

ne w niewielkiej liczbie w ciele biorcy, wykorzystają bezwarunkowo sytuację gdy tylko znajdą przyjazną sobie powierzchnię. Gdy już skolonizują tę powierzchnię i wytworzą biofilm, walka z nimi będzie praktycznie niemożliwa. Implant taki nadaje się tylko do wymiany. Badane przez nas materiały - to jest stal medyczna, stop tytanu (Ti6Al4V), oraz stal medyczna pokryta warstwą NCD, wykazały różnorodną podatność na kolonizację komórkami *E.coli*. Jak łatwo zauważyć na RYS. 3. Najbardziej podatna na kolonizację bakteryjną był stal medyczna. Znacznie mniej podatny był stop tytanu. Najwyższą oporność na zasiedlanie komórkami bakteryjnymi wykazywała powierzchnia NCD.

Reasumując nasze badania, wysoka trombozgodność warstwy NCD, poparta dodatkowo opornością na kolonizację mikroorganizmami i właściwościami antyoksydacyjnymi, dobrze rokuje w zastosowaniach tego materiału w kontakcie z krwią.

Podziękowania

Praca częściowo finansowana przez KBN w ramach grantów: 7 T08D 036 21 i PBZ KBN 082/T08/13.

WŁAŚCIWOŚCI WARSTW NCD JAKO POKRYĆ WŁÓKIEN ŚWIATŁOWODOWYCH W ZALEŻNOŚCI OD PARAMETRÓW PROCESU RF PCVD

M. ŚMIETANA*, J. SZMIDT*, M. DUDEK**, P. NIEDZIELSKI**

*INSTYTUT MIKROELEKTRONIKI I OPTOELEKTRONIKI,
POLITECHNIKA WARSZAWSKA,
KOSZYKOWA 75, 00-665 WARSZAWA

**INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ,
POLITECHNIKA ŁÓDZKA,
STEFANOWSKIEGO 1/15, 90-924 ŁÓDŹ

Streszczenie

Komunikat przedstawia właściwości pokryć diamentopodobnych otrzymanych w metodzie RF PCVD (Radio Frequency Plasma Chemical Vapour Deposition) na kwarcowych rdzeniach światłowodów typu PCS (Polymer Clad Silica), które mogą być wykorzystane jako głowice czujników. Poruszono problem technologicznego osadzania warstw DLC i NCD na podłożach dielektrycznych oraz opracowano sposób umieszczania próbek w reaktorze i takiego przeprowadzenia procesu, aby otrzymać oczekiwany efekt. Zaprezentowano wpływ parametrów procesu osadzania na transmisję światłowodów. Otrzymane pokrycia można scharakteryzować jako trwałe i cechujące się dobrą adhezją. Wykonano zdjęcia pokryć za pomocą Skaningowego Mikroskopu Elektronowego (SEM) oraz Mikroskopu Sił Atomowych (AFM). Eksperyment

Acknowledgements

This work was partially supported by the KBN grant No. 7 T08D 036 21 and PBZ KBN 082/T08/13.

Piśmiennictwo

References

- [1] Mitura S., Mitura A., Niedzielski P., Couvrat P., Nanocrystalline Diamond Coatings. *J Chaos, Solitons and Fractals*, 1999; 10: 2165-2177.
- [2] Mitura S., Niedzielski P., Jachowicz D., Langer M., Marciniak J., Stanishevsky A., Tochitsky E., Louda P., Couvrat P., Denis M., Lourdin P., Influence of carbon origin on the properties important for biomedical application. *Diamond and Related Materials* 1996; 5: 1185-1188.
- [3] Walkowiak B., Kochmanska V., Jakubowski W., Okroj W., Krolczak V. Interaction of body fluids with carbon surfaces. *J Wide Bandgap Materials* 2002; 9:231-242.
- [4] Bakowicz K., Mitura S., Biokompatibility of NCD. *Wide Bandgap Materials* 9, 2002; 9: 261-272.

PROPERTIES OF DIAMOND-LIKE CLADDING FOR OPTICAL FIBRES DEPENDING ON RF PCVD PROCESS PARAMETERS

M. ŚMIETANA*, J. SZMIDT*, M. DUDEK**, P. NIEDZIELSKI**

*INSTITUTE OF MICROELECTRONICS AND OPTOELECTRONICS,
WARSAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
KOSZYKOWA 75, 00-665 WARSAW (POLAND)

**INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING,
TECHNICAL UNIVERSITY OF LODZ,
STEFANOWSKIEGO 1/15, 90-924 ŁÓDŹ (POLAND)

Abstract

The manuscript presents properties of diamond-like carbon cladding deposited with the Radio Frequency Plasma Chemical Vapour Deposition (RF PCVD) method onto Polymer Clad Silica (PCS) optical fibre, which can be used as a sensing head. A technological subject of depositing diamond-like carbon (DLC) and nanocrystalline diamond (NCD) layers onto dielectric substrates is also raised. An original way of placing samples in a plasma reactor and process taken in order to get a desirable effect were worked out. An influence of deposition process parameters on fibre's transmission is presented. The coats can be characterized by good adhesion and stability. Scanning Electron Microscopy (SEM) and Atomic Force Microscopy (AFM) images of the deposited layer were made. The experiments prove very

dowodzi bardzo wysokiej czułości otrzymanego układu na zmiany wilgotności otoczenia, w tym także w otoczeniu płynów organicznych "in vitro". Czułość ta zależy od długości pokrycia rdzenia warstwą DLC lub NCD oraz od parametrów procesu jej osadzenia. Ze względu na biokompatybilność pokryw NCD układ może znaleźć zastosowania "in vivo".

Słowa kluczowe: Biomedyczne zastosowania DLC i NCD, charakteryzacja warstw DLC i NCD, czujniki światłowodowe, biopokrycia NCD

Wstęp

Warstwy diamentopodobne DLC (Diamond-Like Carbon), a także czystsze fazowo NCD (Nanocrystalline Diamond), mogą znaleźć szerokie zastosowanie jako zabezpieczenie, pasywacja i pokrycia antyodbiciowe dla wielu materiałów [1-6]. Wspaniała właściwość kompatybilności biochemicznej i inertiwości chemicznej (głównie NCD) tychże warstw daje możliwość ich wykorzystania jako materiał pokryciowy implantów medycznych, a także pokryw elementów sztucznych zastawek serca [7-10]. Niniejszy komunikat przedstawia nowatorskie zastosowanie warstw DLC, jako materiał pokryciowy na rdzenie włókien światłowodowych typu PCS (Polymer Clad Silica), które znalazły szerokie zastosowanie w sensoryce światłowodowej [14-16]. Prezentowane pokrycia uzyskano w metodzie RF PCVD (Radio Frequency Plasma Chemical Vapour Deposition) [11-13]. Wykonano pomiary transmisji układu i porównano do transmisji tegoż układu po zanurzeniu w cieczy odcinka rdzenia pokrytego warstwą NCD. W zależności od parametrów procesu RF PCVD uzyskano różne wartości transmisji przedstawionego układu.

Eksperyment

Przygotowanie włókna światłowodowego

Przedstawione rozwiązanie wykorzystuje popularne narzędzie refraktometryczne, jakim jest włókno światłowodowe, którego płaszcz na pewnym odcinku usunięto [15-16]. Zastosowano światłowód typu PCS składający się z kwarcowego rdzenia (o 400 μm) pokrytego płaszczem silikonowym oraz zewnętrznym polimerowym pokryciem. Płaszcz i pokrycie usunięto mechanicznie umożliwiając osadzenie warstwy NCD wprost na kwarcowy rdzeń. Przygotowano dwa rodzaje światłowodów różniące się długością odcinka odsłonięcia rdzenia: seria o stałej długości odsłonięcia 25 mm i seria o różnej długości odsłonięcia z zakresu 5 do 45 mm ze skokiem co 5 mm. Wszystkie światłowody poddano czyszczeniu wstępnemu w kąpeli acetonowej poprzedzającej proces osadzania.

Czyszczenie plazmowe i osadzanie pokrycia NCD

Warstwy uzyskano w wyniku rozkładu metanu w plazmie RF przy ciśnieniu w reaktorze na poziomie 25 Pa. Ustawiono cztery wartości potencjału autopolaryzacji elektrody RF z zakresu -180 V do -360 V ze skokiem -60 V. Czas nanoszenia wynosił od 3 do 11 minut. Światłowody umieszczano w uchwytach typu "U" zachowując ich dystans 10 mm lub 25 mm od elektrody RF. Jednocześnie w każdym procesie na elektrodzie RF znajdowała się płytka krzemowa. Procesy nanoszenia poprzedzało 3-minutowe czyszczenie plazmowe przy napięciu autopolaryzacji wynoszącym -420 V.

Pomiary transmisji układu

Każde włókno światłowodowe było instalowane w stanowisku pomiarowym zapewniającym stałe położenie włók-

high sensitivity to humidity. Such a sensor head can also find applications in an "in vitro" organic liquids environment. The sensitivity depends on a length of the uncoated section and deposition process parameters. Considering a biocompatibility of the NCD, presented tool can find "in vivo" applications.

Key words: DLC and NCD biomedical application, DLC and NCD layer characterization, optical fibre sensor, NCD biocoating

Introduction

Diamond-like carbon (DLC) layers and their phase purer variety - nanocrystalline diamond (NCD), can find their applications as protecting, passivating and antireflecting coats for many surfaces [1-6]. Excellent chemical inertness and biocompatibility of a diamond-like film (mainly NCD) make it a promising material for medical implants, cardiovascular surgery and for coating certain components of artificial heart valves [7-10]. This paper presents the NCD layers as a cladding material for partly uncoated Polymer Clad Silica (PCS) optical fibre (OF), commonly used for optoelectronic sensors [14-16]. The coats were successfully obtained using the Radio Frequency Plasma Chemical Vapour Deposition (RF PCVD) method [11-13]. Measurements of this system's transmission were taken and compared with the transmission of the same system drowned in pure water. Depending on RF PCVD process parameters, different values of optical fibre transmission can be observed.

Experimental details

Optical fibre preparation

The presented experiment takes an advantage of a very popular refractometric tool based on partly uncoated optical fibre [15-16]. The PCS optical fibre consists of the SiO₂ core (o 400 μm) covered with silicone cladding and an exterior protecting polymer coat. Both layers were mechanically removed, allowing the NCD cladding deposition directly onto SiO₂ core. Two types of fibre's uncoated section length were prepared: a 25mm long series and a series of different section length ranging from 5 to 45mm with 5mm intervals. All fibres were cleaned and prepared to plasma precleaning by an acetone bath.

Plasma precleaning and NCD cladding deposition

The film was deposited by the RF decomposition of methane (RF PCVD) under 25 Pa pressure in a reactor chamber. Four voltage values of the self-bias RF powered electrode were set: -180 V to -360 V with -60 V step. The deposition time was set from 3 to 11 minutes. The optical fibres were placed in special "U-type" holders with keeping a 10 mm and 25 mm distance from the RF powered negatively self-biased electrode. Simultaneously, a piece of silicon substrate was placed on the electrode next to the mentioned holder each time. A 3-minute long plasma etching with self-bias voltage equals to -420 V preceded every deposition.

Measurement set-up

Each OF was placed in a special holder ensuring system's balance during measurements [16]. The middle section of the OF was covered by a container allowing to fill it with some liquid (H₂O, refractive index n = 1.32). One end of the OF was supplied by a laser diode (λ = 670 nm), and the other tip connected to a detector system. Two values of transmission were measured: dry OF transmission and transmission of OF drowned in the liquid.

na w trakcie pomiarów. Środkowa część światłowodu była umieszczana w pojemniku umożliwiającym jego zapelnienie cieczą (H_2O , współczynnik załamania $n = 1,32$). Jeden z końców włókna zasiloni diodą laserową ($\lambda = 670$ nm), zaś drugi doprowadzono do układu detekcyjnego. Zmierzono następujące wartości: transmisję układu przed zanurzeniem oraz transmisję układu po zanurzeniu w cieczy części pokrytej warstwą NCD.

Badania pokrycia NCD na rdzeniu światłowodu oraz warstwy NCD na podłożu Si

Wykonano następujące analizy uzyskanych warstw: obrazy skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) za pomocą urządzenia Jeol JSM 5200, obrazy mikroskopu sił atomowych (AFM) na NTMDT Solvr P47 oraz badania elipsometryczne z użyciem Gaertner L116 ($\lambda = 623,8$ nm). Wszystkich badań dokonano na warstwach pokrywających podłoża krzemowe towarzyszące światłowodom podczas każdego z procesów osadzania. Badania SEM pokryć DLC na rdzeniu światłowodu umożliwiło ich pokrycie cienką warstwą złota.

Wyniki

Uzyskane w metodzie RF PCVD warstwy NCD na podłożu SiO_2 mogą charakteryzować się dobrą adhezją i stabilnością. Główną ich fazą jest faza diamentowa o strukturze nanokrystalitów [8, 17, 18]. Występujące zanieczyszczenia innymi fazami (amorficzny i tetraedyczny węgiel, grafit) powodują, że warstwy te mogą być oznaczane również jako DLC. Jednak ze względu na dominującą fazę NCD, tak będą one dalej nazywane (oznaczane). Rdzeń kwarcowy uległ znacznemu wzmocnieniu po osadzeniu warstwy. Grubości wykonanych warstw zawierają się w przedziale $150\div 300$ nm i charakteryzują się współczynnikiem załamania z zakresu $2,1\div 2,5$. Założono, iż warstwy osadzone na podłożach Si są porównywalne z warstwami pokryciowymi włókien światłowodowych w obrębie tego samego procesu.

Zaobserwowano dwa rodzaje procesu osadzania: przypadki, kiedy wartość potencjału autopolaryzacji była stabilna w trakcie trwania procesu, oraz kiedy stabilność ta nie była zachowana. Procesy niestabilne są często występujące i charakterystyczne dla metod plazmowych. Badania elipsometryczne warstw uzyskanych w wyniku procesu niestabilnego nie były możliwe, co potwierdza ich nanokrystaliczną strukturę [17]. Analizy AFM potwierdzają ich małą trwałość i znaczną chropowatość. Wyniki pomiarów transmisji układów uzyskanych w obu typach procesów są odmienne. Na obrazach SEM warstw uzyskanych na rdzeniach światłowodów można zaobserwować szereg pęknięć. Warstwy uzyskane w procesie niestabilnym mają ich znacznie więcej i pęknięcia te mają większe rozmiary geometryczne, w porównaniu z pokryciami uzyskanymi w procesach stabilnych.

Po zanurzeniu w cieczy zaobserwowano wzrosty transmisji w przypadku procesu stabilnego i spadki w przypadku procesu niestabilnego, a ich wartość zależy od długości odcinka pokrytego warstwą NCD. W obu przypadkach obserwowalne są zmiany wartości transmisji na skutek par wodnych podczas pozostawiania włókna tuż ponad powierzchnią cieczy. Dla wyższych wartości potencjału autopolaryzacji (np. -360 V) zaobserwowano wzrosty transmisji, zaś dla niższych (np. -180 V) jej spadki. Zauważono wzrosty transmisji dla układów z pokryciem NCD osadzonym w procesie krótkim (np. 3 min.) i jej spadki dla układów wykonanych w długim procesie (np. 11 min.). Umieszczenie włókien światłowodowych w odległości 10 mm nad elektrodą daje większe prawdopodobieństwo uzyskania

NCD fibre's cladding and NCD film on Si analyses

Three types of NCD layer analyses were done: Scanning Electron Microscopy images with Jeol JSM 5200, Atomic Force Microscopy images with NTMDT Solvr P47 and ellipsometric measurements with Gaertner L116 ($\lambda = 623.8$ nm). All mentioned analyses were carried out on the layers deposited onto silicon surfaces accompanying each OF. Only the SEM images of protected by thin gold film OF could be done.

Results and discussions

The NCD film deposited onto SiO_2 substrate with RP PCVD method can be characterised by good adhesion and durability. The dominating phase is a diamond phase in the form of nanocrystals [8, 17, 18]. Presented layers can be also marked as the DLC because of the contamination of the other phases (e.g. amorphous and tetrahedral carbon, graphite). Paying attention to dominating consistence of the NCD phase, the layers will be marked as NCD (called NCD). Depositing the NCD cladding significantly reinforced the SiO_2 core. The film is about $150\div 300$ nm thin, refractive indexes are $2.1\div 2.5$. We can assume that the layers deposited onto Si substrates are comparable to layers deposited during the same process onto SiO_2 fibres' cores.

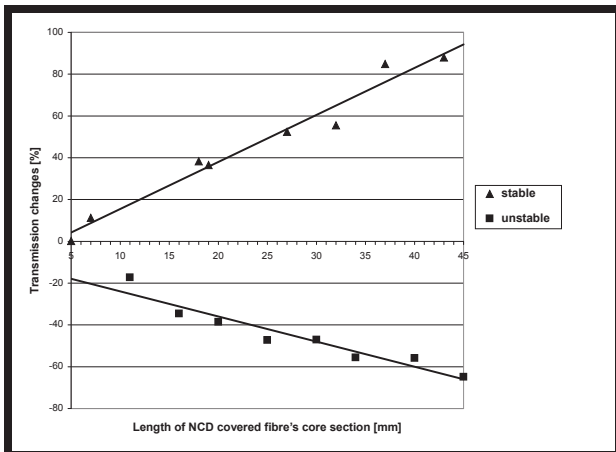
Two kinds of process were observed as the main result: with stable self-bias voltage during the whole process, and the other with fluctuating self-bias voltage. Bringing up in this manuscript unstable type of process is caused by its frequent appearance. An unstable process course is considered as characteristic of plasma methods. Ellipsometric measurements of layers achieved with the unstable process were hardly possible, and that proved nanocrystal structure of them [17]. AFM researches also proving their short-term durability and roughness. The results of transmission's measurements are significantly different for both types of processes. On SEM images of films deposited onto optical fibres' cores common cracks can be observed. In films deposited with unstable process cracks are wider and there are more of them, comparing to films achieved with stable process.

For the stable process rises in transmission and for the unstable one falls in it can be observed, depending on active (NCD cladding) area. The nonlinear dependence can be caused by imperfect silicone cladding removal. In both types of process, the cladding can be characterised as significantly moistened. Both are sensitive to hydro vapours, which can be observed by transmission changes during a presence of the NCD section over water surface.

Dependence on self-bias voltage transmission rises can be observed for higher values (e.g. -360 V) and falls for low values (e.g. -180 V). Dependence on deposition time can be noticed as rises of transmission for short time process (e.g. 3 min) and falls for long time process (e.g. 11 min). Placing optical fibre 10mm over the electrode, gives high possibility of getting transmission rises. Distance of 25 mm between fibre and electrode surface is more dependent on self-bias voltage value, and we can obtain rises in transmission for higher RF voltages and falls for lower values.

Conclusions

Unique properties of NCD such as biocompatibility and mechanical hardness make it possible to product biomedical "in vitro" and also "in vivo" applications. The NCD coats can protect fibre's core during its contact with a living organism. The fibre optic cores with diamond-like carbon clad-



RYS. 1. Wykres ilustruje zmiany transmisji układu po zanurzeniu w cieczy odcinka rdzenia pokrytego warstwą NCD w funkcji długości tegoż odcinka dla procesu o przebiegu stabilnym i niestabilnym. (Parametry procesu: wysokość mocowania próbki: 25 mm; potencjał autopolaryzacji: -300V; czas: 5min; współczynnik załamania cieczy: 1,32).

FIG. 1. The graph illustrates fibre transmission changes regarding a length of NCD cover section for stable and unstable process course. (Process parameters: mounting height: 25 mm; self-bias voltage: -300 V; time: 5 min; working liquid's refractive index: 1.32).

wzrostów transmisji układu. Dla wysokości zamocowania włókien wynoszącej 25 mm nad elektrodą, zaobserwowano większą zależność wartości transmisji od potencjału autopolaryzacji i możliwe jest uzyskanie wzrostów transmisji dla wyższych potencjałów elektrody RF i jej spadków dla niższych wartości.

Wnioski

Unikalne właściwości warstw NCD takie jak twardość i biokompatybilność umożliwiają ich wykorzystanie w zastosowaniach biomedycznych "in vitro", a także "in vivo". Pokrycia NCD mogą ochronić rdzeń włókna światłowodowego podczas kontaktu z organizmem żywym. Światłowody pokryte warstwą diamentopodobną mogą znaleźć zastosowanie jako sondy wprowadzające i wyprowadzające sygnał optyczny do i z żywego organizmu. Sterowanie parametrami procesu osadzania warstwy NCD umożliwia kształtowanie charakteru zmian transmisji sygnału optycznego podczas obecności przedstawionych sond w otoczeniu o określonej wilgotności. Włókno światłowodowe z odsłoniętym na pewnym odcinku rdzeniem pokrytym warstwą NCD można wykorzystać jako głowicę czujnikową. Eksperyment potwierdza znaczną czułość układu na zmiany wilgotności otoczenia zależną od długości odsłoniętej części rdzenia oraz parametrów procesu osadzania warstwy NCD. Sondy mogą także znaleźć zastosowanie jako detektory stabilności przebiegu procesu osadzania plazmowego. Przedstawiona metoda diagnostyczna jest prosta i tania.

ding can find their practical applications as probes delivering optical signal into and out of such an organism. By adjusting certain NCD deposition process parameters we can achieve probes characterised by falls or rises of transmitted signal during a contact with wet surrounding. A partly uncoated optical fibre, covered by NCD layer, definitely can act as a hydro vapours sensing head. Such probes can also act as deposition process appropriate course detectors. The presented method of process diagnosis is cheap and easy to put into practice.

Piśmiennictwo

References

- [1] Szmidi J., Diamond-like layers as passivation coating for power bipolar transistors. *Diamond and Related Materials*, 3(1994) 849.
- [2] Mitura S., Sokołowska A., Szmidi J., Balasiński A., Antireflection, hard carbon coating for IR optics. *Applications of Diamond Films and Related Materials* (1991) 795.
- [3] Lettington A.H., Smith C., Optical properties and applications of DLC coatings. *Diamond and Related Materials* 1(1992) 805.
- [4] Alaluf M., Appelbaum J., Kilbanov L., Brinker D., Scheiman D., Croitoru N., Amorphous diamond-like carbon films - a hard anti-reflecting coating for silicon solar cells. *Thin Solid Films* 256 (1995) 1-3.
- [5] Coad E.J., Pickles C.S.J., Jilbert G.H., Field J.E., Aerospace erosion of diamond and diamond coatings. *Diamond and Related Materials* 5 (1996) 640-643.
- [6] Mitura E., Wawrzyniak P., Rogacki G., Szmidi J., Jakubowski A., The properties of diamond-like carbon layers deposited onto SiO₂ aerogel. *Diamond and Related Materials* 3 (1994) 868.
- [7] Grant D.M., Mccoll I.R., Golozar M.A., Wood J.V., Braithwaite N.St.J., Plasma assisted CVD for biomedical applications. *Diamond and Related Materials* 1(1992) 727.
- [8] Mitura E., Mitura S., Niedzielski P., Has Z., Wolowiec R., Jakubowski A., Szmidi J., Sokolowska A., Louda P., Marciniański J., Koczy B., DLC coatings for biomedical applications. *Diamond and Related Materials* 3 (1994) 896.
- [9] Butter R., Allen M., Chandra L., Lettington A.H., Rushton N., In vitro studies of DLC coating with silicon intermediate layers. *Diamond and Related Materials* 4 (1994) 857- 861.
- [10] Grill A., Diamond-like carbon coatings as biocompatible materials - an overview. *Diamond and Related Materials* 12 (2003) 166-170.
- [11] Langer M., Mitura S., Szmidi J., Sokołowska A., Verification of nanocrystalline diamond films' quality. *Diamond Based Composites* (1997) 211.
- [12] Dłużniewski M., Mitura E., Mitura S., Niedzielski P., Przymusińska P., Der-Sahaguan S., Staryga E., Zak J., Skolowska A., Szmidi J., Stanishevsky A., Moll J.A., Moll J.J., Comparison of the surface structure of carbon films deposited by different methods. *Diamond'96*, paper 11.020.
- [13] Robertson J., Improving the properties of diamond-like carbon. *Diamond and Related Materials* 12 (2003) 79-84.
- [14] Abderrahmane S., Himour A., Kherrat R., Chailleux E., Jaffrezic-Renault N., Stremdoefer G., An optical fibre corrosion sensor with an electroless deposit of Ni-P. *Sensors and Actuators*, B75 (2001) 1-4.
- [15] Adbelmalek F., Chevelon J.M., Lacroix M., Jaffrezic-Renault N., Gagnaire H., The sol-gel approach to prepare functionalized porous silica as sensing part for optical fibre sensor. *Proc 11th European Conference on Solid State Transducers EUROSENSORS XI*, (1997) 1529.
- [16] Śmietana M., Szmidi J., Dudek M., Niedzielski P., Optical properties of diamond-like cladding for optical fibre. To be published in *Diamond and Related Materials*.
- [17] Szmidi J., *Electronic Properties of Nanocrystalline Layers of Wide-Band-Gap Materials, Chaos, Solitons and Fractals*, Vol. 10, 12 (1999) 2099-2152.
- [18] Mitura S., Mitura A., Niedzielski P., Couvrat P., *Nanocrystalline Diamond Coatings, Chaos, Solitons and Fractals* Vol. 10, 12 (1999) 2165-2176.