

УДК 661.657:536.421.1:539.89

V. L. Solozhenko

LSPM–CNRS, Université Sorbonne Paris Nord, Villetaneuse, France
vladimir.solozhenko@univ-paris13.fr

Про плавлення арсеніду бору під тиском

*Плавлення кубічного арсеніду бору (ВAs) досліджено за тиску до 8 ГПа з використанням *in situ* вимірювань електричного опору. Виявлено, що вище 2,5 ГПа ВAs плавиться конгруентно, а крива плавлення має від'ємний нахил (53 ± 5 К/ГПа), що вказує на більшу густину розплаву порівняно з твердою фазою. Температура плавлення ВAs за атмосферного тиску становить 2410(30) К.*

Ключові слова: арсенід бору, плавлення, високий тиск, висока температура.

Кубічний (*F-43m*) арсенід бору (ВAs) є напівпровідником з непрямою забороненою зоною $\sim 1,5$ еВ [1] і твердістю за Віккерсом 22 ГПа [2], що характеризується цікавим поєднанням механічних [2], теплових і електричних [3] властивостей, а також надвисокою теплопровідністю (поступається лише алмазу) [4], що робить його матеріалом вибору для широкого спектру технічних застосувань. Крім того, ВAs представляє особливий інтерес, оскільки є найбільш ковалентною сполукою III–V з іонністю Філіпса $f_i = 0,002$ [5].

За атмосферного тиску розкладання ВAs спостерігали вже за температури 1400 К [6], тому його температура плавлення не була встановлена. Можна було б очікувати, що температура розкладання ВAs буде вищою під тиском, але до цього часу його поведінку під високим тиском вивчали лише за кімнатної температури [7]. У [7] вперше досліджено плавлення ВAs за тиску до 8 ГПа.

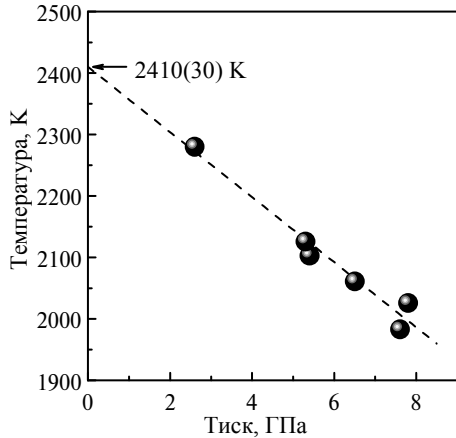
Однофазний полікристалічний кубічний ВAs було синтезовано реакцією аморфного бору (Grade I ABCR) і миш'яку (Sigma-Aldrich, 99,997%) за тиску 4 ГПа і температури 1600 К за методом, описаним в [8]. Параметр ґратки зразка становив $a = 4,777(1)$ Å, що добре узгоджується з літературним значенням ($4,7776(2)$ Å [9]).

Плавлення ВAs в діапазоні тисків 2,5–7,7 ГПа досліджували *in situ* методом вимірювання електричного опору [10] у спеціально сконструйованій високотемпературній комірці [11] апарата високого тиску типу “тороїд”. Комірку було відкалібровано тиском за кімнатної температури з використанням

фазових переходів в Ві (2,55 і 7,7 ГПа), PbSe (4,2 ГПа) і PbTe (5,2 ГПа). Калібрування температури під тиском проводили з використанням добре відомих реперних точок: плавлення Si, NaCl, CsCl, Pt, Rh, Al₂O₃, Mo і потрійної евтектики Ni–Mn–C. В усьому дослідженому діапазоні тисків і температур не виявлено жодних ознак хімічної взаємодії ВAs з графітовими електричними входами. Експериментальні дані наведено на рисунку.

Крива плавлення ВAs (штрихова лінія, отримана методом найменших квадратів), має від'ємний нахил $-53(5)$ К/ГПа, що вказує на вищу густину розплаву ВAs порівняно з твердою фазою в досліджуваному діапазоні тисків. Подібну поведінку плавлення раніше спостерігали для кубічного фосфіду бору (BP) [12]. Екстраполяція лінії плавлення ВAs в область низьких тисків дозволяє оцінити його температуру плавлення за атмосферного тиску в 2410(30) К, що на ~ 400 К нижче температури плавлення фосфіду бору [12]. Параметри ґратки зразків, загартованих з різних тисків одразу після плавлення (перегрів не перевищував 100 К), дуже близькі до літературних значень, а на дифрактограмах відсутні лінії інших фаз (В₁₂As₂, миш'яку, бору тощо), що свідчить про конгруентний тип плавлення ВAs за тисків вище 2,5 ГПа.

У разі значного (> 300 К) перегріву відносно лінії плавлення розплав ВAs виявляється нестійким і зазнає диспропорціонування на субарсенід миш'яку і субарсенід бору В₁₂As₂, дифракційні лінії яких присутні на рентгенівських дифрактограмах загартованих зразків.



Залежність температури плавлення ВAs від тиску; штрихова лінія – лінійна апроксимація кривої плавлення, визначена методом найменших квадратів.

ПОДЯКА

Автор дякує доктору В. А. Муханову за допомогу в проведенні експериментів за високих тисків.

ФІНАНСУВАННЯ

Дана робота не фінансувалася із зовнішніх джерел.

V. L. Solozhenko

LSPM-CNRS, Université Sorbonne Paris Nord, Villetaneuse, France

On melting of boron arsenide under pressure

Melting of cubic boron arsenide, ВAs, has been studied at pressures up to 8 GPa using in situ electrical resistivity measurements. It was found that above 2.5 GPa ВAs melts congruently, and the melting curve has a negative slope (-53 ± 5 K/GPa), indicating a higher density of the melt as compared to the solid phase. The melting point of ВAs at ambient pressure has been estimated to be 2410(30) K.

Keywords: boron arsenide, melting, high pressure, high temperature.

1. Wang S., Swingle S.F., Ye H., Fan F.-R.F., Cowley A.H., Bard A.J. Synthesis and characterization of a *p*-type boron arsenide photoelectrode. *J. Am. Chem. Soc.* 2012. Vol. 134, no. 27. P. 11056–11059.
2. Tian F., Luo K., Xie C., Liu B., Liang X., Wang L., Gamage G.A., Sun H., Ziyace H., Sun J., Zhao Z., Xu B., Gao G., Zhou X.-F., Ren Z. Mechanical properties of boron arsenide single crystal. *Appl. Phys. Lett.* 2019. Vol. 114, art. 131903.
3. Kang J.S., Li M., Wu H., Nguyen H., Hua Y. Basic physical properties of cubic boron arsenide. *Appl. Phys. Lett.* 2019. Vol. 115, art. 122103.
4. Tian F., Ren Z. High thermal conductivity in boron arsenide: From prediction to reality. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019. Vol. 131, no. 18. P. 5882–5889.
5. García A., Cohen M.L. First-principles ionicity scales. I. Charge asymmetry in the solid state. *Phys. Rev. B.* 1993. Vol. 47, no. 8. P. 4215–4220.
6. CRC Handbook of Chemistry and Physics / ed. W.M. Haynes. 92nd ed., Boca Raton, FL: CRC Press, 2011. 2656 p.
7. Greene R.G., Luo H., Ruoff A.L., Trail S.S., DiSalvo F.J. Pressure induced metastable amorphization of BAs: Evidence for a kinetically frustrated phase transformation. *Phys. Rev. Lett.* 1994. Vol. 73, no. 18. P. 2476–2479.
8. Osugi J., Shimizu K., Tanaka Y. Chemical reaction at high temperature and high pressure. II Reaction of boron and arsenic at high temperature and high pressure. *Proc. Jap. Acad.* 1966. Vol. 42, no. 1. P. 48–53.
9. Eliseev A.A., Babitsyuna A.A., Medvedeva Z.S. X-ray investigation of the arsenic-boron system. *Russ. J. Inorg. Chem.* 1964. Vol. 9. P. 633–636.
10. Mukhanov V.A., Solozhenko V.L. On electrical conductivity of melts of boron and its compounds under pressure. *J. Superhard Mater.* 2015. Vol. 37, no. 4. P. 289–291.
11. Mukhanov V.A., Sokolov P.S., Solozhenko V.L. On melting of B₄C boron carbide under pressure. *J. Superhard Mater.* 2012. Vol. 34, no. 3. P. 211–213.
12. Solozhenko V.L., Mukhanov V.A. On melting of boron phosphide under pressure. *J. Superhard Mater.* 2015. Vol. 37, no. 6. P. 438–439.

Надійшов до редакції 05.04.24

Після доопрацювання 05.04.24

Прийнятий до опублікування 08.04.24