

Analogous kinetic measurements on the interface illuminated n-GaAs/TMPD in acetonitrile-water mixtures containing 13 mol % CH₃CN lead to a different relationship between s, c and i:

$$[s/6 + s^2/(1-s)] = k' \cdot (c/i) \quad (9)$$

This kinetic law and the observed pH-dependence of the rate constant have led us to propose a reaction scheme, in which reactions (3) and (4) are followed by decomposition step (10) instead of (5):



and in which the stabilization reaction involves electron transfer from the TMPD molecule to the immobile decomposition intermediate X₁-OH. Hence, when lowering the acetonitrile concentration from 42 to 13 mol %, apparently free holes take over the role of the mobile reactive surface species from the intermediates X₁. This fact can be attributed to a drastic decrease in the X₁ concentration due to a shift in the equilibrium (4) which is thought to be caused by the stabilization of the proton in this medium. Indeed, it has been found (3) that the standard free enthalpy of transfer of the proton from water to acetonitrile-water mixtures exhibits a minimum around 22 mol % CH₃CN.

Summarizingly, it can be stated that changes in the composition of the medium may cause changes in the mechanisms of the decomposition and stabilization reactions at the n-GaAs/TMPD interface. It is conceivable that these different mechanisms operate simultaneously, and that their relative rates are influenced by medium effects by influencing the concentrations of the surface decomposition intermediates involved as well as the redox level positions.

References.

- (1) P.A. Kohl and A.J. Bard: J. Electrochem. Soc. 126, 603 (1979).
- (2) S. Lingier, D. Vanmaekelbergh and W.P. Gomes: J. Electroanal. Chem. 228, 77 (1987).
- (3) K.Das, A.K. Das and K.K. Kundu: Electrochim. Acta 26, 471 (1981).

ETUDE DU SYSTEME AgTlTe-HgTe DIAGRAMME D'EQUILIBRE ET CARACTERISATION PHYSIQUE

B.GARDES*, G.BRUN et J.C.TEDENAC

Laboratoire de Physicochimie des Matériaux, USTL
34060 Montpellier Cedex, France

*Departamento de Quimica, UEL, Campus Universitario
86100 Londrina Cedex, Brésil

L'étude du diagramme des équilibres de la coupe AgTlTe-HgTe a montré l'existence de trois solutions solides terminales ainsi que de deux phases intermédiaires. L'une d'elles, Ag₃HgTl₃Te₄, a été caractérisée par ses propriétés physiques.

INTRODUCTION

Le matériau AgTlTe est un semi-conducteur de type p présentant des propriétés thermoélectriques (1,2). A partir de ce composé, plusieurs expériences de dopage ont été réalisées de manière à obtenir une semi-conduction de type n. Notre choix s'est porté sur le mercure comme élément dopant par le fait que l'introduction du mercure divalent doit provoquer un déséquilibre des valences favorable à la création d'impuretés de type n (électrons). D'autre part, les rayons ioniques de Ag⁺ (1.16 Å) et de Hg²⁺ (1.10 Å) sont très voisins permettant l'insertion des atomes de mercure dans la matrice AgTlTe (3).

Nous avons, dans ce travail, procédé à l'étude des équilibres de phase du système AgTlTe-HgTe et à la caractérisation physique des phases mises en évidence.

METHODES EXPERIMENTALES

Les échantillons ont été obtenus par mélange stoechiométrique de AgTlTe et HgTe en tubes de quartz scellés sous un vide de 10^{-4} Torr. Auparavant, AgTlTe et HgTe avaient eux-mêmes été préparés dans les mêmes conditions à partir des éléments argent, thallium, tellure et mercure (pureté 99,99 %).

Chaque composition a subi un traitement thermique comportant une chauffe à 1000 K, une trempe à l'eau suivie d'un recuit à 573 K. Les recuits ont eu une durée de un à trois mois.

L'étude des échantillons a été faite par analyse thermique différentielle et diffraction des rayons X sur poudre à la température ambiante et en chambre de Guinier (Enraf Nonius FR553) à haute température.

DIAGRAMME D'EQUILIBRE

Le système AgTlTe-HgTe est caractérisé par l'existence de trois solutions solides α , α' et β , d'une phase intermédiaire à 25 mole % en HgTe de formule $Ag_3HgTl_3Te_4$, et d'une phase haute température au-dessus de $T=597$ K dans le domaine 30-60 mole % en HgTe (figure 1).

Les solutions solides terminales α et α' correspondent à la dissolution de HgTe par les deux formes allotropiques de AgTlTe. Inversement, la solution solide β correspond à la dissolution de AgTlTe par HgTe.

La phase $Ag_3HgTl_3Te_4$ donne naissance à une solution solide intermédiaire γ dont il n'a pas été possible de déterminer les limites de solubilité. Elle se décompose à $T=677$ K selon la réaction péritectoïde $\gamma \rightleftharpoons \alpha + \delta$.

La phase haute température δ apparaît à $T=597$ K pour la composition correspondant à 52 mole % en HgTe. La présence de cette phase ainsi que son domaine d'existence ont été vérifiés par des essais de diffraction des rayons X à haute température en chambre de Guinier pour des compositions allant de 35 à 75 mole % en HgTe. Elle se décompose à $T=677$ K selon la réaction $\delta \rightleftharpoons \beta + L$.

Il existe cinq invariants dans ce système. Leurs principales caractéristiques sont présentées dans le tableau I.

Tableau I : Invariants du système AgTlTe-HgTe

Invariants	Equilibre	Fraction mol. en HgTe	T K
Eutectoïde	$\gamma + \beta \rightleftharpoons \delta$	0.26-0.94	597
Péritectoïde	$\gamma \rightleftharpoons \alpha + \delta$	0.13-0.27	677
Eutectique	$\alpha + \delta \rightleftharpoons L$	0.11-0.43	686
Polymorphisme	$\alpha \rightleftharpoons \alpha'$	0.05-0.23	702
Péritectique	$\delta \rightleftharpoons \beta + L$	0.55-0.74	722

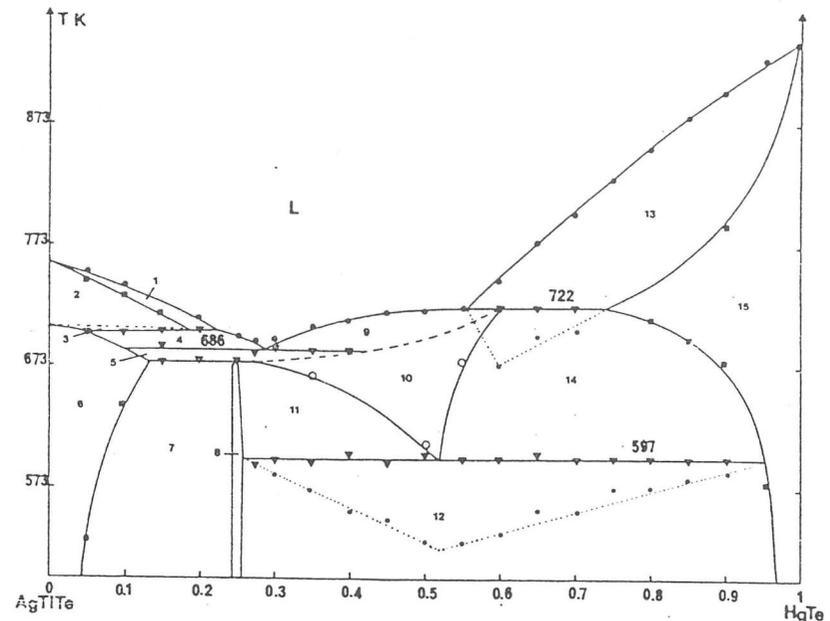


FIG. 1. Diagramme des équilibres de phases dans le système AgTlTe-HgTe. (1) $\alpha' + L$; (2) α' ; (3) $\alpha + \alpha'$; (4) $\alpha + L$; (5) $\alpha + \delta$; (6) α ; (7) $\alpha + \gamma$; (8) γ ; (9) $\delta + L$; (10) δ ; (11) $\gamma + \delta$; (12) $\beta + \gamma$; (13) $\beta + L$; (14) $\beta + \delta$; (15) β . Avec: α = solution solide terminale (AgTlTe)II (1-x) + (HgTe) (x) $x_{max} = 0,13$ à $T = 677$ K; α' = solution solide terminale (AgTlTe)I (1-x) + (HgTe) (x) $x_{max} = 0,18$ à $T = 702$ K; β = solution solide terminale (HgTe) (1-x) + (AgTlTe) (x) $x_{max} = 0,26$ à $T = 722$ K; γ = phase intermédiaire de formule $Ag_3HgTl_3Te_4$; δ = phase intermédiaire haute température.

CARACTERISATION PHYSIQUE

N'ayant pu obtenir de monocristaux de la phase intermédiaire $Ag_3HgTl_3Te_4$, il n'a pas été possible de faire son étude structurale. Elle n'a pu être caractérisée que par son diagramme de poudre X.

Du point de vue des propriétés électriques de cette phase, des mesures de conduction ont été effectuées, à titre exploratoire, sur des échantillons polycristallins par la technique de Van Der Pauw (4). On constate qu'elle est toujours de type p. La conductivité électrique est pratiquement constante de 100 à 400 K, ce qui correspond à un comportement dégénéré. A la température ambiante, elle est égale à $7 (\Omega cm)^{-1}$.

A partir de la phase $Ag_3HgTl_3Te_4$, des compositions présentant un excès de mercure ont été préparées de manière à provoquer un phénomène de compensation dans le composé. Les mesures effectuées ont montré, dans ce cas, une forte diminution de la conductivité électrique et un comportement global de type n.

BIBLIOGRAPHIE

1. J.C.TEDENAC, B.GARDES, G.BRUN, E.PHILIPPOT et M.MAURIN, J. Solid State Chem. 33, 429 (1980).
2. B.PISTOULET, D.COQUILLAT, J.C.TEDENAC, G.BRUN et M.MAURIN, Phys. Status Solidi A 77, 669 (1983).
3. R.D.SHANNON, Acta Crystallogr. Sect. A 32, 751 (1976).
4. L.S.VAN DER PAUW, Philos. Res. Rep. 19, 1 (1958).

INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE ELECTRONIC
STRUCTURE OF PASSIVE FILMS ON AISI 304 STAINLESS STEEL
PHOTOELECTROCHEMISTRY AND IMPEDANCE MEASUREMENTS.

A.M.P.Simões¹, M.G.S.Ferreira¹, B.Rondot², M. da Cunha Belo²

¹Departamento de Eng.ª Quimica, Instituto Superior Técnico,
1096 Lisboa Codex, Portugal.

²Centre d'études de Chimie Métallurgique du CNRS,
15 Rue Georges Urbain, 94400 Vitry-Sur-Seine, France.

Previous studies (1,2) have shown that passive films on stainless steel show semiconductivity. However, little is still known about the effects of the conditions in which the films are formed on their electronic structure.

In this work the influence of temperature is shown. For that purpose, studies have been made with passive films formed at different temperatures (8-65°C) and an imposed potential of 0.8V(SCE) in a borate-boric acid solution (pH 9.2). Photoelectrochemical and impedance techniques have been used, according to experimental procedure described elsewhere (2).

The results indicate an exponential increase of passive current with temperature (Fig.1), whereas the values of the band gap, E_g , obtained from the following equation (3):

$$(h \nu \eta)^{1/n} = B (E_g - h \nu) \quad (1)$$

shown little dependence on temperature (Fig.2).