

**LABORATORIA  
APARATURA  
BADANIA**

ISSN-1427-5619

**5 / 2019**

**DWUMIESIĘCZNIK**

# **Metody badawcze cienkich warstw**

## **Kalorymetria skaningowa**



# Pomiar temperatury zeszklenia metodą zmiennotemperaturowej elipsometrii spektroskopowej

Barbara Hajduk<sup>1</sup>, Paweł Jarka<sup>2</sup>, Henryk Janeczek<sup>1</sup>

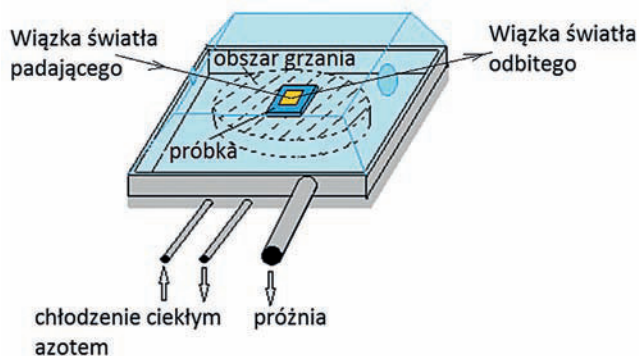
## Co to jest zmiennotemperaturowa elipsometria spektroskopowa?

Zmiennotemperaturowa elipsometria spektroskopowa jest rodzajem optycznej techniki odbiciowej, zajmującej się badaniem cienkich warstw w różnych zakresach temperaturowych. Zakres temperaturowy jest dobierany indywidualnie do właściwości termicznych badanego materiału i zależy również od sprzętu pomiarowego. Do wykonywania tego rodzaju pomiarów niezbędny jest elipsometr spektroskopowy, wyposażony w przystawkę temperaturową. Przykładowy schemat przystawki temperaturowej pokazano na rys. 1.

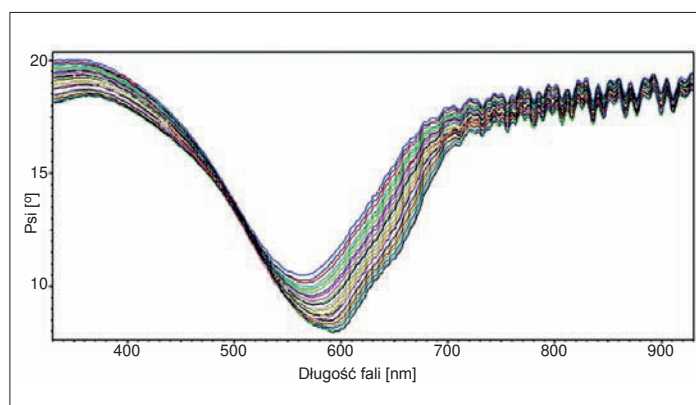
Przystawka temperaturowa najczęściej jest wyposażona w pokrywę i wyjście do pompy próżniowej. Temperaturowy zakres pomiarowy w próżni jest szerszy niż w atmosferze ze względu na próżniowe usuwanie gazów resztkowych, a także sorpcję i desorpcję gazów z badanej próbki. Woda jest zwykle głównym składnikiem gazów desorbowanych z próbki i stanowi istotną przeszkodę w uzyskaniu wiarygodnych wyników. Próżnia powinna być na tyle wysoka (ok.  $10^{-2}$ – $10^{-8}$  Tr), aby uniemożliwić tworzenie się nanometrycznej warstwy lodu na powierzchni badanej próbki i na okienkach kwarcowych przystawki temperaturowej. Pomiaru tempera-

turę można wykonywać zarówno w cyklach grzania, jak i chłodzenia. W przeciwieństwie do skaningowej kalorymetrii różnicowej (ang. Differential Scanning Calorimetry, DSC), technika ta pozwala na badanie przemian termicznych próbek w sposób nieniszczący [1, 2]. Przemianą termiczną, która jest najczęściej wyznaczana za pomocą zmiennotemperaturowej elipsometrii spektroskopowej jest temperatura zeszklenia  $T_g$ . Możliwe jest również wyznaczanie temperatur przemian fazowych, takich jak temperatura topnienia materiału  $T_m$  oraz temperatura krystalizacji  $T_c$ . Temperatura zeszklenia jest to przemiana termiczna zachodząca przy ochładzaniu

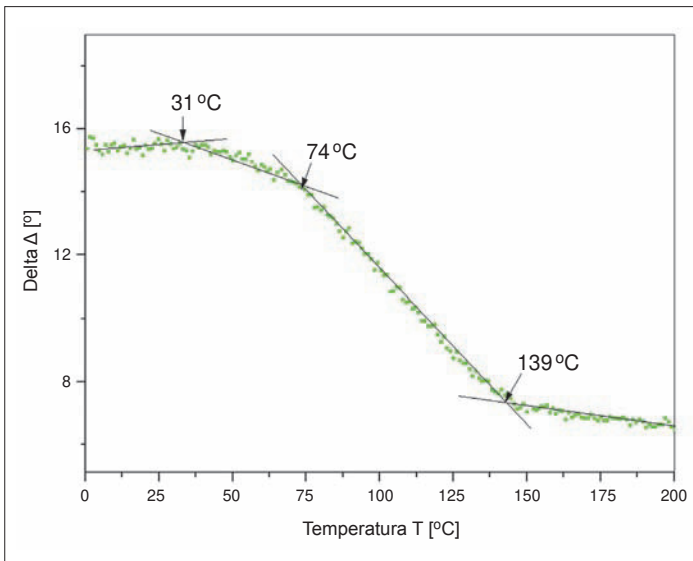
materiału, podczas której struktura badanego materiału amorficznego (lub amorficznych obszarów w materiale częściowo krystalicznym) przechodzi w stan szklisty. Najczęściej temperaturę zeszklenia mierzy się podczas cykli chłodzenia. W przypadku pomiarów w cyklu grzania niezbędne jest wykonanie procedury zbliżonej do tzw. quenchingu. Polega ona na stopieniu próbki, a następnie na jej szybkim zamrożeniu w postaci amorficznej, izotropowej. Gdy próbka jest ogrzewana, mówi się o tzw. temperaturze odszklenia, która w pełni pokrywa się z temperaturą zeszklenia materiału. Na rys. 2 przedstawiono zmiany temperaturowe kąta elipsometrycznego  $\Psi$  cienkiej



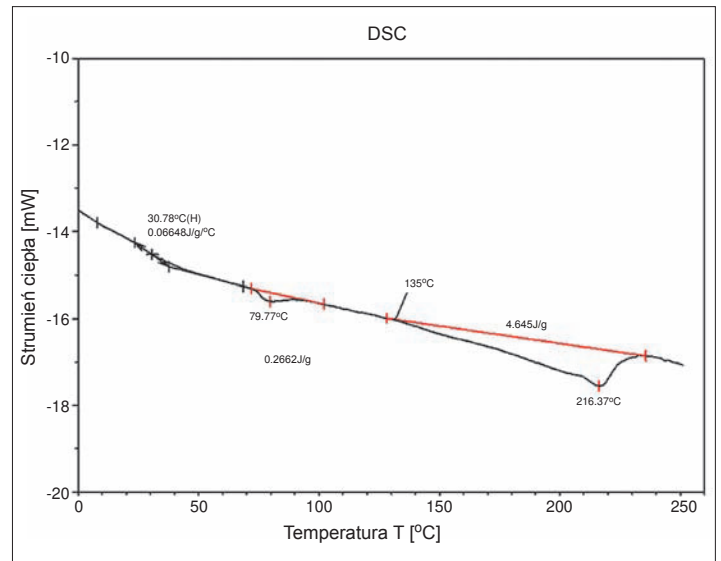
Rys. 1. Schemat poglądowy elipsometrycznej przystawki temperaturowej



Rys. 2. Przykładowe zmiany temperaturowe kąta elipsometrycznego  $\Psi$  cienkiej warstwy poliazometyny, na podłożu szklanym



Rys. 3. Skan temperaturowy kąta elipsometrycznego  $\Delta(T)$  cienkiej warstwy poliazometyny tiofenowej dla długości fali  $\lambda = 280 \text{ nm}$



Rys. 4. Krzywa DSC poliazometyny tiofenowej

warstwy polimerowej (poliazometyny). Duża liczba widm kąta  $\Psi$  w funkcji długości fali, z których każde było zmierzone dla konkretnej wartości temperatury, nie daje jasnej informacji o przemianach termicznych badanego materiału. Aby takie informacje wyodrębnić należy zastosować jedną z dwóch metod, które są znane z literatury. Pierwsza z nich oparta jest na analizie surowych danych pomiarowych. Druga metoda polega na modelowaniu wielkości fizycznych, takich jak grubość w funkcji temperatury.

#### Pomiar temperatury przemian termicznych z zastosowaniem analizy surowych danych pomiarowych

Analiza surowych danych pomiarowych wiąże się z wyodrębnieniem konkretnych wartości surowych danych pomiarowych ( $\Psi$  i  $\Delta$ , lub  $\tan\Psi$ ,  $\cos\Delta$ , itp) dla jednej długości fali i przedstawieniem ich w funkcji temperatury [3, 4]. Przemiany termiczne na ta-

kich krzywych widoczne są jako załamania krzywej. Dobrymi i często wykorzystywanymi przykładami są zależności kątów  $\Psi(T)$  i  $\Delta(T)$ . Na rys.3 zaprezentowano elipsometryczny skan temperaturowy kąta  $\Delta(T)$  cienkiej warstwy poliazometyny tiofenowej w zakresie  $0 \div 200^\circ\text{C}$  dla długości fali  $\lambda = 280 \text{ nm}$  [5].

Na przedstawionym rysunku widać trzy załamania krzywej, których interpretacja początkowo może być problematyczna. Z pomocą przychodzi jednak technika DSC, dzięki której można przynajmniej częściowo przyporządkować temperatury do konkretnych przemian termicznych. Na rys. 4 przedstawiono krzywą DSC wykonaną dla tego samego materiału, oddzielonego od podłoża na którym był osadzony (pomiar był wykonany po zniszczeniu cienkiej warstwy). Wartości odczytanych temperatur z elipsometrii zmiennotemperaturowej (31,74 i  $139^\circ\text{C}$ ) i z krzywej DSC (31,7; 79,7; 135,0 i  $216,3^\circ\text{C}$ )

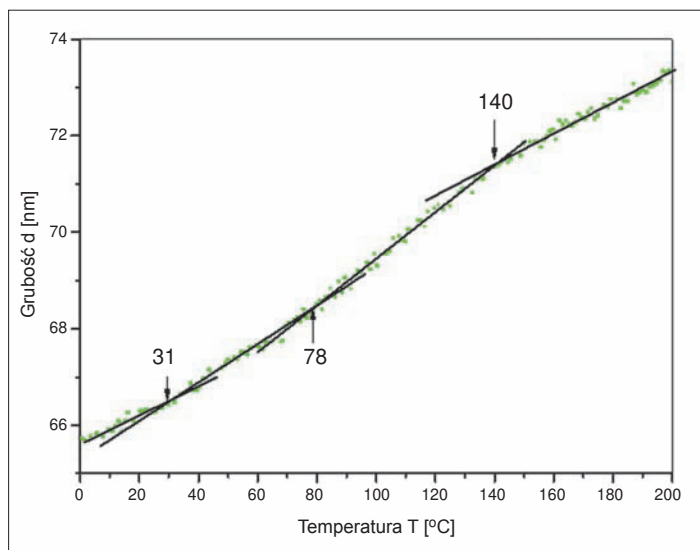
nieznacznie się różnią, co wynika z postaci badanego materiału (warstwa i proszek). Pierwszą odczytaną temperaturę można zinterpretować jako temperaturę zeszklenia badanego materiału  $T_g$ , kolejne temperatury są związane z przemianami fazowymi: temperaturą krystalizacji  $T_c$  i temperaturami topnienia. Temperatura  $135^\circ\text{C}$  jest prawdopodobnie temperaturą początkową topnienia obszarów krystalicznych w materiale, natomiast temperatura  $216^\circ\text{C}$  jest temperaturą właściwą topnienia materiału  $T_m$ . Należy zwrócić tutaj uwagę na szczególnie dużą czułość elipsometrii temperaturowej: temperatura topnienia obszarów krystalicznych na krzywej DSC jest słabo zauważalna.

#### Pomiar temperatury przemian termicznych z zastosowaniem modelowania wielkości fizycznych

Pomiar wartości temperatur przemian termicznych z zastosowaniem modelowania

ma przewagę nad analizą surowych danych pomiarowych ze względu na fakt, że interpretuje się zmiany konkretnych wielkości fizycznych zachodzących w wyniku rozszerzania się materiału pod wpływem temperatury. W większości artykułów na temat badania przemian termicznych materiałów wykorzystuje się zależność zmian grubości od temperatury  $d(T)$  [6, 7]. Zaletą modelowania wielkości fizycznych jest korzystanie z całego zakresu widma lub z jego większej części, a nie tylko z jednej długości fali – jak w przypadku analizy surowych danych pomiarowych. W zmiennotemperaturowej elipsometrii spektroskopowej wykorzystuje się te same modele, co przy modelowaniu w temperaturze pokojowej, z tą różnicą, że modelowanie za każdym razem musi obejmować zmiany temperaturowe podłoża i osadzonego na nim materiału dla konkretnych zmierzonych wartości temperatury. Można wykorzystać najprostszy





Rys. 5. Krzywa zmian grubości w funkcji temperatury cienkiej warstwy poliazometyny tiofenowej osadzonej na podłożu szklanym

model Cauchy'ego [5, 8], a następnie każdą obliczoną grubość przedstawić w funkcji temperatury, jak na rys. 5.

Wartości temperatur przemian termicznych otrzymuje się również z temperaturowych zależności innych wielkości fizycznych, np. z zależności współczynnika załamania światła w funkcji temperatury. Na rys. 6 przedstawiono zmiany temperaturowe współczynnika załamania światła tego samego materiału; dwa cykle pomiarowe wykonane zostały z różną szybkością grzania: pierwszy z szybkością 2°C/min, natomiast drugi z szybkością 5°C/min. Stwierdzono, że bardziej optymalne są wolniejsze szybkości grzania.

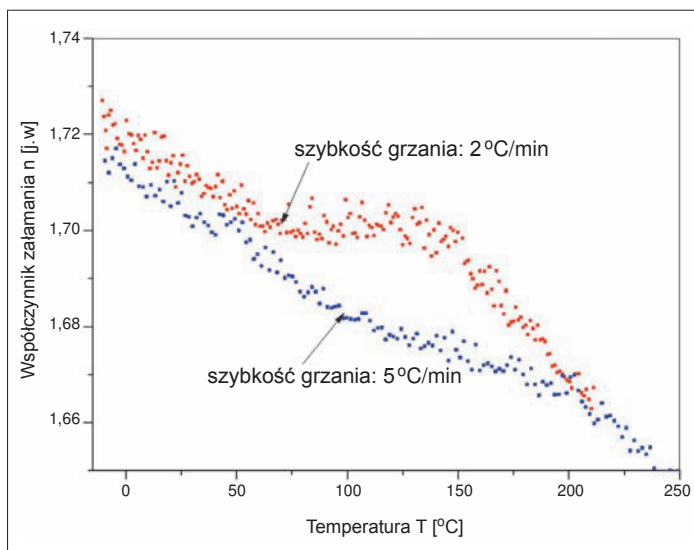
Łatwo zauważyć, że większa szybkość grzania powoduje, że temperatury przemian termicznych są trudniejsze do zaobserwowania. To samo zjawisko wpływa na obraz otrzymywany z surowych danych pomiarowych: przełamania krzywych są „rozmyte” i utrud-

niają interpretację. Optymalne szybkości grzania dobrano doświadczalnie i stwierdzono, że tylko niewielkie szybkości, tj. 1°C/min i 2°C/min dają wyniki najbardziej wartościowo zbliżone do wyników otrzymywanych na podstawie badania DSC.

Istnieją również inne czynniki, które mogą wpływać na wyniki otrzymywane za pomocą zmiennotemperaturowej elipsometrii spektroskopowej, takie jak przemiany fazowe samego podłoża czy grubości badanych warstw, jednak omówienie ich nie jest przedmiotem tego artykułu.

### Wnioski

Zmiennotemperaturowa elipsometria spektroskopowa jest techniką optyczną, która pozwala przynajmniej częściowo zastąpić technikę DSC w wyznaczaniu temperatur przemian termicznych różnych materiałów. Obydwie techniki dają zbieżne rezultaty, przy czym niektóre przemiany termiczne – ze względu na dużą



Rys. 6. Zmiany temperaturowe współczynnika załamania światła cienkiej warstwy poliazometyny tiofenowej dla długości fali  $\lambda = 920 \text{ nm}$

czułość przyrządu (wykrywalne zmiany grubości z dokładnością do 0,1 nm) – są lepiej widoczne w elipsometrii. Wyniki mogą być uzyskiwane na podstawie analizy surowych danych pomiarowych i jako efekt modelowania wielkości fizycznych. Bardziej wskazane jest opieranie się na zmianach temperaturowych wielkości fizycznych. Szybkość grzania mocno wpływa na kształt uzyskiwanych krzywych temperaturowych. Pomiaru należy wykonywać przy niskich wartościach szybkości grzania, aby uniknąć efektu „rozmycia” przemian termicznych.

### Literatura

[1] G.W.H. Höhne, W. Hemminger, H.-J. Flammersheim, Differential Scanning Calorimetry. An Introduction for Practitioners, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1996  
 [2] Introduction to Thermal Analysis. Techniques and Applications, edited by M.E. Brown, Kluwer Academic Publishers 2001

[3] S. Yamamoto, Y. Tsujii, T. Fukuda, Glass Transition Temperatures of High-Density Poly(methyl methacrylate) Brushes, Macromolecules 35 (2002) 6077-6079

[4] M. Hénot, A. Chenevière, E. Drockenmuller, K. Shull, L. Léger, F. Restagno, Influence of grafting on the glass transition temperature of PS thin films, The European Physical Journal E. 40 (2017) 11:1-8

[5] B. Hajduk, H. Bednarski, B. Jarząbek, H. Janeczek, P. Nitschke, P3HT:PCBM blend films phase diagram on the base of variable-temperature spectroscopic ellipsometry, Beilstein Journal of Nanotechnology 9 (2018) 1108-1115

[6] M.M. Mok, J. Kim, S.R. Marrou, J.M. Torkelson, Ellipsometry measurements of glass transition breadth in bulk films of random, block, and gradient copolymers, The European Physical Journal E 31 (2010) 239-252

Dokończenie na str. 29.



diagnostyki z metodami genetycznymi i proteomicznymi pokazują, że wiarygodność i precyzja identyfikacji za pomocą automatycznych lokuje się na poziomie zgodności analizy białek danego mikroorganizmu poprzez MALDI-TOF, a wartości MIC są zgodne w 99% z tymi uzyskiwanymi metodą manualną – seryjnych rozcieńczeń. Dane te potwierdzają użyteczność i precyzję zautomatyzo-

wanych, bogatych w obszerną bazę danych systemów szybkiej identyfikacji biochemicznej mikroorganizmów.

#### Bibliografia

[1] Bobenchik A., Hindler J., Glitner C., Performance of Vitek 2 for Antimicrobial Susceptibility Testing of Staphylococcus spp. and Enterococcus spp. Journal of Clinical Microbiology, 2014; 52: p. 392–397.

[2] Fanjat N., Leclercq A., Comparison of the Phenotyping Methods ID 32E and VITEK 2 Compact GN with 16S rRNA Gene Sequencing for the Identification of Enterobacter sakazakii. JOURNAL OF CLINICAL MICROBIOLOGY, June 2007, p. 2048–2050.

[3] Gherardi G., Angeletti S., Panniti M., Pompilio A., Comparative evaluation of the Vitek-2 Compact and Phoenix

systems for rapid identification and antibiotic susceptibility testing directly from blood cultures of Gram-negative and Gram-positive isolates. Diagnostic Microbiology and Infectious Disease, 2012; 71: 20–31.

[4] Pincus D., Microbial identification using Biomerieux Vitek 2 Systems.

[5] Vitek 2 The Basics Manual, 2013.

# LABportal.pl

baza firm i laboratoriów / aktualności / baza wiedzy  
praca / zaproszenia / przetargi / akredytacja

Dokończenie ze str. 14.

[7] J. E. Pye, C.B. Roth, Above, Below, and In-Between the Two Glass Transitions of Ultrathin Free-Standing Polystyrene Films: Thermal Expansion

Coefficient and Physical Aging, Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics 53 (2015) 64-75

[8] U. Richter, G. Dittmar, H. Ketelsen, SpectraRay/3. Measure, modeling, simulation and fits

for enhancing spectroscopic ellipsometers, Sentech Instruments GmbH, 2011

<sup>1</sup> Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk w Zabrze

<sup>2</sup> Zakład Technologii Procesów Materiałowych, Zarządzania i Techniki Komputerowych w Materiałoznawstwie, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska w Gliwicach

Dokończenie ze str. 26.

[6] J.E.K. Schawe, K.U. Hess, The kinetics of the glass transition of silicate glass measured by fast scanning calorimetry, Thermochem. Acta (2019), <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.01.001>

[7] J.E.K. Schawe, P.A. Vermeulen, M. van Drongelen, A new crystallization process in polypropylene highly filled with calcium carbonate, Colloid Polym. Sci. 293 (2015) 1607–1614

[8] J.E.K. Schawe, P. Pötschke, I. Alig, Nucleation efficiency of fillers in polymer crystalliza-

tion studied by fast scanning calorimetry: Carbon nanotubes in polypropylene, Polymer 116 (2017) 160–172

[9] J.E.K. Schawe, F. Budde, I. Alig, Nucleation activity at high supercooling: sorbitol-type nucleating agents in polypropylene, Polymer 153 (2018) 587–596

[10] J.E.K. Schawe, F. Budde, I. Alig, Non-isothermal crystallization of polypropylene with sorbitol-type nucleating agents at cooling rates used in processing, Polym. Intern. 68 (2019) 240–247

\* Dr Jürgen Schawe – Mettler Toledo [www.mt.com/ta-mflashdsc](http://www.mt.com/ta-mflashdsc)