

METODE DE MĂSURARE A POROZITĂȚII STRATURILOR POROASE

Cătălin TRIFAN^{1*}, Aurel BABILUNGA¹

¹Universitatea Tehnică a Moldovei, Facultatea Calculatoare, Informatică și Microelectronică, Departamentul Microelectronică și Inginerie Biomedicală, Centrul Național de Studiu și Testare a Materialelor, gr. MN-181, Chișinău, Republica Moldova

*Autorul corespondent: Trifan Cătălin, catalin.trifan@mib.utm.md

Rezumat. Porozitatea ca concept reprezintă volumul spațiului gol (pori) din interiorul unui material. Importanța studierii acestei proprietăți se explică prin faptul că materialele poroase au o aplicație industrială importantă precum catalizatori, materiale de construcție, ceramice, produse farmaceutice, pigmenți, membrane, electrozi, senzori, componente active în baterii etc. În această lucrare sunt examinate mai multe metode de determinare a porozității materialelor poroase semiconductoare, reliefând avantajele și dezavantajele acestora. Experimental a fost determinat gradul de porozitate a straturilor poroase de InP obținute la tensiuni de anodizare diferite ce rezultă în variația gradului de porozitate de la 30-75 %.

Cuvinte cheie: pori, metode de măsurare, aplicații, porosimetrie, picnometrie

Introducere

Porozitatea este unul dintre factorii care influențează interacțiunile fizice și reactivitatea chimică a solidelor cu gaze și lichide pentru multe aplicații industriale. Porozitatea unui material reprezintă raportul dintre volumul spațiului gol din interiorul materialului și volumul total, se exprimă cel mai des în procente. Varietatea mare de structuri poroase și aplicații industriale a condus la dezvoltarea și utilizarea multor tehnici experimentale pentru determinarea diferitelor caracteristici ale solidelor poroase.

Cel mai des folosite pentru determinarea porozității sunt patru metode: Porosimetria cu mercur, picnometrie cu heliu, analiza imagistică și absorbția apei [1]. Dimensiunea porilor, în termeni simpli, este descrisă de distanța între 2 pereți diametral opuși. Materialele poroase pot fi obținute prin mai multe căi precum descompunerea termică, corodarea chimică / electrochimică, [2] ș.a. Proprietățile comune ale materialelor poroase sunt aria suprafeței specifice (SSA), dimensiunea medie a porilor și distribuția porilor. SSA este definită ca aria suprafeței materialului per unitate de masă. Conform standardelor Uniunii Internaționale de Chimie Pură și Aplicată (IUPAC), porii se clasifică în: micropori (diametrul < 2 nm), mezopori (2 nm < diametrul < 50 nm), macropori (diametrul > 50 nm), [3] Cu toate acestea, există diverse categorii de dimensiuni ale porilor descrise în literatură [4]. Este dificil să se acorde o clasificare consecventă datorită diferențelor în principal în intervalele de macro-, mezo- și micropori, care sunt încă subiectul unor discuții intense.

Scopul acestei lucrări este de a revizui conceptul de porozitate, ce metode de determinare a porozității există și aplicațiile acesteia.

Porosimetria cu mercur

Precum este menționat mai sus, există 4 metode de determinare a porozității, fiecare având abordări diferite bazate pe diferite procese / fenomene fizice.

Porosimetria cu mercur este utilizată pentru a măsura porozitatea unui material prin aplicarea unei presiuni controlate pe o probă scufundată în mercur. Porosimetria cu mercur este una din metode care se bazează pe pomparea mercurului în material cu scopul de a penetra porii cei mai mici. Se folosește mercurul, deoarece are tensiunea superficială mare, respectiv, umectează

puține materiale. Mărimea care reprezintă cuantificarea umectării pereților de către mercur este unghiul de contact care la majoritatea materialelor reprezintă 130-150°. Această metodă necesită presiune de pompare crescândă pentru a penetra cei mai mici pori. Presiunea externă este necesară pentru ca mercurul să pătrundă în porii unui material datorită unghiului de contact ridicat al mercurului. Cantitatea de presiune necesară pentru a pătrunde în pori este invers proporțională cu dimensiunea porilor. Cu cât porul este mai mare, cu atât este mai mică presiunea necesară pentru a pătrunde în por. Cu ajutorul acestei metode pot fi identificați porii cu diametrul 360-0,003 μm și procentul de porozitate. În acest caz, diametrul porilor poate fi calculat folosind ecuația lui Washburn:

$$D = \frac{-4\gamma \cos \theta}{P} \quad (1)$$

unde: D – diametrul porilor, γ – tensiunea superficială, θ – unghiul de contact, P – presiunea aplicată.

Volumul de mercur pompat în material corespunde cu volumul porilor.

Picnometria cu heliu

Această metodă se bazează pe monitorizarea diferenței de presiune dintre 2 încăperi. În momentul introducerii probei în una din încăperi, scade presiunea datorită penetrării gazului în porii închiși și deschiși. Procentul de porozitate poate fi determinat din Ec. 2:

$$P = \frac{d_t - d_b}{d_b} * 100 \quad (2)$$

unde d_t – densitatea adevărată, d_b – densitatea volumică (bulk density).

Analiza imagistică

Această metodă se bazează pe utilizarea instrumentelor de cercetare avansate (microscopul optic, SEM, TEM) care permit identificarea morfologiei porilor (dimensiune, formă, distribuție). În funcție de rezoluția specifică pentru dimensiunea porilor necesară, poate fi utilizată microscopia optică sau electronică. Microscopia permite analiza fiabilă a geometriei și dimensiunilor porilor din gama mezoporilor sau mai sus prin observații directe ale secțiunilor transversale și vederi de pe suprafețele materialelor solide. Apoi imaginile obținute cu ajutorul microscopului sunt prelucrate în soft specializat, spre exemplu ImageJ.

Astfel, în Tab. 1 sunt evidențiate avantajele și dezavantajele acestor metode sus menționate.

Tabelul 1

Compararea metodelor de măsurare a porozității

	Avantaje	Dezavantaje
Porosimetria cu mercur	Hg copie forma porilor Metoda nu necesită instrumentar scump Este relativ simplu de realizat	Hg este toxic Nu toate materialele pot fi măsurate Nu toți porii pot fi măsurați (limita de dimensiune)
Picnometria cu heliu	Precizie mai bună Reproductibilitate înaltă	Nu oferă informații despre morfologia porilor Nu-i posibil de deosebit porii deschiși și închiși
Analiza imagistică	Posibilitate de a studia morfologia porilor	Nu-i posibil de detectat porii închiși Echipament scump
Absorbția apei	Rapida Ușoară Cost-efectivă	Nu oferă informații despre morfologie Rezultatele nu sunt de încredere Apa nu poate pătrunde în porii închiși

Reieșind din cele expuse mai sus metoda absorbției apei este cea mai accesibilă, însă are mai multe dezavantaje, spre exemplu metoda nu poate fi aplicată pentru investigarea materialelor poroase cu proprietăți hidrofobe (nu permit penetrarea apei în interiorul porilor).

Ca o alternativă cost-eficientă și accesibilă în fiecare laborator este metoda prin cântărire. Vom analiza cazul determinării gradului de porozitate a straturilor poroase de InP obținute prin corodarea electrochimică în soluție de 5% HCl. Tehnologia de obținere a straturilor poroase poate fi găsită în lucrările anterioare. [2,5,6]

În cazul dat porozitatea P (%) a straturilor poroase obținute prin corodarea electrochimică poate fi calculată prin măsurători de greutate după formula următoare din Ec. 3:

$$P(\%) = \frac{m - m_1}{m - m_2} \quad (3)$$

Unde: Masa substraturilor semiconductoare masive de InP și anodizate sunt notate ca m și m_1 , respectiv. m_2 este masa probei poroase de InP după înlăturarea stratului poros. Îndepărtarea selectivă a stratului poros de InP se face printr-o scufundare în soluție de HCl:H₃PO₄ cu raportul de 1:1 timp de 20 – 60 secunde în dependentă de adâncimea stratului poros format prin anodizare.

În această lucrare au fost formate mai multe straturi poroase la tensiuni de anodizare diferite ce rezultă în grad de porozitate diferit. Cu cât mai înaltă este tensiunea cu atât mai mare este diametrul porilor și grosimea peretelui devine mai subțire.

Concluzii

Din toate metodele enumerate, cele mai eficiente sunt picnometria și analiza imagistică, deoarece ele oferă mai multe informații despre morfologie și procentul de porozitate, spre deosebire de celelalte. În condiții de laborator prin metodele mai accesibile poate fi considerată metoda de cântărire a masei. Metoda dată poate și aplicată pentru determinarea gradului de porozitate a altor materiale semiconductoare poroase. Cel mai important lucru este de a alege soluția de îndepărtare a stratului poros fără ca să modifice materialul masiv. Au fost fabricate straturi poroase de InP la diferite tensiuni de anodizare și au fost calculate gradul de porozitate al fiecărui strat. A fost stabilit experimental că modificarea tensiunii ne permite de a varia gradul de porozitate în limite mari (30 – 75 %). Concentrația electrolitului precum și temperatura lui influențează esențial gradul de porozitate al straturilor poroase de InP.

Referințe

1. ANDREOLA, F., ROMAGNOLI, M., LEONELLI, C., MISELLI, P., Techniques Used to Determine Porosity In: *American Ceramic Society Bulletin*, 2000, pp.49-52.
2. MONAICO, E.V., TIGINYANU, I., URSAKI, V. Porous semiconductor compounds (Review). In: *Semiconductor Science and Technology*, 2020, **35**, 103001
3. ESPINAL, L., Porosity and its measurement. In: *Characterization of Materials, edited by Elton N. Kaufmann*. 2012
4. ZDRAVKOV, B.D., MARTIN SEFARA, J.J., JANK, J. Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective. In: *Central European Journal of Chemistry*. 5(2), 2007, pp. 385–395.
5. MONAICO, E.I., TRIFAN, C., MONAICO, E.V., TIGINYANU, I. Elaboration of the platform for flexoelectric investigation of GaN microtubes. In: *Journal of Engineering Science*, 2020, 26(4), pp. 45 – 54.
6. TRIFAN, C., BABILUNGA, A. Elaborarea tehnologiei de obținere a platformei pentru studiul proprietăților flexoelectrice. In: *Proceedings of the technical scientific conference of undergraduate, master and PhD students*. 1-3 April 2020, Chisinau, Moldova, Vol. I, pp. 265 – 268.