

УДК 546.22/.27:620.193:666.3-135

V. L. Solozhenko

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

Про плавлення халькогенідів бору B_6S і B_6Se під тиском

*Плавлення нових халькогенідів бору, орторомбічних B_6S і B_6Se , було досліджено за тисків до 8 ГПа за допомогою вимірювання електроопору *in situ*. Виявлено, що вище 2,5 ГПа обидва халькогеніди плавляться конгруентно, а криві плавлення мають від'ємний нахил ($-61(5)$ К/ГПа для B_6S і $-80(2)$ К/ГПа для B_6Se), що вказує на вищу густину розплавів порівняно з твердими фазами. Температури плавлення за атмосферного тиску були оцінені як 2190(30) К для B_6S і 2347(12) К для B_6Se .*

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

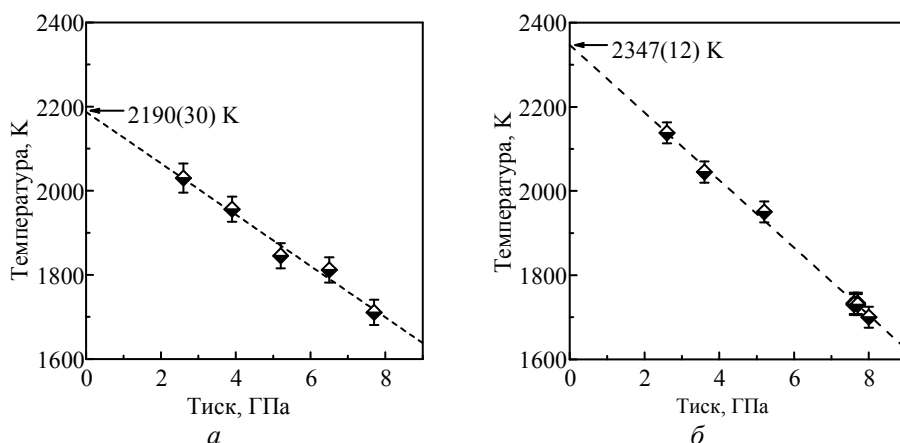
Два нових халькогеніди бору, B_6S і B_6Se , нещодавно було синтезовано хімічною взаємодією елементарного бору з розплавами сірки та селену за високих тисків і температур [1]. Обидві фази мають орторомбічну симетрію і належать до однієї просторової групи $Pmna$, що незвично для боровмісних сполук легких елементів. Халькогеніди B_6S і B_6Se є малостисливими фазами [1, 2], що мають високу твердість за Віккерсом [1] та відносно високу стійкість до окиснення [3].

В даній роботі було досліджено плавлення нових халькогенідів бору за тисків до 8 ГПа.

Однофазні полікристалічні орторомбічні B_6S і B_6Se було синтезовано реакцією аморфного бору (Grade I ABCR) з сіркою і селеном (обидва Alfa Aesar, 99,5 %) за тиску 6,1 ГПа і температури 2700 К в апараті високого тиску типу “тороїд” за методикою, описаною раніше [1]. Плавлення обох халькогенідів бору в діапазоні тисків 2,5–8,0 ГПа вивчали *in situ* за допомогою вимірювання електроопору [4] у спеціально сконструйованій високотемпературній комірці [5] апарата високого тиску типу “тороїд”. Комірка була відкалібрована 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, Al_2O_3 , Mo і потрійної евтектики Ni–Mn–C. У

всьому досліджуваному діапазоні тисків і температур не виявлено жодних ознак хімічної взаємодії між зразками та графітовими електричними входами. Зразки, відновлені з експериментів під високим тиском, було досліджено методом порошкової рентгенівської дифракції (дифрактометр Equinox 1000 Inel, випромінювання $\text{CuK}\alpha$).

Експериментальні дані наведено на рисунку. Криві плавлення B_6S і B_6Se (штрихові лінії, отримані методом найменших квадратів) мають від'ємні нахили $-61(5)$ К/ГПа і $-80(2)$ К/ГПа відповідно, що вказує на вищу густину розплавів обох халькогенідів бору порівняно з твердими фазами в дослідженому діапазоні тисків. Подібну поведінку плавлення раніше спостерігали для орторомбічного силіциду бору B_6Si (нахил плавлення становить $31(2)$ К/ГПа) [6]. І навпаки, у випадку ромбоєдричних боровмісних сполук легких елементів (B_6O , B_{13}N_2 , B_{12}P_2) нахили плавлення додатні [7–9] і змінюються від $23(6)$ К/ГПа для B_{12}P_2 [9] до ~ 60 К/ГПа для B_6O [7]. Така значна різниця в поведінці плавлення боровмісних твердих тіл з орторомбічною і ромбоєдричною кристалічними структурами, очевидно, пов'язана з різницею в структурі (а отже, і густині) їхніх розплавів.



Температура плавлення орторомбічних B_6S (а) і B_6Se (б) у залежності від тиску: напівзаповнені алмази показують початок плавлення, визначений *in situ* за допомогою вимірювань електричного опору; штрихові лінії – лінійна апроксимація кривих плавлення.

Екстраполяція ліній плавлення в область низького тиску дозволяє оцінити температури плавлення за атмосферного тиску $2190(30)$ К для B_6S і $2347(12)$ К для B_6Se , що близько до температури плавлення ромбічного бору $\beta\text{-B}_{106}$ (~ 2360 К [10]).

Параметри ґраток зразків, загартованих під різним тиском одразу після плавлення (перегрів відносно кривої плавлення не перевищував 100 К), точно такі самі, як у вихідних B_6S і B_6Se , а в дифрактограмах відсутні лінії інших фаз, що свідчить про конгруентний тип плавлення обох халькогенідів бору за тиску вище 2,5 ГПа.

ФІНАНСУВАННЯ

Дана робота не фінансувалася із зовнішніх джерел.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автор цієї роботи заявляє про відсутність конфлікту інтересів.

ПОДЯКА

Автор висловлює подяку д-ру В. А. Муханову за допомогу в проведенні експериментів з високим тиском.

V. L. Solozhenko

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

On the melting of boron chalcogenides B₆S and B₆Se
under pressure

Melting of new of boron-rich chalcogenides, orthorhombic B₆S and B₆Se, has been studied at pressures up to 8 GPa using in situ electrical resistivity measurements. It was found that above 2.5 GPa both chalcogenides melt congruently, and the melting curves have a negative slope (-61(5) K/GPa for B₆S and -80(2) K/GPa for B₆Se), indicating a higher density of the melts compared to the solid phases. The melting points at ambient pressure were estimated to be 2190(30) K for B₆S and 2347(12) K for B₆Se.

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

1. Cherednichenko K.A., Mukhanov V.A., Wang Z., Oganov A.R., Kalinko A., Dovgaliuk I., Solozhenko V.L. Discovery of new boron-rich chalcogenides: orthorhombic B₆X (X = S, Se). *Sci. Rep.* 2020. Vol. 10, art. 9277.
2. Cherednichenko K.A., Le Godec Y., Solozhenko V.L. Equations of state of new boron-rich selenides B₆Se and B₁₂Se. *High Press. Res.* 2021. Vol. 41, no. 3. P. 267–274.
3. Solozhenko V.L. Oxidation resistance of hard boron-rich chalcogenides B₆X and B₁₂X (X = S, Se). *J. Superhard Mater.* 2021. Vol. 43, no. 6. P. 455–456.
4. 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.
5. 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.
6. Solozhenko V.L., Mukhanov V.A., Brazhkin V.V. Melting and decomposition of orthorhombic B₆Si under high pressure. *High Press. Res.* 2020. Vol. 40, no. 4. P. 488–494.
7. Solozhenko V.L., Lathe C. On the melting temperature of B₆O. *J. Superhard Mater.* 2007. Vol. 29, no. 4. P. 259–260.
8. Solozhenko V.L., Mukhanov V.A. On melting of boron subnitride B₁₃N₂ under pressure. *J. Superhard Mater.* 2017. Vol. 39, no. 2. P. 147–148.
9. Solozhenko V.L., Mukhanov V.A., Sokolov P.S., Le Godec Y., Cherednichenko K.A., Konôpková Z. Melting of B₁₂P₂ boron subphosphide under pressure. *High Press. Res.* 2016. Vol. 36, no. 2. P. 91–96.
10. Solozhenko V.L., Kurakevych O.O. Equilibrium *p-T* phase diagram of boron: experimental study and thermodynamic analysis. *Sci. Rep.* 2013. Vol. 3, art. 2351.

Надійшла до редакції 23.12.24

Після доопрацювання 23.12.24

Прийнята до опублікування 25.12.24