

Differenciális mikrokcaloriméter hőmérséklettartományának kiterjesztése alacsony hőmérsékletű felhasználásokhoz

Extending the temperature range of differential microcalorimeters for low temperature applications

HARASZTOSI Lajos^{1,*}, Dr. SZABÓ István A.¹, KISS Rebeka Gy.¹
and Dr. BATTISTIG Gábor^{1,2}

¹ University of Debrecen, Institute of Physics, 18/B Bem sqr., Debrecen, 4019 Hungary

² Centre for Energy Research, Institute for Technical Physics and Materials Science (MFA), Konkoly Thege M. str. 29-33, Budapest, 1121 Hungary

¹ Tel.: +36 52 512 900, fax: +36 52 316 073

* E-mail: lajos.harasztosi@science.unideb.hu , www.unideb.hu

Abstract

At the Institute of Physics of the University of Debrecen, a microcalorimeter for the measurement of small amounts of samples has been developed [1,2,3]. The calorimeter is suitable for the calorimetric measurement of thin film samples evaporated on a heated MEMS sample holder surface, after proper calibration, and for the determination of specific heat in the temperature range between 80°C - 300°C. In the present work, we demonstrate how calorimetric measurements can be extended to the lower temperature range of 0°C, thus enabling the measurement of reactions not previously investigated.

Keywords: microcalorimetry, mems membrane structure, microheaters, signal processing, temperature feedback and control

Kivonat

A Debreceni Egyetem Fizikai Intézetében kifejlesztésre került egy anyagmennyiségűkis tömegű minták mérésére alkalmas mikrokcaloriméter [1,2,3]. A kaloriméter megfelelő kalibrálás után alkalmas a fűthető MEMS mintatartó felületére párologtatott vékonyréteg minták kalorimetrikus mérésére, fajhő meghatározására a 80°C - 300°C közötti hőmérséklettartományban. A jelen munkában bemutatjuk, hogy hogyan lehet a kalorimetrikus méréseket kiterjeszteni a 0°C-os alsó hőmérsékletig, így lehetővé téve eddig nem vizsgált reakciók mérését is.

Kulcsszavak: mikrokcalorimetria, mems membrán struktúra, mikrofüttőtest, jelfeldolgozás, hőmérséklet visszacsatolás és szabályozás

1. BEVEZETÉS

A teljesítménykompenzált mikrokcaloriméterek felhasználhatók fázisátalakulások, szilárdtest reakciók mérésére vagy egyéb érzékelési célokra is [4]. A mikrokcalorimetriás műszerekről és azok alkalmazásairól a közelmúltban készült igen részletes összefoglaló a [5]-ben található. A témával foglalkozó szakirodalom nagy része a mikrokcalorimetriás rendszerek tervezésével és gyártásával [6,7,8,9], a mikrofüttő/mintatartó membránszerkezettel [4,10], a meghajtó és kiolvasó elektronika működésével [4,11,12], valamint a mikrokcalorimetria alkalmazásával foglalkozik különböző fizikai vagy anyagtudományi problémák megoldására [6,10,13,14,15].

Jelen munkánkban az MFA Mikrotechnológiai laboratóriumában kifejlesztett speciálisan kialakított membrán alapú mikrofüttőelemre [16] összpontosítunk, amely két független, de azonos, nagy hőmérséklet-homogenitású platina fűttőelemmel rendelkezik. A minta és/vagy a referenciaanyag az egyik vagy mindkét izolált mikrofüttőtest felületére helyezhető.

A két egymástól függetlenül szabályozott és teljesítménykompenzált elemet a teljesítménykülönbség, azaz a DSC (Differential Scanning Calorimetry) jel meghatározására használjuk. Egy újszerű kétcsatornás analóg

elektronikát és vezérlőszoftvert fejlesztettünk ki és mutatunk be. Az új mérőrendszer lehetővé teszi a DSC jel hőmérsékleti skálájának nagy pontosságú rögzítését és kalibrálását.

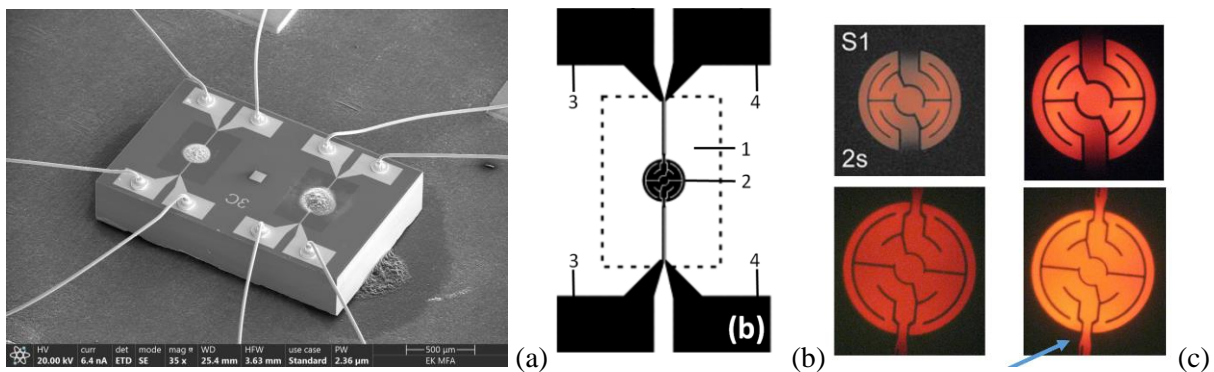
A mikrokaloriméterek kalibrálására többféle megközelítést alkalmaznak. A [17]-ben egy MEMS típusú DSC mikrokalorimétert mutattak be, amely termooszlop struktúrát használ a hőmérséklet érzékelésére. A kalibrációt több elem vagy ötvözet jól ismert olvadáspontjának megfigyelésével végezték: In (156,6 °C), Sn (231,9 °C), Pb (327 °C) és Ge/Al eutektikum (449,5 °C). A NIST MEMS nanokaloriméterének kalibrálási eljárását, amely Pt-film fűtő/érzékelő elemet használ, a [18] írja le. Kimutatták, hogy a MEMS-érzékelő önmelegítő hatását még kis alkalmazott áram esetén is figyelembe kell venni.

2. MIKROKALORIMÉTER MEMS SZENZOR

A kettős membrán típusú mikrofüttő platformot eredetileg környezeti körülmények között működő kalorimetriás gázérzékeléshez tervezték, [16]. Az 1. ábrán bemutatjuk a mikrofüttőtestet: a 150 µm átmérőjű, gyűrű alakú 400 nm vastagságú platina fűtőszál SiO₂ - Si₃N₄ membrán szerkezetbe ágyazva DRIE (Deep Reaktív ionmaratás) eljárással készült. A mikrofüttőszál állandó vastagságú, változó szélességű és geometriájú szálabból sorba kapcsolt szakaszokból áll, így biztosítható a homogén hőmérsékleteloszlás. A fűtőszál külső és belső gyűrűinek méreteit úgy alakították ki, hogy a 100 - 850 °C közötti hőmérséklet-tartományban ± 1-3 %-os eltéréssel egyenletes hőmérséklet-eloszlást biztosítsanak a mérőelem felületén. A fűtőszálak áramgenerátoros táplálása 220 µm hosszú vezetékeken keresztül valósul meg. Négypontos mérési elrendezést használunk a fűtőszál-ellenállásának pontos mérésére. A hátoldalon alkalmazott DRIE marással alakítható ki a membránnal fedett 380 × 590 µm² méretű üreg. A membránalapú mikrofüttőttest hőmérsékletét a Pt szál fűtés közbeni ellenállásváltozásának pontos mérésével határozzuk meg. A platina-szál hőmérsékleti ellenállási együtthatóját $T_{CR} = 2,85 \times 10^{-3} 1/^\circ\text{C}$ -nak találtuk a 20 - 500 °C mérettartományban.

A fűtőszál ellenállásán keresztül történő közvetlen hőmérsékletmérés előnye a chipre integrált, elkülönített hőmérséklet-érzékelővel szemben az, hogy a chipen keresztüli hővezetés és konvekció hatásainak minimalizálásával a minta helyén a valós hőmérsékletet lehet nyomon követni.

A 150 µm átmérőjű mikrofüttőszálak felületére a vizsgálandó vékonyréteg mintát és/vagy referenciarétegeket vittünk fel. A termikus párologtatáshoz mélyreaktív ionmaratással előállított szilícium lyukmaszkot készítettünk és használtunk. A mérőrendszer teszteléséhez 200 nm vastag, 150 nm átmérőjű In és Sn rétegeket készítettünk.

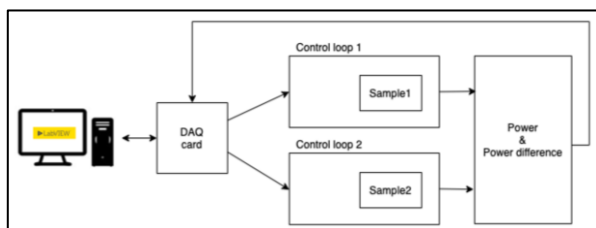


1. ábra (a) A kettős Si MEMS mikrofüttőttest Páztázó Elektronmikroszkópos képe. (b): A chip elektromos bekötése: 1 membrán, 2 Pt mikrofüttőszál, 3 árambevezetések és 4 feszültség mérővezetékek, (c) Hőmérsékleteloszlások a fűttőttest felületén, a leghomogénebb eloszlás a jobb alsó esetben.

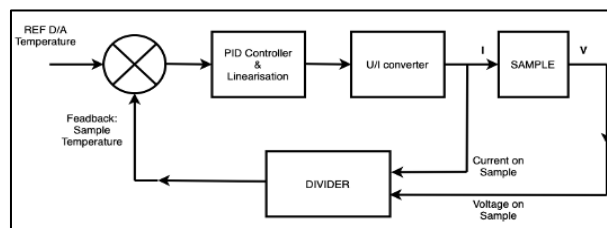
3. MIKROKALORIMÉTER MÉRŐRENDSZER

A fűtőelem elektromos érintkezői az 1. b) ábrán láthatók. A Pt-ellenállást egy áramforrás táplálja és a rajta lévő tényleges feszültségesés mérhető. Annak érdekében, hogy elhanyagoljuk az áramvezetékeken fellépő további feszültségesés hatását, négyvezetékes mérési elrendezésű fűtőelemet valósítottunk meg.

A mérőrendszer (2. ábra) két független, azonos analóg csatornát tartalmaz, amelyek egy-egy analóg szabályozási hurkot valósítanak meg. A két szabályozási hurkot külön-külön két különálló DA átalakító vezérli. Ez az elrendezés lehetőséget ad arra, hogy - kissé eltérő jelszintek alkalmazásával - a két szabályozási hurok elektronikáján és a Pt fűtő-mintarendszereken lévő különbségekről gondoskodjunk. A vezérlőrendszer a teljes folyamat során a fűtőelemeket a számítógép által beállított hőmérsékleten tartja. A fűttőttestek szükséges teljesítményének különbsége, tartalmazza a minta átalakulási hőjére vonatkozó információt.



2. ábra A megvalósított mérőrendszer blokkvázlata



3. ábra Analóg hőmérséklet szabályzó áramkör blokkvázlata

A fűtőelemek meghajtására két független analóg szabályozási hurok szolgál. A 3. ábrán a szabályozási hurok blokkdiagramja látható. Az egyik csatorna a referenciához (referenciaanyaggal vagy anélkül), a másik pedig a mintához van kialakítva.

A fűtőelem hőmérsékletét az ellenállása határozza meg a szabályozási hurokban. Az ellenállás lineárisan arányos a fűtőelem hőmérsékletével, mivel a Pt fűtőelem T_{CR} értéke kb. 500 °C alatt állandó. A bemeneti teljesítményt, azaz a fűtőelem hőmérsékletét egy PID típusú szabályozó állítja be. A fűtőelemre alkalmazott teljesítmény arányos a meghajtóáram négyzetével, így a rendszer átviteli függvénye nemlineáris. Annak érdekében, hogy a vezérlőrendszer lineáris legyen, egy analóg négyzetgyökfüggvényt valósítunk meg az egész rendszer átviteli függvényének linearizálására.

A mikroméretű Pt fűtőelemek nagyon érzékenyek a meghajtó áramra: az alkalmazott maximális áramnak 25 mA alatt kell lennie. A maximális folyamatos áram mellett a fűtőelem hőmérséklete 600 °C körül van. Ezen áramhatár felett az eszköz károsodhat. Impulzusáramú üzemmódban azonban a fűtőelem hőmérséklete elérheti és elviseli az 1000 °C -ot. Egy másik probléma az analóg osztóval (V/I) kapcsolatban merül fel, amikor a nevező túl közel kerül a nullához, a kimeneti jele túl magas lesz, és telíti az osztóerősítő fokozatok kimenetét. Mindkét előző problémára az a megoldás, hogy az áramforrás elé egy korlátozó hálózatot illesztünk. Még alacsonyabb feszültségszinteknél is minimális áram folyik, amely felmelegíti a Pt fűtőelemeket. Ez természetesen azt jelenti, hogy nem tudjuk szobahőmérsékletéről indítani a mérést. Ez az előmelegítési hőmérséklet a mi rendszerünkben kb. 60 °C , tehát nem csökkenti jelentősen a lehetséges alkalmazásokat. A 4. ábrán a mérés kb. 80 °C -nál kezdődik. A fűtő Pt-elemek ezen előmelegített állapota blokkolja a szobahőmérsékletű ellenállások meghatározását, ezért ezt a mérést az érzékelők mérési elrendezésbe helyezése előtt végezzük el, és az értékeket paraméterként a szoftverben állítjuk be.

Az analóg elektronika mindig tartalmaz offszet, erősítési, linearitási és hőmérsékleti drift hibákat. Ezeket a hibákat a megfelelő áramköri megoldások és alkatrészek kiválasztásával minimalizálni kell, de ennek ellenére nem lehet teljesen kiküszöbölni. A maradék hibatartalom kezeléséhez gondosan meg kell határozni az összes rendszerblokk átviteli függvényeit. Az eltolási és erősítési hibaparamétereket a vezérlőszoftverben kompenzáljuk. Az alkalmazott erősítők linearitása nagyon magas (minimum -120 dB) és a drift paraméterek nagyon alacsonyak (maximum $1\text{ }\mu\text{V/°C}$), így nincs szükség a kompenzálásra.

4. MIKROKALORIMÉTER KALIBRÁCIÓ

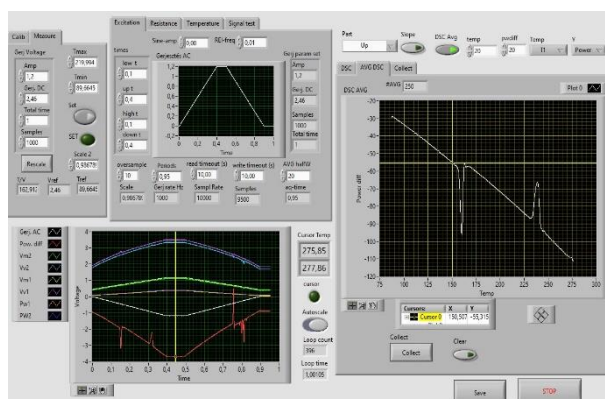
A hardvert egy NI USB6212 adatgyűjtő kártya vezérli. A két DA kimeneti csatorna szolgáltatja a referenciajeleket az analóg vezérlő számára. A fő mért mennyiségek a teljesítmény, az ellenállásértékek és a teljesítménykülönbség. A vezérlőszoftvert LabVIEW-ban fejlesztettük ki (4. ábra).

A kalibrációs folyamat a fűtőelemek szobahőmérsékletű ellenállásainak meghatározásával kezdődik. Ezt egy HP 34401A multiméterrel végezzük a négy pontos ellenállásmérési módot használva. A mérést hőszigetelt kamrában végeztük. A hőmérsékletet precíziós hőmérővel mértük. A gerjesztő áramot alacsonyan tartottuk a magas ellenállásmérési tartomány kézi kiválasztásával ($0,1\text{ mA}$), ami elhanyagolható önmelegítő hatást kelt [15]. A két cella általában csekély, de nem elhanyagolható ellenálláskülönbséggel rendelkezik, amit a DSC mérések során figyelembe kell venni. A platina filmeket fűtőelemként és hőmérsékletérzékelőként is használjuk. Mindkét ellenállás esetében lineáris hőmérsékletfüggést feltételeztünk a DSC működési tartományán belül (1-2. egyenlet).

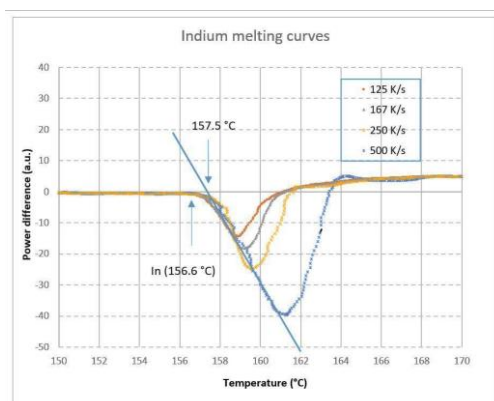
$$R^1 = R_0^1 (1 + \alpha(T - T_0)) \quad (1)$$

$$R^2 = R_0^2 (1 + \alpha(T - T_0)) \quad (2)$$

Mivel a visszacsatolás a fűtőtest ellenállásával arányos feszültségen alapul, a két szabályozóhurokhoz különböző referenciafeszültségeket kell használnunk. Az ellenállások aránya független a hőmérséklettől, és úgy állítható be, hogy a két cellának ugyanazt a mért maximális hőmérsékletet kell elérnie. A két referenciafeszültség arányos egymással, az arány megegyezik a szobahőmérsékletű ellenállások arányával. Ez a két lépés biztosítja, hogy a két kaloriméter a mérés során azonos hőmérsékleteken legyenek.

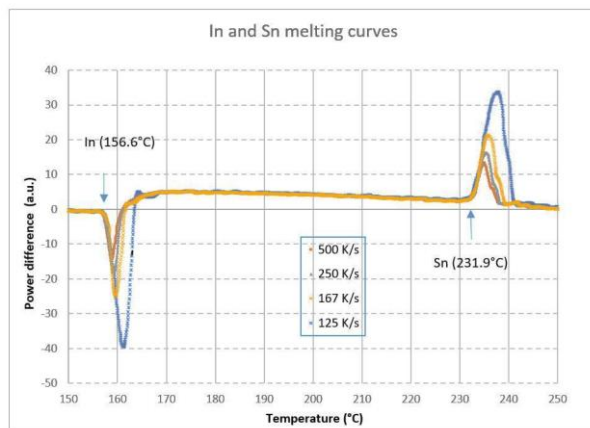


4. ábra A LabVIEW vezérlőszoftver képe – vezérlő feszültségjel (balra fent), ellenállás és a fűtőtestek teljesítménye (balra lent) és DSC jel (jobbra középen)



5. ábra Az In oladási görbéje kalibráció előtt. A horizontális tengely a nem kalibrált hőmérséklet. A vertikális tengely a teljesítmény különbség a két fűtőtest között. A felfűtési sebességek: 500 K/s, 250 K/s, 167 K/s és 125 K/s.

A kalibrálás utolsó paramétere a platina fűtőtestek lineáris hőmérsékleti együtthatója. Ehhez speciális kalibrációs mintákat alkalmaztunk, ahol a szigetelt Pt fűtőelemekre vékony In és Sn fémrétegeket vittünk fel. A teljesítménykülönbség-görbén ezek a csúcsok az alapvonalhoz képest eltérő előjellel jelennek meg. A hőmérséklet-kalibrálást ezen ötvözetek oladási hőmérsékletének megfigyelésével végeztük különböző fűtési sebességek mellett.



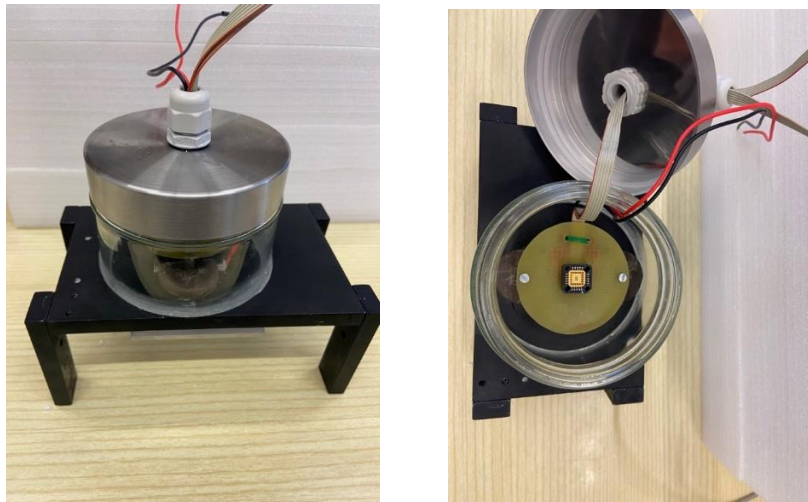
6. ábra Az In és Sn oladási görbéi hőmérséklet kalibráció után. A vertikális tengely a mért teljesítménykülönbség. A felfűtési sebességek: 500 K/s, 250 K/s, 167 K/s és 125 K/s.

A csúcshőmérséklet nagyobb fűtési sebesség esetén magasabb értékekre tolódik, de a kezdő hőmérséklet közel azonos marad mind az In, mind az Sb esetében. Az olvadás kezdeti hőmérsékletét a leglassabb fűtési sebesség alapján határoztuk meg, és a hőmérsékleti együtthatót úgy változtattuk meg, hogy megkapjuk az In (156,6 °C) és Sn (231,9 °C) minták referenciaértékeit.

Az α hőmérsékleti együttható meghatározása után ugyanaz az érték használható a többi DSC-chip esetében is. Az egyetlen paraméter, amelyet meg kell határozni, az R_0^1 és R_0^2 szobahőmérsékletű ellenállás értékei.

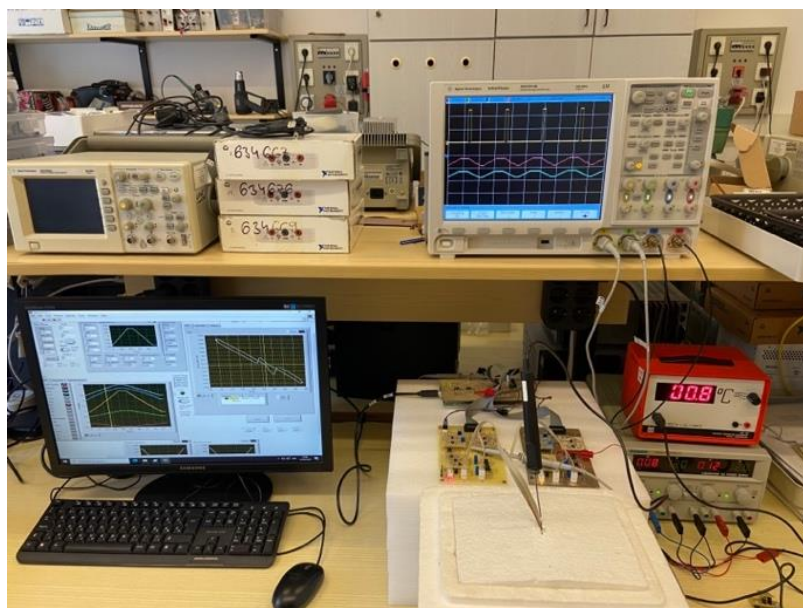
5. A MŰKÖDÉSI HŐMÉRSÉKLETARTOMÁNY KITERJESZTÉSE

A berendezés mérőfeje alapkiépítésben kb. 80°C-tól alkalmas mérések elvégzésére. Néhány anyagnál, pl. VO₂ 68°C-on megfigyelhető fázisátalakulásának mérésére már nem elégséges, ezért a méréstartományt alacsonyabb hőmérséklet irányba bővítettük. Alacsony -5°C...-10°C hőmérsékleten a levegő páratartalma lecsapódik a hideg felületeken és meghamisítja ill. lehetetlenné teszi a kalorimetrikus mérést. Emiatt a komplett mérőfejet egy hermetikusan zárható üveg tartályba helyeztük el (7.ábra).



7.ábra Alacsony hőmérsékletű mérőkamra

A minta behelyezése során a teljes rendszer szobahőmérsékleten van, ezért a légköri pára nem csapódik ki a mérőtér belső felületén. A mérőtér bezárása után a hűtési fázisban nem tud pára bejutni a mérőtérbe, ezért nem is tud kicsapódni. A bent maradó levegő lecsapódó párája - a tapasztalataink szerint - nem befolyásolja a mérést. A hűtést először Peltier-elem használatával próbáltuk megvalósítani, de a hideg-meleg oldal hőcsatolásai miatt nem sikerült még 0°C fokot sem elérni. Ezután a -mintabehelyezés után- a teljes mérőkamrát lehűtöttük -12°C fokra, majd elhelyeztük egy hőszigetelő kamrában (8.ábra).



8. ábra *Hűtött mérés a mérőrendszerrel. A minta hőmérséklete a fotó készítésének pillanatában 0.08°C. Ezzel a mérési elrendezéssel a mérések kb. -5°C-tól kezdődően lehetővé válnak.*

6. ÖSSZEFOGLALÁS

Egy új, MEMS membrán típusú fűtőelemeken alapuló differenciális mikrokaloriméter-rendszert fejlesztettek ki. A jelenlegi megoldás számos előnnyel rendelkezik a korábbi munkákhoz képest: kis anyagmennyiségű vékonyrétegeket lehet vizsgálni nagy hőmérséklet homogenitású fűtött elemek felületén gyors analóg lineáris visszacsatolásos szabályozórendszer segítségével. Két jól ismert fém vékonyrétegű anyag felhasználásával pontos hőmérséklet-kalibrációt valósítottunk meg. A közeljövőben a kifejlesztett DSC mérőrendszert újabb vékonyréteg-fizikai problémák megoldására kívánjuk használni. Többretegű vékonyréteg szerkezeteken az első és másodrendű fázisátmenetek reakcióhőjét fogjuk meghatározni.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A bemutatott munkát részben az Innovációs és Technológiai Minisztérium TKP-2019-21 és TKP2021-NVA-03 kutatási projektjei fedezték.

IRODALMI HIVATKOZÁSOK

- [1] L. Harasztosi, I. A. Szabó, F. Biró, R.Gy. Kiss, G. Battistig, Microcalorimeter development and calibration based on a twin micro-heater platform, Proceedings of 8th International Conference on Sensors Engineering and Electronics Instrumentation Advances (SEIA' 2022), Corfu, Greece, 2022
- [2] L. Harasztosi, I. A. Szabó, F. Biró, R.Gy. Kiss, G. Battistig, Temperature Calibration of Twin Micro-heater Based Microcalorimeter, Sensors & Transducers, Vol. 260, Issue 1, May 2023, pp. 7-13
- [3] R.Gy. Kiss, L. Harasztosi, I. A. Szabó, F. Biró, G. Battistig, Microhotplate as a platform for Calorimetry, Eurosensors Conference, XXXIV, Lecce, Italy, 10-13 September 2023
- [4] A.F. Lopeandia, J. Valenzuela, J. Rodriguez-Viejo, Power compensated thin film calorimetry at fast heating rates, Sensors and Actuators A Physical 143 (Journal Title, Vol. 143, Issue 2, 2008 pp. 256–264.
- [5] TY. Gao, B. Zhao, J. J. Vlassak C. Schick, Nanocalorimetry: Door opened for in situ material characterization under extreme non-equilibrium conditions Progress in Materials Science Vol 120, 2021. pp. 100819
- [6] P.J. McCluskey, J.J. Vlassak, "Combinatorial nanocalorimetry", J. Mater. Res., 25, (2010) 2086
- [7] M. Merzlyakov, "Method of rapid (100 000 K s⁻¹) controlled cooling and heating of thin samples", Thermochemica Acta 442 (2006) 52–60
- [8] A. F. Lopeandia, "Development of Membrane-based Calorimeters to Measure Phase Transitions at the Nanoscale", Thesis, Grup de Nanomaterials i Microsistemes, Departament de Física, Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra, May 2007
- [9] F. Yi, M.D. Grapes, D.A. LaVan, "Practical Guide to the Design, Fabrication, and Calibration of NIST Nanocalorimeters", Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, Volume 124, Article No. 124021 (2019)
- [10] V. Mathot, M. Pyda, T. Pijpers, G. Vanden Poel, E. van de Kerkhoff, S. van Herwaardeng, F. van Herwaardeng, A. Leenaers, "The Flash DSC 1, a power compensation twin-type, chip-based fast scanning calorimeter (FSC): First findings on polymers", Thermochemica Acta 522 (2011) 36–45
- [11] E. Zhuravlev, C. Schick, "Fast scanning power compensated differential scanning nano-calorimeter: 1. The device", Thermochemica Acta 505 (2010) 1–13
- [12] E. Zhuravlev, C. Schick, "Fast scanning power compensated differential scanning nano-calorimeter: 2. Heat capacity analysis", Thermochemica Acta, 505, (2010) 14-21
- [13] J. Zheng, Y. Miao, H. Zhang, S. Chen, D. Lee, R. Arroyave, J.J. Vlassak, "Phase transformations in equiatomic CuZr shape memory thin films analyzed by differential nanocalorimetry", Acta Materialia, 159, (2018) 320-331
- [14] D. W. Denlinger, E. N. Abarra, Kimberly Allen, P. W. Rooney, M. T. Messer, S. K. Watson, F. Hellman, "Thin film microcalorimeter for heat capacity measurements from 1.5 to 800 K", Rev. Sci. Instrum. 65, (1994) 946
- [15] D. Lee, J.J. Vlassak, "Diffusion kinetics in binary CuZr and NiZr alloys in the super-cooled liquid and glass states studied by nanocalorimetry", Scripta Materialia 165 (2019) 73–77
- [16] F. Biró, Z. Hajnal, I. Bársony, Cs. Dücső, MEMS Microhotplate Constraints, In: Sergey, Y. Yurish (ed.) Advances in Microelectronics: Reviews, Barcelona, Spain: IFSA Europe Group (2019) pp. 49-67.
- [17] L. P. Cook, R. E. Cavicchi, M. L. Green, C. B. Montgomery, and W. F. Egelhoff, „Thin-Film Nanocalorimetry: A New Approach to the Evaluation of Interfacial Stability for Nanoelectronic Applications” AIP Conference Proceedings 931, 151 (2007)
- [18] Feng Yi, Michael D. Grapes and David A. LaVan, „Practical Guide to the Design, Fabrication, and Calibration of NIST Nanocalorimeters” Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology Volume 124, Article No. 124021 (2019)