

V. L. Solozhenko

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

Температури плавлення (над)твердих кубічних пніктидів бору

На основі аналізу встановленого емпіричного зв'язку між пружними константами і температурами плавлення кубічних пніктидів елементів IIIa групи спрогнозовано температури плавлення гіпотетичних кубічних пніктидів BSb і BBi. Проведено критичний аналіз даних плавлення (над)твердих кубічних пніктидів бору BX (X = N, P, As, Sb, Bi) і показано, що їхні температури плавлення за атмосферного тиску, а також їхня твердість за Віккерсом є лінійними функціями числа Менделєєва пніктогену.

Ключові слова пніктиди бору, температури плавлення, пружні константи, твердість.

Кубічні (*F*-43*m*) пніктиди бору, BX (X = N, P, As), є тугоплавкими і малостисливими фазами, характеризуються цікавим поєднанням фізичних і хімічних властивостей, що робить їх матеріалами вибору для широкого спектру інженерних застосувань [1–6]. Хоча пніктиди бору є усталеною і досить добре вивченою групою сполук, деякі з їхніх фундаментальних властивостей все ще залишаються недостатньо вивченими, зокрема температури плавлення. За атмосферного тиску всі ці сполуки починають розкладатися за температур, нижчих за температуру плавлення, тому експериментально визначити температуру плавлення неможливо.

Очікується, що температури розкладу пніктидів бору зростатимуть під тиском, тому дослідження їхнього плавлення за високих тисків видається єдиним шляхом для експериментальної побудови кривих плавлення, екстраполяція яких в область низьких тисків дозволила б правильно оцінити температури плавлення за атмосферного тиску ($T_{пл}$). У такій спосіб було визначено температури плавлення кубічних BP і BAs за атмосферного тиску 2840(40) [7] і 2410(30) [8] відповідно. Для оцінки температури плавлення кубічного BN за атмосферного тиску крива плавлення цієї фази на рівноважній *p*-*T* фазовій діаграмі нітриду бору [9] була екстрапольована до нульового тиску, що дало значення $T_{пл} = 3250(50)$ К.

Що стосується кубічних BSb і BBi, то їх ще не синтезовано і вивчено лише теоретичними методами (див. недавню роботу [10] і посилання на неї). Фазові діаграми систем B–Sb [11] і B–Bi [12] за атмосферного тиску мають однакову топологію, що характеризується відсутністю бінарних сполук і наявністю неінваріантних реакцій розпаду рідкої фази на β -ромбічний бор і парову фазу. Тому кубічні BSb і BBi, які вважаються основними фазами, є гіпотетичними. Однак їхнє утворення за високих тисків і високих температур є дуже ймовірним.

Для оцінки температур плавлення цих гіпотетичних фаз за атмосферного тиску використано підхід, розглянутий раніше для випадку кубічних металів, де було встановлено емпіричну лінійну залежність між температурою плавлення і константами пружності (зокрема, C_{11}), яку використовували для прогнозних цілей [13]. У нашому випадку розглянуто залежність $T_{пл}$ від C_{11} для кубічних пніктидів елементів IIIа групи. Дані для C_{11} за кімнатної температури отримано з довідника пружних констант монокристалів, опублікованого Сіммонсом і Вангом [14], а також з більш пізніх оригінальних публікацій [10, 15–17]. Дані про температуру плавлення взято з [7, 8, 18, 19]. Кореляція для восьми сполук (рис. 1, сірі сфери) досить добра в широкому діапазоні температур плавлення (від 1215 К для InAs до 3020 К для AlN). За методом найменших квадратів отримано пряму лінію, що найкраще відповідає $T_{пл}(K) = 732,0 + 6,422C_{11}$ (ГПа). Це рівняння представлено пунктирною лінією на рис. 1. Отже, C_{11} є високоефективним предиктором $T_{пл}$ для кубічних III–V напівпровідникових сполук і може бути використаний для оцінки температур плавлення гіпотетичних кубічних BSb і BBi, про які було повідомлено раніше [10]. З використанням значення C_{11} 182 ГПа для BSb і 124 ГПа для BBi (обидва взяті з [10]) температури плавлення оцінено як 1890 і 1525 К відповідно (див. рис. 1, чорні сфери).

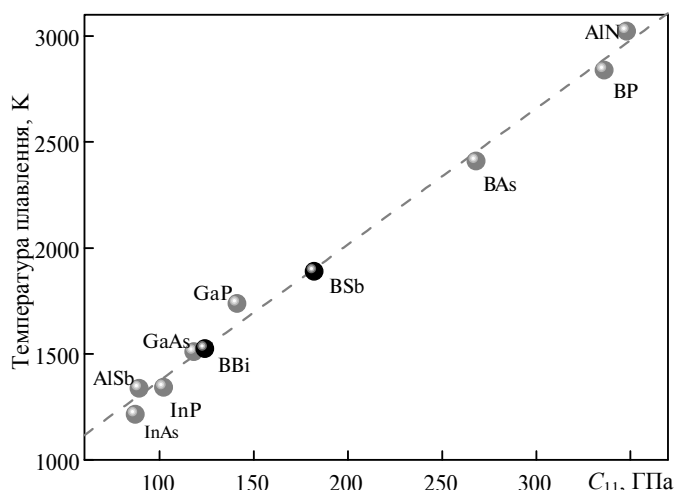


Рис. 1. Зв'язок між температурами плавлення і пружними константами C_{11} для кубічних пніктидів елементів групи IIIа: штрихова лінія – наближення до даних за методом найменших квадратів.

У таблиці наведено дані про температуру плавлення, пружну константу C_{11} і твердість за Віккерсом (H_V) усіх кубічних пніктидів бору, а також числа Менделєєва (ЧМ) пніктогену згідно з неемпіричною універсальною послідовністю елементів (УПЕ) [20]. На рис. 2 показано температури плавлення кубічних пніктидів бору в залежності від числа Менделєєва пніктогену. Лінійність цієї залежності очевидна. Зв'язок між твердістю за Віккерсом і числом Менделєєва пніктогену також майже лінійний для всіх кубічних пніктидів бору (рис. 3). Нарешті, спостережений зв'язок між температурами плавлення і твердістю за Віккерсом кубічних пніктидів бору (рис. 4) повністю узгоджується з термодинамічною моделлю твердості [24, 25].

Пружна константа C_{11} , температура плавлення ($T_{пл}$) і твердість за Вікерсом (H_v) кубічних пніктидів бору, числа Менделєєва (ЧМ) пніктогенів за даними УПЕ; невизначеність значень (якщо вона є) наведено в дужках поряд зі значеннями

	C_{11} , ГПа	$T_{пл}$, К	H_v , ГПа	ЧМ [20]
BN	820 [15]	3250(50) ^{pw}	49 [21,22]	94
BP	336 [17]	2840(40) [7]	34(2) [23]	81
BA _s	268 [10]	2410(30) [8]	22(3) [6]	71
BS _b	182 [10]	1890 ^{pw}	18 [10]	56
BB _i	124 [10]	1525 ^{pw}	14 [10]	51

Примітка. *pw* – дана робота.

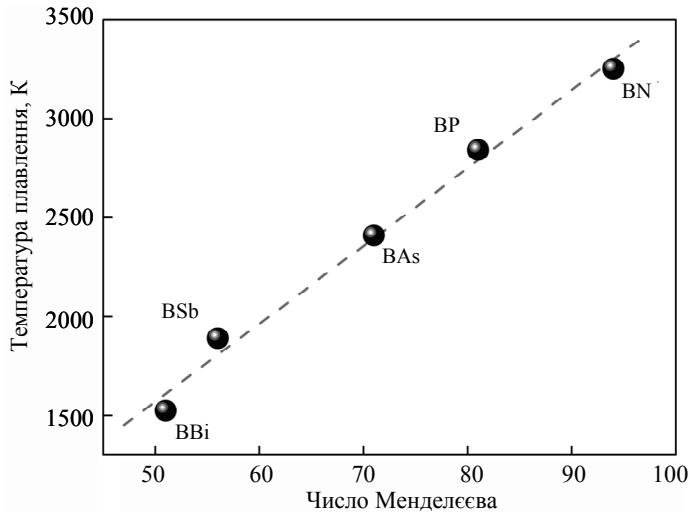


Рис. 2. Зв'язок між температурами плавлення кубічних пніктидів бору та числами Менделєєва пніктогенів: пунктирна лінія – наближення за методом найменших квадратів.

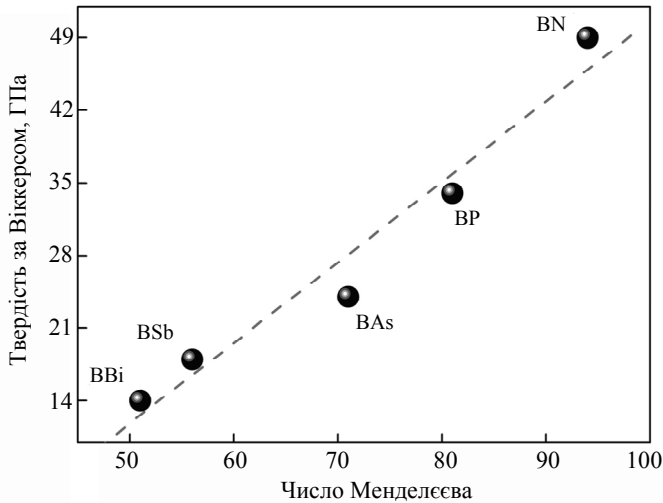


Рис. 3. Зв'язок між твердістю за Вікерсом кубічних пніктидів бору та числами Менделєєва пніктогенів: пунктирна лінія – наближення за методом найменших квадратів.

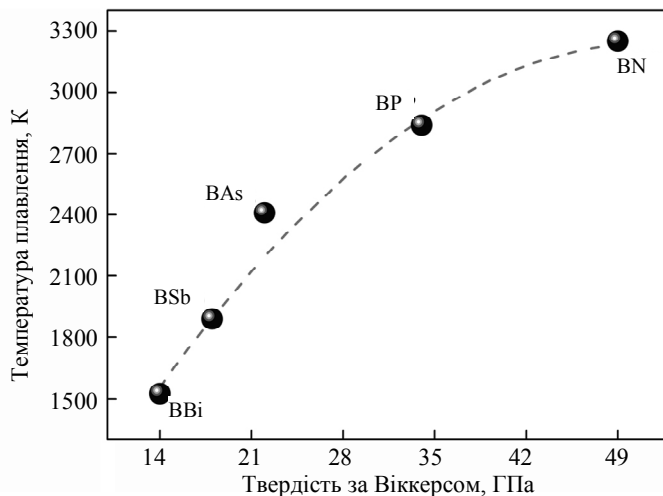


Рис. 4. Залежність між температурою плавлення та твердістю за Віккерсом кубічних пніктидів бору; пунктирна лінія наведена лише для ілюстрації.

ФІНАНСУВАННЯ

Дану роботу не було профінансовано із зовнішніх джерел. Жодних додаткових грантів для проведення або керівництва цим дослідженням отримано не було.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори цієї роботи заявляють про відсутність конфлікту інтересів.

V. L. Solozhenko

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

Melting temperatures of (super)hard cubic boron pnictides

Based on the analysis of the established empirical relationship between the elastic constants and the melting temperatures for cubic pnictides of group IIIa elements, the melting temperatures of hypothetical cubic BSb and BBi have been predicted. A critical analysis of the melting data for the (super)hard cubic boron pnictides BX (X = N, P, As, Sb, Bi) has been performed, and it has been shown that their melting temperatures at ambient pressure, as well as their Vickers hardness, are a linear functions of the pnictogen Mendeleev number.

Keywords: boron pnictides, melting temperatures, elastic constants, hardness.

1. DeVries R.C. Cubic Boron Nitride: Handbook of Properties. Boston: General Electric Company, 1972. 178 p.
2. Chilleri J., Siddiqua P., Shur M.S., O'Leary S.K. Cubic boron nitride as a material for future electron device applications: A comparative analysis. *Appl. Phys. Lett.* 2022. Vol. 120, no. 12, art. 122105.
3. Kumashiro Y., Hirabayashi M., Takagi S. Boron phosphide as a refractory semiconductor. *MRS Proc.* 1989. Vol. 162. P. 585–594.
4. K. Woo, K. Lee, K. Kovnir, BP: synthesis and properties of boron phosphide. *Mater. Res. Express.* 2016. Vol. 3, no. 7, art. 074003.
5. 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.

6. 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.
7. Solozhenko V.L., Mukhanov V.A. On melting of boron phosphide under pressure. *J. Superhard Mater.* 2015. Vol. 37, no. 6. P. 438–439.
8. Solozhenko V.L. On melting of boron arsenide under pressure. *J. Superhard Mater.* 2024. Vol. 46, no. 4.
9. Solozhenko V.L., Turkevich V.Z., Holzapfel W.B. Refined phase diagram of boron nitride. *J. Phys. Chem. B.* 1999. Vol. 103, no. 15. P. 2903–2905.
10. Solozhenko V.L., Matar S.F. High-pressure phases of boron pnictides BX (X = As, Sb, Bi) with quartz topology from first principles. *Crystals.* 2024. Vol. 14, no. 3, art. 221.
11. Okamoto H. BSb (BoronAntimony). *J. Phase Equil.* 1991. Vol. 125, no. 3. P. 391–393.
12. Okamoto H. B-Bi (Boron-Bismuth). *J. Phase Equil.* 1991. Vol. 125, no. 3. P. 391.
13. Fine M.E., Brown L.D., Marcus H.L. Elastic constants versus melting temperature in metals. *Scr. Metall.* 1984. Vol. 18, no. 9. P. 951–956.
14. Simmons G., Wang H. *Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregate Properties: A Handbook* (2nd ed.). Cambridge, MA: MIT Press, 1971.
15. Grimsditch M., Zouboulis E.S., Polian A. Elastic constants of boron nitride. *J. Appl. Phys.* 1994. Vol. 76, no. 2. P. 832–834.
16. Ruiz E., Alvarez S., Alemany P. Electronic structure and properties of AlN. *Phys. Rev. B.* 1994. Vol. 49, no. 11. P. 7115–7123.
17. Solozhenko V.L., Matar S.F. Superdense hexagonal BP and AlP with quartz topology: Crystal chemistry and DFT study. *Crystals*, 2023. Vol. 13, no. 12, art. 1622.
18. CRC Handbook of Chemistry and Physics / eds. W.M. Haynes (ed-in-chief), D.R. Lide, T.J. Bruno. CRC Press, Taylor & Francis Group. Boca Raton, 2014–2015. (95nd ed.). 2666 p.
19. Slack G.A. Growth of AlN single crystals. *MRS Proc.* 1998. Vol. 512. P. 35–40.
20. Allahyari Z., Oganov A.R. Nonempirical definition of the Mendeleev numbers: Organizing the chemical space. *J. Phys. Chem. C.* 2020. Vol. 124, no. 43. P. 23867–23878.
21. Taniguchi T., Akaishi M., Yamaoka S. Mechanical properties of polycrystalline translucent cubic boron nitride as characterized by the Vickers indentation method. *J. Am. Ceram. Soc.* 1996. Vol. 79, no. 2. P. 547–549.
22. Dub S., Lytvyn P., Strelchuk V., Nikolenko A., Stubrov Y., Petrusha I., Taniguchi T., Ivakhnenko S. Vickers hardness of diamond and cBN single crystals: AFM approach. *Crystals.* 2017. Vol. 7, no. 12, art. 369.
23. Solozhenko V.L., Bushlya V. Mechanical properties of boron phosphides. *J. Superhard Mater.* 2019. Vol. 41, no. 2. P. 84–89.
24. Mukhanov V.A., Kurakevych O.O., Solozhenko V.L. The interrelation between hardness and compressibility of substances and their structure and thermodynamic properties. *J. Superhard Mater.* 2008. Vol. 30, no. 6. P. 368–378.
25. Mukhanov V.A., Kurakevych O.O., Solozhenko V.L. Hardness of materials at high temperature and high pressure. *Phil. Mag.* 2009. Vol. 89, no. 25. P. 2117–2127.

Надійшов до редакції 22.05.24

Після доопрацювання 22.05.24

Прийнятий до опублікування 24.05.24