aslan.naim@gmail.com

### Özet

Bu çalışmada elmas-benzeri karbon (EBK) filmleri, indiyum tin oksit (ITO, 180Ω; yarı-karalı durumda) kaplı cam üzerine elektrolit olarak formik asit (HCOOH) ve deiyonize su karışımı kullanılarak elektrokimyasal biriktirme tekniğiyle elde edildi. Raman spektroskopisi ile bu filmlerin elmas-benzeri karbon karakteri gösterdiği tespit edildi. Filmlerin geçirgenlik yüzdeleri ve soğurma katsayıları UV-GB spektrometre ile hesaplandı. Ayrıca EBK filmlerin yüze morfolojileri atomik kuvvet mikroskopu ile çalışıldı. Mekaniksel özellikleri (sertlik ve elastik modülü) bir nanoçentme aleti kullanılarak yük-yerdeğiştirme eğrisinden belirlendi. Bu özellikler üzerindeki işlem parametrelerinin etkisi optiksel, yüze morfolojisi ve mekanik özelliklere ilişkin sonuçlar ile karşılaştırılıp incelendi.

**Anahtar kelimeler:** Elmas-benzeri karbon filmler, mekanik özellikler, optik özellikler

## Investigation of Optical, Morphological and Mechanical Properties of Diamond-Like Carbon Films Synthesized by Electrodeposition Technique Using Formic Acid

### Abstract

In this study, diamond-like carbon (DLC) films were deposited onto indium tin oxide (ITO)-coated glass substrate electrochemically using formic acid and water as electrolyte. The transmittances and absorbances of films were investigated by UV-Vis spectrometry. Surfaces morphologies of the DLC films were also studied by an atomic force microscopy. The mechanical properties (hardness and elastic modulus) were determined from load-displacement curves using a nanoindentation instrument. The influence of process parameters on these properties were studied and correlated with results concerning optical, topography and mechanical properties.

**Keywords:** Diamond-like carbon films, mechanical properties, optical properties

### GİRİŞ

Elmas-benzeri karbon (EBK),  $sp^2$  ve  $sp^3$  bağları içeren yarı-karalı amorf karbon (a:C) ya da yapısında hidrojen barındıran amorf karbon (a-C:H) ince film malzemelere verilen isimdir (Basman, 2015). EBK malzemeler, aşınma ve sürtünmeye karşı yüksek direnç, yüksek sertlik ve kimyasal inertlik, kızılötesi geçirgenlik, geniş band aralığı (1-4 eV) ve yüksek termal iletkenlik gibi ilgi çekici özelliklerinden dolayı mikroelektronik, optik, mekanik, taşımacılık, biyomedikal kaplama alanları gibi farklı endüstriyel uygulamalar için önemli mühendislik malzemeleri haline gelmişlerdir (Cao ve ark.,

2000; Schroeder ve ark., 2000; Robertson, 2002; Gupta ve ark., 2004; Yan ve ark., 2004; Nery ve ark., 2010; Zhou ve ark., 2012; Chau ve ark., 2014; Basman ve ark., 2015). EBK yapıların özellikleri, kaplama mekanizması ile kontrol edilebilen  $sp^3$  bağlarının hacimsel oranı ile ilişkilendirilmiştir. Çünkü EBK'nın bağ yapısı onun özellikleri üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Bu nedenle, çeşitli kaplama/biriktirme yöntemleri ile depolanan bu yapıların kaplama yöntemine ve/veya parametrelerine bağlı olarak,  $sp^2/sp^3$  bağ oranı değişebilir (Libardi ve ark., 2004).

Research article/Araştırma makalesi

EBK filmler, düşük basınç altında radyo frekans (RF) magnetron saçırma yöntemi, kimyasal buhar biriktirme, fiziksel buhar biriktirme, ion-beam gibi farklı biriktirme metotları ile sentezlenir. Son zamanlarda, EBK filmler organik çözeltiler ile elektrokimyasal biriktirme tekniği tarafından hazırlandığı rapor edilmiştir (Namba, 1992; Suzuki ve ark., 1995; Kwiatek ve ark., 1997; Wang ve ark., 1997; Cao ve ark., 2000; Fu ve ark., 2000; Robertson, 2002; Roy ve ark., 2002; Gupta ve ark., 2004; Yan ve ark., 2004; Sreejith ve ark., 2005; Wan ve ark., 2010; Basman ve ark., 2015). Bu teknik diğerleri ile karşılaştırıldığında ciddi avantajlara sahiptir. Birincisi, biriktirme sıcaklığı çok düşüktür (yaklaşık oda sıcaklığına yakın). İkicisi ise, kullanılan aletler çok daha basit, düşük fiyatlı ve vakum ekipmanına ihtiyaç yok. Ancak bu teknik ile üretilen filmler biriktirme de önemli rol oynayan organik sıvılar ile sınırlıdır (Fleury, 1997; Zhitomirsky ve ark., 1997; Sreejith ve ark., 2005). Bu malzemelerin mekanik özellikleri kullanılabilirlik veya uygulanabilirlik açısından son derece önemlidir. Formik asit (Gupta ve ark., 2004) ve asetik asitten (Roy ve ark., 2002) elde edilen EBK filmlerinin sentezi yapılmış olup optik vs. özellikleri üzerinde çalışılmış olsa da mekanik özellikleri üzerine literatürde bir çalışma bulunmamaktadır. Dolayısıyla, formik asit kullanılarak elektrokimyasal yolla sentezlenen filmlerin optik ve morfolojik özellikleri yanı sıra mekanik özelliklerinin nanoçentme yöntemiyle araştırılarak biriktirme potansiyelinin mekanik özellikleri üzerinde etkisi araştırılmıştır.

## MATERYAL VE METOD

### Elektrokimyasal Biriktirme

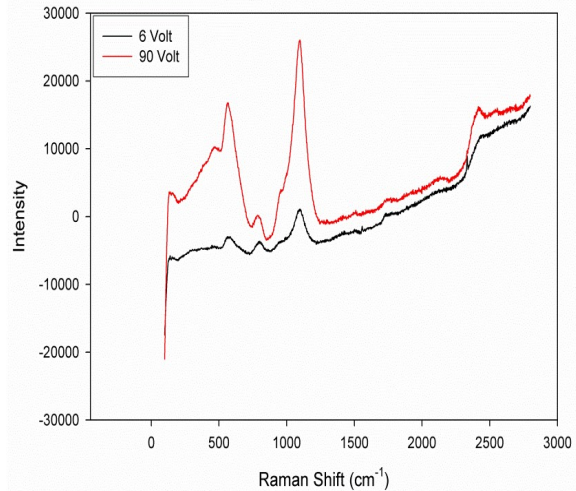
EBK filmler, ITO kaplı cam üzerine elektrolit olarak formik asit (HCOOH) ve deiyonize su karışımı kullanılarak elektrokimyasal biriktirme tekniğiyle elde edildi. Sudaki formik asit derişimi % 10 olarak ayarlandı. Biriktirme oda sıcaklığında iki farklı potansiyelde gerçekleştirildi (6.4 V, 90 V). Grafit plaka anot, ITO kaplı cam ise katot olarak kullanıldı ve anot ile katot yüzeyleri arasındaki mesafe yaklaşık 0.7 cm olarak ayarlandı. Her bir numunenin birikmesi için 9 saat beklendi. Filmlerin yüzey topografisi atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile ve optik geçirgenlik spektrumları ise Perkin Elmer Marka UV-GB

spektrometresiyle kaydedildi. Optiksel özelliklerinden yola çıkılarak film kalınlıkları ve enerji band aralıkları sırasıyla Eşitlik (1) ve (2) aracılığıyla tayin edildi. Filmlerin mekanik karakterizasyonu 120° açılı üç yüzlü piramidal elmas Berkovich uçlu NH-2 nanoçentme cihazı (CETR) kullanılarak gerçekleştirildi.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

### Raman spektroskopisi

Raman spektroskopisi, dönüşüm simetrisindeki değişimlere duyarlılığından dolayı detaydaki karbonun durumunu araştırmak için çok yaygın bir şekilde kullanılan tekniklerden bir tanesidir. Amorf karbon malzemeler Raman spektrumunda 1200-1700  $\text{cm}^{-1}$  aralığında geniş iki pik sergiler. Bunlar, D bandı için 1200-1450  $\text{cm}^{-1}$  ve G bandı için 1500-1700  $\text{cm}^{-1}$  aralığında bulunan geniş iki piktir. Ancak sentezlenen EBK filmlerin Raman spektrumu Şekil 1'de görüldüğü gibi 570-1100  $\text{cm}^{-1}$  aralığında üç pik vermiştir. Bu durumu Ferrari ve ark. (2001) ile Yan ve ark. (2004), şöyle açıklamışlardır; 570  $\text{cm}^{-1}$  deki ilk pik, nano veya mikro kristalin grafit-benzeri yapıya, 800  $\text{cm}^{-1}$  olan ikinci pikin nano kristalin elmas özelliğine ve 1100  $\text{cm}^{-1}$  civarında görülen üçüncü pik ise amorf karbon yapısına atfedilebilir.



Şekil 1. Elmas-benzeri karbon filmlere (6.4 V ve 90 V) ait Raman spektrumu

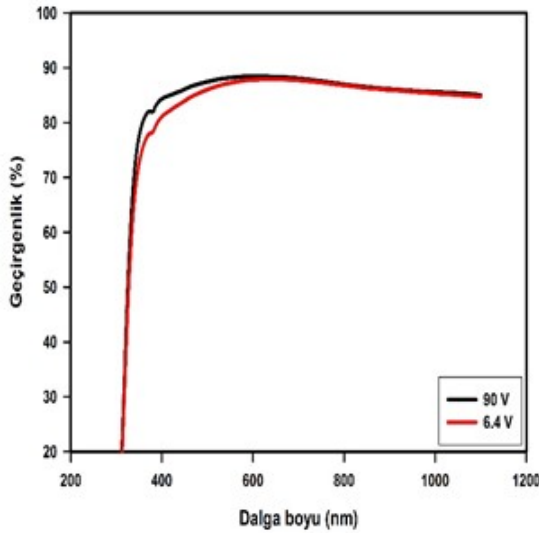
### Optik Analiz

6.4 V ve 90 V potansiyelde biriktirilen filmlerin kalınlıkları;

Research article/Araştırma makalesi

$$x = \frac{\lambda(1)\lambda(2)}{2(n_f(1)\lambda(2) - n_f(2)\lambda(1))} \quad (1)$$

Eşitlik 1'den hesaplandı. Bu eşitlikte  $n_f$  filmin kırılma idisi,  $\lambda(1)$  ve  $\lambda(2)$  ise her bir filmin geçirgenlik-dalgaboyu grafiğindeki ardışık iki tepe veya çukur arası dalga boylarıdır (Manifacier ve ark.,1976; Swanopel, 1983). Film kalınlıkları 6.4 ve 90 V'ta biriktirilen filmler için sırasıyla 190 nm ve 236 nm olarak hesaplandı. Bu ise karbon filminin birikme hızının artan potansiyel ile arttığını göstermektedir. Şekil 2'de görüldüğü gibi dalga boyuna bağlı olarak optik geçirgenlik ölçümlerinden elde edilen filmlerin görünür bölgede % 85 ile % 90 arasında geçirgen oldukları saptanmıştır.



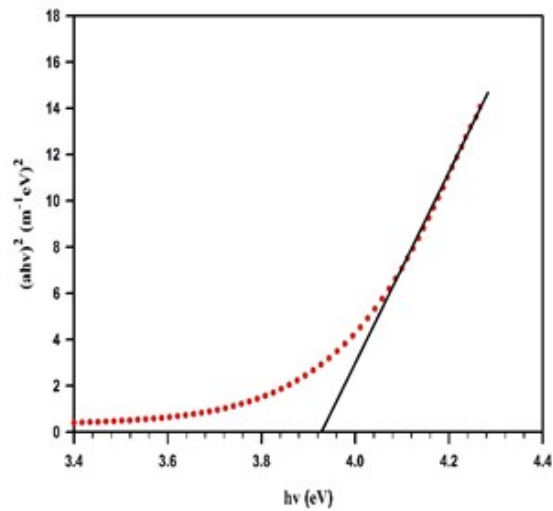
Şekil 2. EBK filmlerin Geçirgenlik–Dalga boyu (nm) değişim grafiği

6.4 V ve 90 V potansiyelde biriktirilen EBK filmlerin yasak bant enerji ( $E_g$ ) aralıkları aşağıda verilen Eşitlik (2) yardımıyla hesaplandı. Doğrudan ( $m = \frac{1}{2}$ ) bant aralıklı EBK filminde soğurma katsayısı için;

$$\alpha(h\nu) = A^*(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2)$$

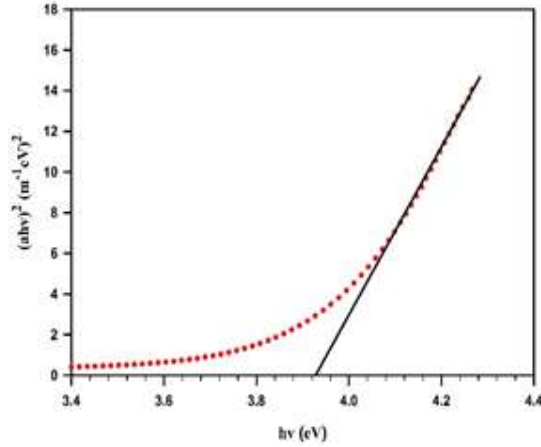
ifadesi kullanılır. Burada  $A$  soğurma,  $E = h\nu$  foton enerjisi,  $E_g$ , yasak enerji aralığıdır (Manifacier ve ark., 1976; Bhattacharya ve ark., 1992; Gupta ve ark., 2004; Pankove, 2010).

Buradan soğurma katsayısının ( $\alpha$ ) enerjiyle çarpımının karesinin enerjiye karşı çizilen  $(\alpha E)^2$ - $E$  grafiğinin teğetinin enerji eksenini kestiği nokta  $E_g$  yasak enerji aralığını verir. Ürettiğimiz 6.4 V ve 90 V EBK filmleri  $E_g$  yasak bant enerji aralıkları Şekil 3 ve 4'te gösterildiği gibi sırasıyla 3.93 eV ve 4.02 eV olarak hesaplanmıştır. Gupta ve ark. (2004), formik asit kullanarak  $\text{SnO}_2$  üzerine elektrokimyasal yöntemle EBK filmleri sentezlemiş ve enerji bant aralıklarını 2-2.5 eV aralığında bulmuşlardır. Bazı araştırmacılar tarafından plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (PDKBB) tekniği ile elde edilen filmlerin enerji bant aralıklarıyla karşılaştırıldığında sentezledikleri filmlerin bant aralıkları daha yüksek olduğunu ve bunun sebebinin EBK filmlerin yüzeyinde oluşan kümelenmelerin/yığınların enerji bant aralığı, onları oluşturan atom sayısına ve şekline bağlı olduğunu dile getirmişler. Yani, bir küme/yığının boyut ve şekil dağılımı enerji bant aralığını belirler ve  $(\alpha E)^2$ - $E$  grafiğinde elde edilen eğrinin ortalama bir enerji bandını verebileceğine atfetmişlerdir. Ayrıca Gupta ve ark. (2004), biriktirme tekniğine bağlı olarak, üretilen EBK filmlerin optiksel bant aralıklarının 0.5-4 eV aralığında değişkenlik gösterebileceğini ve bunun sebebinin elde edilen amorf karbon matrisinin içerdiği hidrojen oranına bağlı olarak bant aralıklarının artabileceğini rapor etmişlerdir. Nitekim elde ettiğimiz EBK filmlerin enerji bant aralıklarının yüksek çıkması yukarıda belirtilen sebeplere atfedilebilir.



Research article/Araştırma makalesi

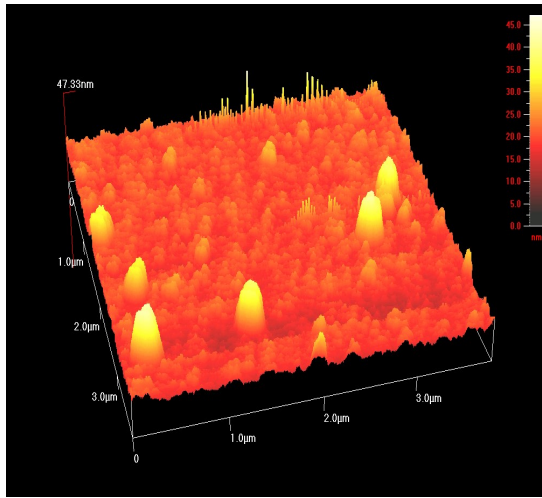
Şekil 3. 6.4 V EBK filminin  $E_g$  aralığı



Şekil 4. 90 V EBK filminin  $E_g$  aralığı

### Yüzey Morfolojileri

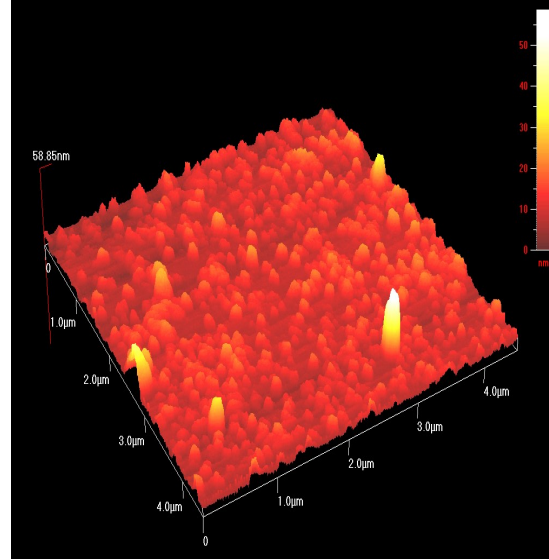
6.4 V ve 90 V potansiyelerde üretilen filmlerin atomik kuvvet mikroskobu (AFM) görüntüleri sırasıyla Şekil 5 ve 6'da gösterilmiştir. Şekiller incelendiğinde EBK filmlerin yüzey morfolojilerinin üretim potansiyelinden etkilendiği, tane büyüklüklerinin artan potansiyelle azaldığı gözlenmektedir.



Şekil 5. 6.4 V EBK filminin AFM görüntüsü

Düşük potansiyelerde taneler küçük parçacıkların birikiminden oluştuğu, daha yüksek potansiyelerde ise tanelerin daha küçük taneciklere ayrıldığı söylenebilir. Ayrıca yükseklik dağılım istatistiğinden tane yüksekliğinin azaldığı gözlenmiştir. 6.4 V ve 90 V potansiyelerde biriktirilen film yüzeylerinin

ortalama yüksekliği sırasıyla 19.1 nm ve 10.11 nm'dir.



Şekil 6. 90 V EBK filminin AFM görüntüsü

### Mekanik Analiz

Nanoçentme tekniği, ince filmlerin ve çok küçük ölçeklerdeki malzemelerin bile mekanik davranışlarının incelenmesinde standart bir yöntem haline gelmiştir. Teknik çok yüksek çözünürlüklü cihazlarla çentimin malzemenin içine batması ve sonrasında geri çekilmesi esnasında çentimin yük ve yer değiştirme değerlerinin sürekli olarak kaydedilmesi esasına dayanır. Elastik modülü ( $E_r$ ) ve sertlik ( $H$ ) olarak adlandırılan bu iki mekanik özellik yük-yer değiştirme eğrilerinden elde edilebilir. Literatürde yük-yer değiştirme eğrilerinden bu hesaplamaları ortaya çıkarmak için farklı metotlar geliştirilmiştir. Bunlardan en yaygın olarak kullanılanı, elastik kontak prosedürüne dayalı olan Oliver-Parr (O-P) metodudur (Oliver ve Pharr, 1992). Bu metotta, boşaltmanın başlangıcındaki kontak katılığı ( $S$ ) ve kontak alanı ( $A_c$ ) ölçülür. Daha sonra indirgenmiş elastik modülü ( $E_r$ ), bu kontak mekanizmalar ilişkisinden yararlanılarak Eşitlik 3'teki gibi hesaplanır.

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi} S}{2 A_c} \quad (3)$$

Research article/Araştırma makalesi

Başka bir deyişle, çentme sertliği ( $H$ ) uygulanan maksimum yükün ( $P_{max}$ ) kontak alanına ( $A_c$ ) oranı olarak tanımlanır.

$$H = \frac{P_{max}}{A_c} = \frac{P_{max}}{24.5h_c^2} \quad (4)$$

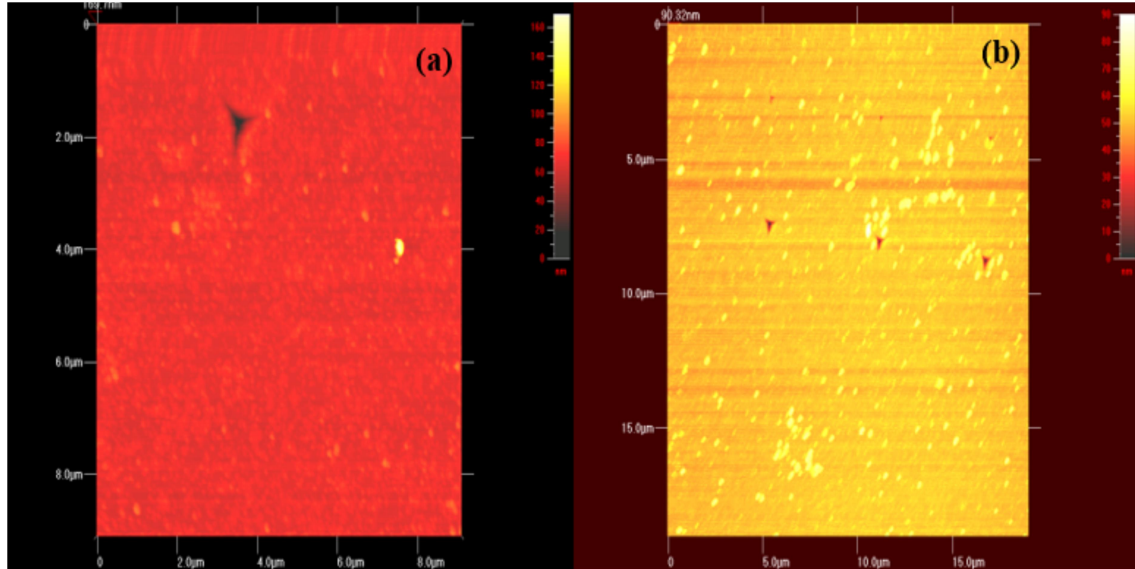
Burada  $A_c$ , kontak derinliğinin ( $h_c$ ) bir geometrik fonksiyonudur ve kontak alanı olarak tanımlanır

Filmlerin yük-yer değiştirme eğrileri 0.5 mN, 1 mN ve 3 mN maksimum yük seviyelerinde kaydedildi. Sertlik ve elastiklik modülü değerleri yük-yer değiştirme eğrilerinin Oliver-Pharr metoduyla analizinden elde edildi. Elde edilen verilerin güvenilirliğini arttırmak için, ölçümler malzemelerin üç farklı bölgesinden alındı ve her bir yük için en az 6 farklı deney gerçekleştirildi. EBK filme atılan çentik izlerinin farklı büyüklüklerdeki gösterimi Şekil 7 (a) ve (b)'de verilmiştir.

Yük-yer değiştirme eğrilerinden hesaplanan indirgenmiş elastiklik modülü ( $E_r$ ) ve sertlik ( $H$ ) değerlerinin uygulanan yüke göre değişimi Şekil 8 ve 9'da gösterilmektedir.  $E_r$  değerlerinin 80-120 GPa ve  $H$  değerlerinin ise 10-25 GPa aralıklarında değiştiği gözlenmektedir.

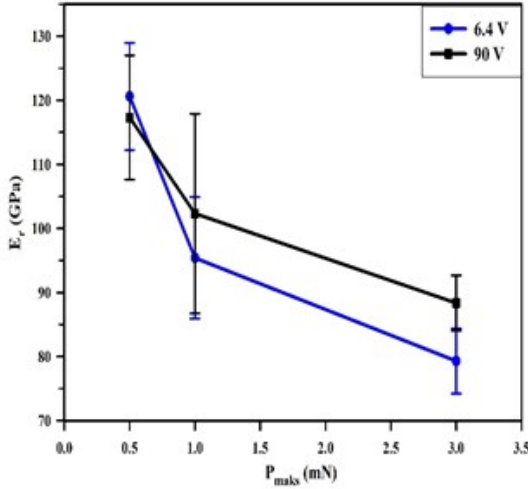
Şekillerden görülebileceği gibi elastiklik modülü ( $E_r$ ) ve sertlik ( $H$ ) değerleri artan yükle azalmaktadır. Bu durum literatürde çentik boyutu etkisi olarak adlandırılır (Uzun ve ark., 2011). Pek çok seramik, polimerik ve metalik malzemelerde gözlenen bu davranışın uç körlüğü, oksit tabaka ve yüzey pürüzlülüğü gibi sebepleri olabilmektedir (Bartali ve ark., 2010). Ancak çalışmamızda bu davranışın asıl sebebinin altlık etkisi olduğu düşünülmektedir. Çünkü daha yüksek yüklerde, girme derinliği artmakta ve buda elde edilen değerlerin altlığın (alttaş) değerine yaklaşmasına neden olmaktadır.

90 V potansiyelde üretilen filmin kalınlığı en fazla olduğundan yüksek yüklerde altlık etkisinin daha az hissedilmesi beklenir. Şekil 9'da görüldüğü gibi en yüksek yük değerinde bu malzemenin  $E_r$  değeri en yüksektir. Bu sonuç, iddiamızı kanıtlayan bir durumdur. Üretilen EBK filmler için elde edilen sertlik ve elastik modülü değerleri, artan biriktirme potansiyeli ile bu değerlerde bir azalma olduğunu ortaya koymuştur. Yani formik asitten üretilen EBK filmlerde biriktirme potansiyeli arttıkça mekanik özelliklerde bir düşüş söz konusudur.

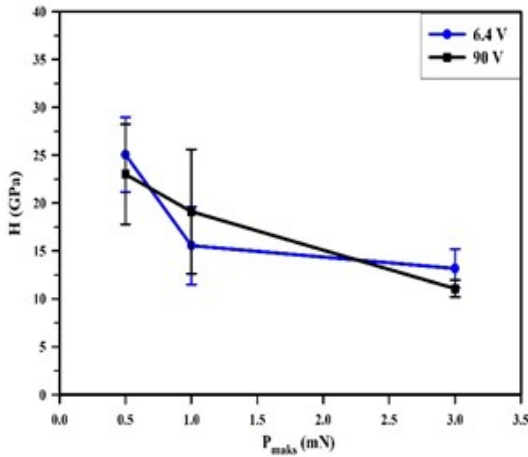


Şekil 7 (a) ve (b). EBK filme atılan çentik izlerinin farklı büyüklüklerdeki gösterimi

Research article/Araştırma makalesi



Şekil 8. Yük-yer değiştirme eğrilerinden belirlenen elastik modülü değerlerinin yüke göre değişim grafiği



Şekil 9. Yük-yer değiştirme eğrilerinden belirlenen sertlik değerlerinin uygulanan yüke göre değişim grafiği

## SONUÇLAR

Formik asit kullanılarak elde edilen EBK filmlerinin optik, morfolojik ve mekanik özellikleri araştırıldı ve bu araştırmalar sonucunda;

Birikirme potansiyeli arttıkça EBK filmlerin geçirgenlikleri ve yüzey morfolojisini oluşturan tanelerin boyutu ve yüksekliği azalırken, enerji band aralıkları ve kalınlıkları artmıştır. Ayrıca Raman spektroskopisi ile bu filmlerin EBK karakteri gösterdiği tespit edildi. Yapılan literatür taraması sonucu bu çalışmanın optiksel ve morfolojik özellikleri üzerinde

yayınlar olmasına rağmen, mekaniksel özellikleri üzerinde çalışmalara rastlanmadı. Dolayısıyla, formik asit kullanılarak üretilen EBK filmlerin mekaniksel özellikleri üzerinde yapılan çalışmada elde edilen sertlik ( $H$ ) ve elastiklik modülü ( $E_r$ ) değerleri, artan biriktirme potansiyeli ile bu değerlerde bir azalma olduğu gözlemlenmiştir.

## KAYNAKLAR

- Bartali, R., Micheli, V., Gottardi, G., Vaccari, A., Laidani N.**, 2010. Nanoindentation: Unload-to-load work ratio analysis in amorphous carbon films for mechanical properties. *Surface & Coatings Technology*, 204:2073-2076.
- Basnan, N., Aslan, N., Uzun, O., Cankaya, G., Kolemen, U.**, 2015. Electrical characterization of metal/diamond-like carbon/inorganic semiconductor MIS Schottky barrier diodes. *Microelectronic Engineering*, 140:18-22.
- Bhattacharya, D., Chaudhuri, S., Pal, A.K.**, 1992. Bandgap and optical transitions in thin films from reflectance measurements. *Vacuum*, 43: 313-316.
- Cao, C., Zhu, H., Wang, H.**, 2000. Electrodeposition diamond-like carbon films from organic liquids. *Thin Solid Films*, 368:203-207.
- Chau, A.S., Fedosenko, T.N., Rogachev, A.V., Čaplovič, L.**, 2014. Surface, microstructure and optical properties of copper-doped diamond-like carbon coating deposited in pulsed cathodic arc plasma. *Diamond and Related Materials*, 42:64-70.
- Ferrari, A.C., Robertson, J.**, 2001. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon. *Physical Review B.*, 64: 075414;1-13.
- Fleury, V.**, 1997. Branched fractal patterns in non-equilibrium electrochemical deposition from oscillatory nucleation and growth. *Nature*. 1997, 390:145-148.
- Franco, A.R., Pintaúde G., Sinatora, A., Pinedo, C. E., Tschiptschin, A.P.**, 2004. The use of a Vickers indenter in depth sensing indentation for measuring elastic modulus and vickers hardness. *Materials Research*, 7(3):483-491.
- Fu, Q., Jiu, J., Cao, C., Wang, H., Zhu, H.**, 2000. Electrodeposition of carbon films from various organic liquids. *Surface and Coating Technology*, 124:196-200.
- Gupta, S., Chowdhury, M.P., Pal, A.K.**, 2004. Synthesis of DLC films by electrodeposition technique using formic acid as electrolyte. *Diamond & Related Materials*, 13:1680-1689.
- Kwiatk, S.E., Desai, V., Moran, P.J., Natishan, P.M.**, 1997. Characteriza-Robertson J,

Research article/Araştırma makalesi

- Samlenski R, Brenn R. Tetrahedral amorphous. *Journal of Materials Science*, 32:3123-3128.
- Libardi, J., Grigorov, K., Massi, M., Otani, C., Ravagnani, S.P., Maciel, H.S., Guerino, M., Ocampo, J.M.J.**, 2004. Comparative studies of the feed gas composition effects on the characteristics of DLC films deposited by magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 459: 282-285.
- Manificier, J.C., Gasiot, J., Fillard, J.P.**, 1976. A simple method for the determination of the optical constants n, k and the thickness of a weakly absorbing thin film. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 9:1002-1004.
- Namba, Y.**, 1992. Attempt to grow diamond phase carbon films from an organic solution. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 10:3368-3370.
- Nery, R.P.O.S., Bonelli, R.S., Camargo Jr, S.S.**, 2010. Evaluation of corrosion resistance of diamond-like carbon films deposited onto AISI 4340 steel. *Journal of Materials Science*, 45:5472-5477.
- Oliver, W.C., Pharr, G.M.**, 1992. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*, 7:1564-1583.
- Pankove, J.I.**, 2010. Optical process in semiconductors (Dover Books on Physics), 2nd (second) Edition, *Dover Publications Inc.*, New York, p422.
- Robertson, J.**, 2002. Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science and Engineering: R*, 37:129-281.
- Roy, R.K., Deb, B., Bhattacharjee, B., Pal, A.K.**, 2002. Synthesis of diamond-like carbon film by novel electrodeposition route. *Thin Solid Films*, 422:92-97.
- Schroeder, A., Francz, G., Bruinink, A., Hauert, R., Mayer, J., Wintermantel, E.**, 2000. Titanium containing amorphous hydrogenated carbon films (a-C:H/Ti): surface analysis and evaluation of cellular reactions using bone marrow cell cultures in vitro. *Biomaterials*, 21:449-456.
- Sreejith, K., Nuwad, J., Pillai, C.G.S.**, 2005. Low voltage electrodeposition of diamond like carbon (DLC). *Applied Surface Science*, 252:296-302.
- Suzuki, T., Manita, Y, Yamzaki, T., Wada, S., Noma, T.**, 1995. Deposition of carbon films by electrolysis of a water-ethylene glycol solution. *Journal of Materials Science*, 30:2067-2069.
- Swanopel, R.**, 1983. Determination of the Thickness and Optical Constants of Amorphous Silicon. *Journal of Physics E: Scientific Instrument*, 16:1214-1222.
- Uzun, O., Başman, N., Alkan, C., Kölemen, U. and Yılmaz, F.**, 2011. Investigation of mechanical and creep properties of polypyrrole by depth-sensing indentation. *Polymer Bulletin*, 66:649-660.
- Wan, S., Wang, L., Xue, Q.**, 2010. Electrochemical deposition of sulfur doped DLC nanocomposite film at atmospheric pressure. *Electrochemistry Communications*, 12:61-65.
- Wang, H., Sheng, M.R., Ning, Z.Y., Ye, C., Dan, H.Y., Cao, C.B., Zhu, H.S.**, 1997. Deposition of unhydrogenated diamond-like amorphous carbon films by electrolysis of organic solutions. *Thin Solid Films*, 293:87-90.
- Yan, X.B., Xu, T., Chen, G., Liu, H.W., Yang, S.R.**, 2004. Effect of deposition voltage on the microstructure of electrochemically deposited hydrogenated amorphous carbon films. *Carbon*, 42:3103-3108.
- Zhitomirsky, I., Gal-or, L., Kohn, A., Spang, M.D.**, 1997. Electrolytic PZT films. *Journal of Materials Science*, 32:803-807.
- Zhou, B., Rogachev, A.V., Liu, Zh., Jiang, X., Shen, R., Rudenkov, A.S.**, 2012. Structure and mechanical properties of diamond-like carbon films with copper functional layer by cathode arc evaporation. *Surface and Coatings Technology*, 208:101-108.