

ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΥ ΤΗΣ ΥΣΤΕΡΗΣΗΣ
ΤΟΥ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΦΑΣΗΣ ΤΟΥ HgI₂ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΨΥΞΗ
ΜΕ ΤΗΝ ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΑΦΟΡΙΚΗΣ ΚΑΛΟΡΙΜΕΤΡΙΑΣ (DSC).

Σ.Ν.Τουμπεκτσής, Μ.Δαβίτη, Κ.Μ.Παρασκευόπουλος και Ε.Κ.Πολυχρονιάδης

Τμήμα Φυσικής, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη 54124

1. Εισαγωγή

Ο Ιωδιούχος Υδράργυρος (HgI₂) είναι ημιαγωγική ένωση η οποία κάτω από ατμοσφαιρική πίεση έχει δύο φάσεις, την κόκκινη, α-φάση που ανήκει στο τετραγωνικό σύστημα και την κίτρινη β-φάση, που ανήκει στο ορθορομβικό σύστημα. Η κόκκινη φάση είναι σταθερή σε θερμοκρασία δωματίου και μετασχηματίζεται στην κίτρινη φάση κοντά στη θερμοκρασία των 130°C. Ο μετασχηματισμός από την α- στη β- φάση έχει μελετηθεί εκτενώς στο παρελθόν με τη χρήση της τεχνικής της διαφορικής καλοριμετρίας (DSC), [1-5] ενώ πολύ λιγότερο έχει μελετηθεί ο αντίστροφος μετασχηματισμός, από τη β- στην α- φάση.

Στην παρούσα εργασία μελετούμε τον μετασχηματισμό του HgI₂ από τη β- στην α-φάση με τη βοήθεια της τεχνικής της καλοριμετρίας θερμικής ανάλυσης (DSC), κάτω από μη-ισόθερμες συνθήκες.

2. Πειραματικό μέρος

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε η διάταξη θερμικής ανάλυσης SETARAM DSC 141 σε ατμόσφαιρα N₂. Τα δείγματα του ιωδιούχου υδραργύρου είχαν τη μορφή λεπτών φύλλων μάζας 20 mgr περίπου και προήλθαν από το σχισμό κρυστάλλων α-HgI₂ που αναπτύχθηκαν από την αέρια φάση.

Για να παρατηρηθεί ο μετασχηματισμός φάσης β-α, πραγματοποιήθηκαν κύκλοι θέρμανσης-ψύξης, οι οποίοι περιελάμβαναν τη θέρμανση του δείγματος, με σταθερό ρυθμό, από τη θερμοκρασία δωματίου μέχρι τη θερμοκρασία των 160°C, έτσι ώστε να πραγματοποιηθεί ο μετασχηματισμός από την α- στη β-φάση, και στη συνέχεια την ψύξη του δείγματος με σταθερό ρυθμό, από την υψηλή θερμοκρασία στη θερμοκρασία δωματίου, ώστε να πραγματοποιηθεί ο αντίστροφος μετασχηματισμός, από τη β- στην α-φάση.

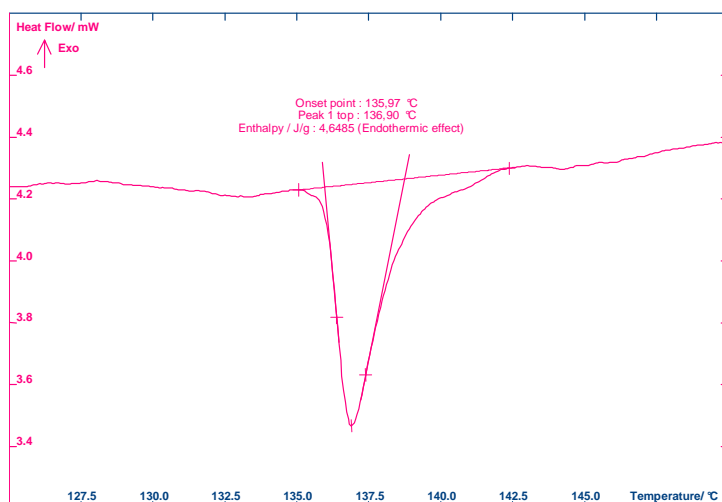
Ο μετασχηματισμός από την α- στη β-φάση καταγράφεται με τη μορφή της ενδόθερμης κορυφής (σχήμα 1), ενώ ο αντίστροφος μετασχηματισμός, από τη β- στην α-φάση καταγράφεται με τη μορφή της εξώθερμης κορυφής (σχήμα 2).

Από το θερμογράφημα υπολογίζονται άμεσα η θερμοκρασία έναρξης του μετασχηματισμού T_{onset} και η θερμοκρασία του μεγίστου του μετασχηματισμού T_{peak}, ενώ η ενθαλπία του μετασχηματισμού ΔH υπολογίζεται από το εμβαδόν που περικλείεται μεταξύ της κορυφής και της γραμμής αναφοράς (baseline) η οποία θεωρείται ευθεία.

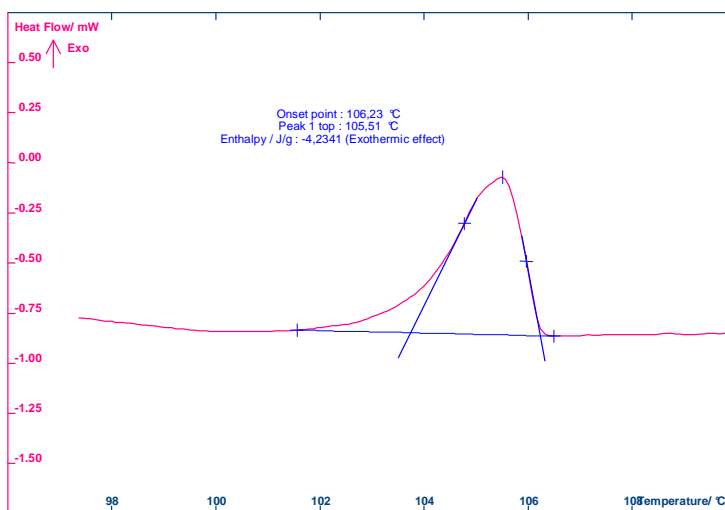
Ως βαθμό μετατροπής του υλικού α_i ορίζεται το ποσοστό του υλικού που έχει μετασχηματισθεί σε δεδομένη θερμοκρασία: $\alpha_i = \frac{\Delta H_i}{\Delta H}$, όπου ΔH η ολική ενθαλπία του μετασχηματισμού, και ΔH_i η μερική ενθαλπία στη θερμοκρασία T_i.

Οι καμπύλες μετασχηματισμού παριστάνουν το ποσοστό του υλικού που έχει μετασχηματισθεί α_i σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία T_i.

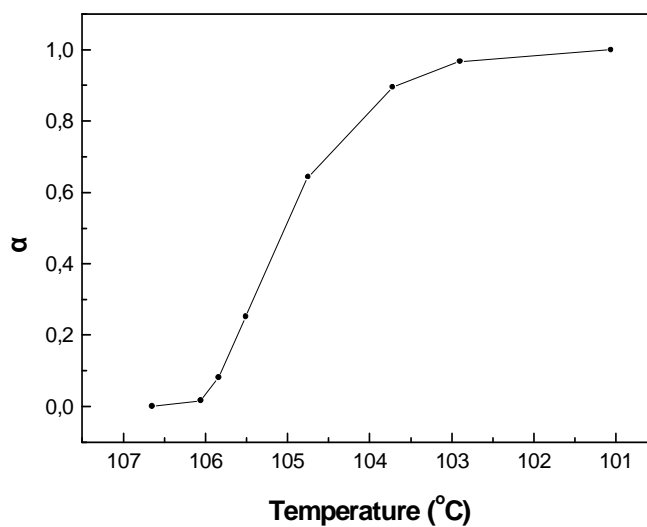
Στο σχήμα 3 έχουμε την καμπύλη μετασχηματισμού του θερμογραφήματος του σχήματος 2. Η καμπύλη είναι S-μορφής που υποδηλώνει ότι ο μετασχηματισμός γίνεται κάτω από μη ισόθερμες συνθήκες και πραγματοποιείται σε ένα θερμοκρασιακό εύρος. Συνεπώς για τις μετρήσεις των θερμοκρασιών επιλέγουμε τη θερμοκρασία έναρξης του μετασχηματισμού T_{onset}.



Σχήμα 1 Θερμογράφημα μετασχηματισμού από την α- στη β-φάση HgI₂

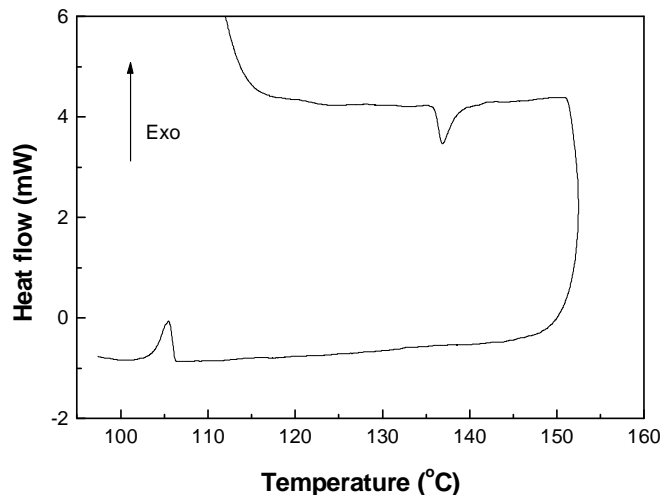


Σχήμα 2 Θερμογράφημα μετασχηματισμού από την β- στην α-φάση HgI₂



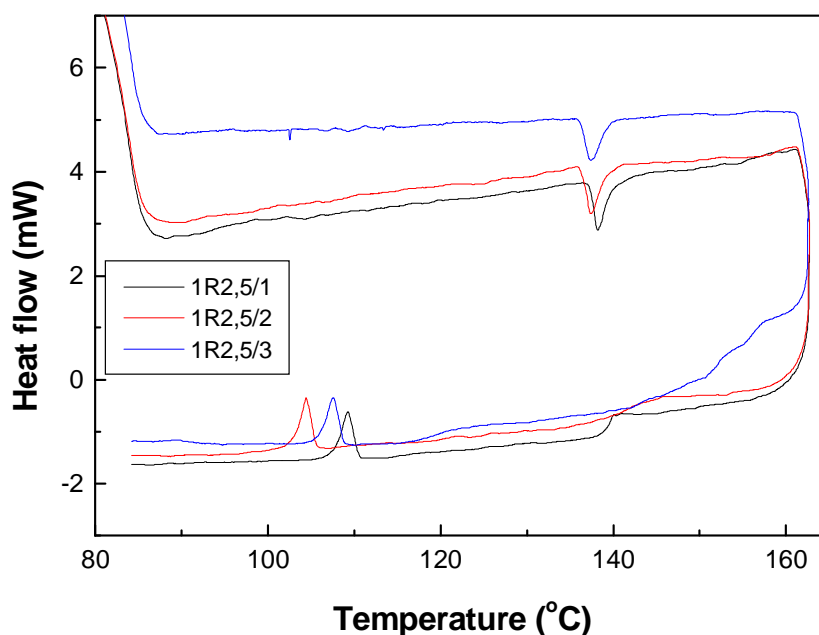
Σχήμα 3 Καμπύλη μετασχηματισμού κατά την ψύξη

Στο σχήμα 4 δίνεται το θερμογράφημα ενός κύκλου θέρμανσης-ψύξης. Είναι φανερό ότι ο μετασχηματισμός β-α ξεκινά σε θερμοκρασία χαμηλότερη της θερμοκρασίας εμφάνισης του α-β μετασχηματισμού. Επομένως υπάρχει υστέρηση στο μετασχηματισμό β-α, που εκδηλώνεται με τη διαφορά ΔT_{onset} των θερμοκρασιών του α-β και του β-α μετασχηματισμού.



Σχήμα 4 Πλήρης κύκλος θέρμανσης – ψύξης

Η επανάληψη των κύκλων σάρωσης κάτω από ίδιες ακριβώς πειραματικές συνθήκες στο ίδιο δείγμα έδειξε ότι η θερμοκρασία του μετασχηματισμού, τόσο β-α όσο και α-β, δεν παρέμενε σταθερή. Όπως φαίνεται από το σχήμα 5, όταν ένα δείγμα υποστεί συνεχόμενες θερμικές επεξεργασίες, ο μετασχηματισμός β-α μετατοπίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η θερμοκρασία επανέρχεται στην αρχική της τιμή, αν μεσολαβήσει διάστημα μερικών ημερών (Πίνακας 1). Ωστόσο η επίδραση της προηγούμενης θερμικής επεξεργασίας στον β-α μετασχηματισμό δεν υπακούει σε ορισμένη νομοτέλεια.



Σχήμα 5 Θερμογραφήματα HgI_2 με ρυθμό ψύξης $2,5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ που έγιναν διαδοχικά (1R2,5/1 και 1R2,5/2) και μετά από δύο ημέρες (1R2,5/3).

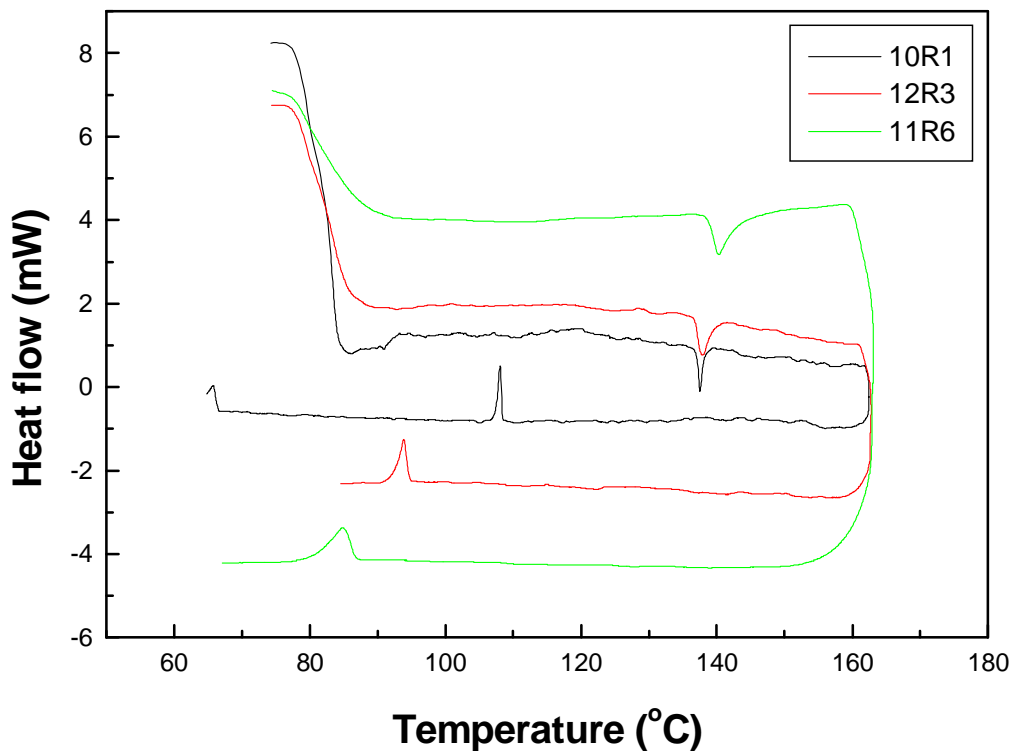
Πίνακας 1 Θερμοκρασία Tonset (°C) και ενθαλπία ΔH (J/g) του α-β μετασχηματισμού, θερμοκρασία T'onset (°C) και ενθαλπία ΔH' (J/g) του β-α μετασχηματισμού T'onset, και υστέρηση ΔT (°C) δείγματος HgI₂ που μετρήθηκε διαδοχικά (1R2,5/1 και 1R2,5/2) και μετά από δύο ημέρες (1R2,5/3).

Δείγμα	Ρυθμός ψύξης (°C/min)	α-β		β-α		ΔT (°C)
		Tonset (°C)	ΔH (J/g)	T'onset (°C)	ΔH' (J/g)	
1R2,5/1	2,5	137,2	5,2	110,52	-4,57	26,68
1R2,5/2	2,5	136,3	5,02	105,61	-5,02	30,69
1R2,5/3	2,5	136,1	5,23	109,2	-5,01	26,80

Στη συνέχεια διερευνήθηκε η επίδραση του ρυθμού ψύξης στη θερμοκρασία μετασχηματισμού από τη β- στην α-φάση. Για το σκοπό αυτό έγιναν πειράματα με διάφορους ρυθμούς ψύξης, από 1 έως 6°C/min. Αντιπροσωπευτικά θερμογραφήματα δίνονται στο σχήμα 6.

Από το σχήμα αυτό φαίνεται ότι το peak μετασχηματισμού μετατοπίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, όσο αυξάνει ο ρυθμός ψύξης.

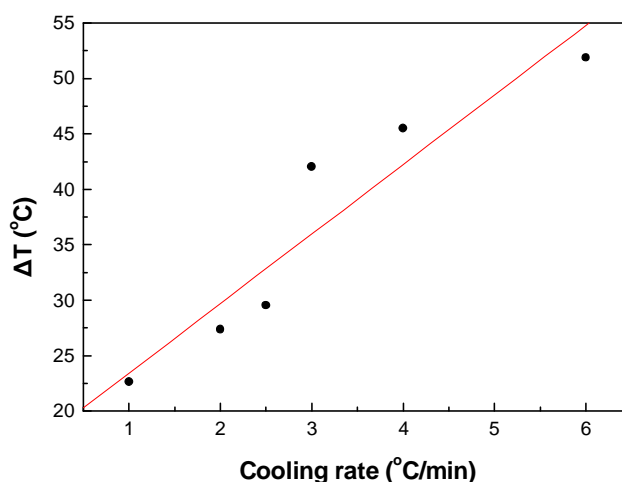
Στον πίνακα 2 είναι συγκεντρωμένα τα αποτελέσματα των αποτιμήσεων των θερμογραφημάτων. Παρατηρούμε την υστέρηση, η οποία είναι παρούσα σε όλα τα δείγματα. Έχει μεγάλη τιμή, που κυμαίνεται από 20 έως 50°C. Από τη γραφική παράσταση της υστέρησης της θερμοκρασίας ΔT συναρτήσει του ρυθμού ψύξης (σχήμα 7), διαπιστώνουμε ότι η αύξηση του ρυθμού ψύξης συνοδεύεται από αύξηση της υστέρησης. Αυτό το αποτέλεσμα μπορεί να εξηγηθεί ως εξής: Η εμφάνιση θερμικής υστέρησης γενικά μπορεί να υποδηλώνει απουσία θερμοδυναμικής ισορροπίας σε όλα τα στάδια του μετασχηματισμού. Οι μικρότεροι ρυθμοί βρίσκονται πιο κοντά σε συνθήκες ισορροπίας. Έτσι, η υστέρηση είναι μικρότερη σε μικρότερους ρυθμούς ψύξης.



Σχήμα 6 Θερμογραφήματα HgI₂ που έγιναν με ρυθμούς ψύξης 1, 3 και 6 °C/min

Πίνακας 2 Θερμοκρασία Tonset (°C) και ενθαλπία ΔH (J/g) του α-β μετασχηματισμού, θερμοκρασία T'onset (°C) και ενθαλπία ΔH' (J/g) του β-α μετασχηματισμού και υστέρηση ΔT (°C)

Δείγμα	Ρυθμός ψύξης °C/min	α-β μετατροπή		β-α μετατροπή		ΔT (°C)
		Tonset (°C)	ΔH (J/g)	T'onset (°C)	ΔH (J/g)	
5	1	135,86	4,35	113,2	-4,35	22,66
5	2	135,42	3,47	108,06	-4,22	27,36
5	2,5	135,22	4,35	105,68	-4,35	29,54
12	3	136,72	5,00	94,69	-4,31	42,03
6	4	138,62	4,69	93,12	-4,44	45,50
11	6	138,61	5,24	86,75	-4,86	51,86



Σχήμα 7 Υστέρηση της θερμοκρασίας ΔT (°C) συναρτήσει του ρυθμού ψύξης (°C/min) δειγμάτων HgI₂ που μετρήθηκαν με διάφορους ρυθμούς ψύξης

3. Συμπεράσματα

Η μελέτη του φαινομένου της υστέρησης του μετασχηματισμού φάσης του HgI₂ παρουσιάζει πολυπλοκότητα. Η προηγούμενη θερμική επεξεργασία του δείγματος επιδρά στη θερμοκρασία μετασχηματισμού κατά την ψύξη. Διαδοχικές και συνεχόμενες θερμικές επεξεργασίες του δείγματος μετατοπίζουν τη θερμοκρασία μετατροπής της β-α φάσης σε χαμηλότερες τιμές. Ο ρυθμός ψύξης επιδρά στην θερμική υστέρηση. Μικρότεροι ρυθμοί ψύξης συνεπάγονται μικρότερη υστέρηση.

Βιβλιογραφία

- [1] Σωκράτης Τουμπεκτσής, Διδακτορική διατριβή, Επετηρίδα Τμήματος Φυσικής Α.Π.Θ. Αρ.4 Τόμος 24, 1988
- [1] S.N.Toubektsis and E.K.Polychroniadis. J. of Thermal Analysis 34, (1988), p.1247-1256
- [2] S.N.Toubektsis, E.K.Polychroniadis and J.Laskowski J. Mater.Sci.Lett. 8, (1989), p.768-770
- [3] S.N.Toubektsis, E.K.Polychroniadis and C.A.Alexiades. J. of Thermal Analysis 36, (1990), p.1057-1061
- [4] M.Daviti, Kchrissafis, K.M.Paraskevopoulos, E.K.Polychroniadis and T.Spassov J. of Thermal Analysis 70, (2002), p.605-614