

УДК 546.22/.27

V. L. Solozhenko

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

Плавлення боровмісних халькогенідів $B_{12}S$ і $B_{12}Se$ під тиском

*Плавлення боровмісних халькогенідів, ромбоєдричних $B_{12}S$ і $B_{12}Se$, досліджено за тисків до 8 ГПа за допомогою вимірювань електричного опору *in situ*. Виявлено, що вище 2,5 ГПа обидва халькогеніди плавляться конгруентно. Крива плавлення $B_{12}Se$ має від'ємний нахил $-30(3)$ К/ГПа, що вказує на вищу густину розплаву порівняно з твердою фазою, тоді як для $B_{12}S$ спостерігали надто незвичиний нульовий нахил $-1(2)$ К/ГПа. Температури плавлення за атмосферного тиску були оцінені як 2270(7) К для $B_{12}S$ і 2250(16) К для $B_{12}Se$.*

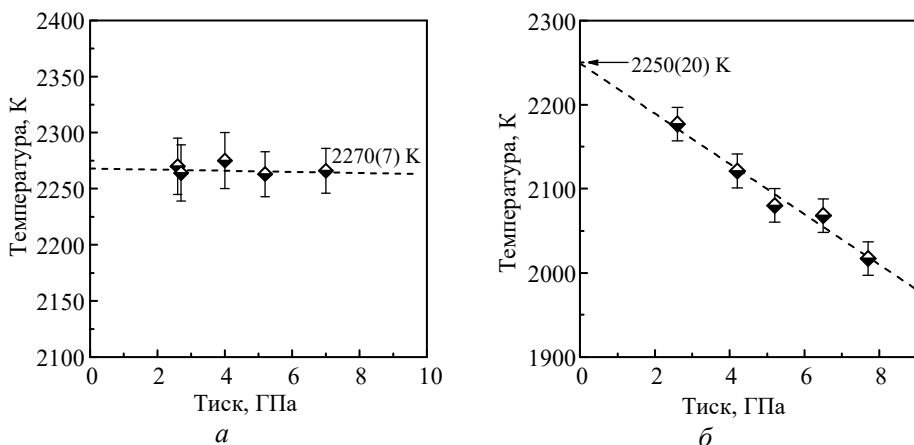
Ключові слова: халькогеніди бору, плавлення, високий тиск, висока температура.

Два стехіометричні боровмісні халькогеніди, $B_{12}S$ і $B_{12}Se$, нещодавно було синтезовано хімічною взаємодією елементарного бору з розплавами сірки і селену в умовах високих тисків і високих температур [1]. Обидві фази мають ромбоєдричну симетрію і належать до просторової групи $R\bar{3}m$, яка є типовою для α - B_{12} -споріднених сполук. Обидва халькогеніди є малостисливими фазами [2], що характеризуються високою твердістю за Віккерсом [3] та відносно високою стійкістю до окиснення [4]. У цій роботі досліджено плавлення цих боровмісних халькогенідів за тисків до 8 ГПа.

Однофазні полікристалічні стехіометричні $B_{12}S$ і $B_{12}Se$ було синтезовано реакцією аморфного бору (Grade I ABCR) з сіркою/селеном (обидва Alfa Aesar, 99,5 %) за тиску 6 ГПа і температури 2500 К в апараті високого тиску тороїдного типу за методом, описаним в [1]. Плавлення боровмісних халькогенідів в інтервалі тисків 2,5–8 ГПа досліджували *in situ* методом вимірювання електричного опору [5] з використанням спеціально сконструйованої високотемпературної комірки [6] апарата високого тиску тороїдного типу. Процедури проведення експериментів та калібрування комірки за тиском і температурою описано в [7, 8]. У всьому досліджуваному діапазоні тисків і температур не було виявлено ознак хімічної взаємодії між зразками і графітовими електричними входами. Зразки, отримані з

експериментів під високим тиском, було досліджено методом порошкової рентгенівської дифракції на дифрактометрі Equinox 1000 Inel (CuK α -випромінювання).

Експериментальні дані приведено на рисунку. Крива плавлення B₁₂Se (штрихова лінія, отримана методом найменших квадратів) має від'ємний нахил –30(3) К/ГПа (див. рисунок, б), що вказує на вищу густину розплаву порівняно з твердою фазою в досліджуваному діапазоні тисків. Подібну поведінку плавлення раніше спостерігали для орторомбічного силіциду бору B₆Si (нахил плавлення становить –31(2) К/ГПа) [7]. На відміну від B₁₂Se, нахил плавлення B₁₂S становить –1(2) К/ГПа, тобто температура плавлення залишається практично постійною в усьому досліджуваному діапазоні тисків (див. рисунок, а). Така значна різниця в поведінці плавлення двох близьких за складом боровмісних твердих тіл, очевидно, пов'язана з різницею в структурі (а отже, і густині) їхніх розплавів під тиском. Важливо зазначити, що нульовий нахил плавлення, який спостерігають для B₁₂S в широкому діапазоні тисків, є надзвичайно рідкісним явищем, що потребує ретельного дослідження.



Температура плавлення ромбоєдричних боровмісних халькогенідів B₁₂S (а) і B₁₂Se (б) у залежності від тиску; напівзаповнені ромби – початок плавлення, визначений *in situ* за допомогою вимірювань електричного опору; штрихова лінія – лінійна апроксимація кривих плавлення.

Екстраполяція ліній плавлення в область низького тиску дозволяє оцінити температури плавлення за атмосферного тиску, які є дуже близькими для обох боровмісних халькогенідів (2270(7) К для B₁₂S і 2250(16) К для B₁₂Se) і нижчими за температуру плавлення ромбоєдричного бору β -B₁₀₆ (~2360 К [9]). У випадку орторомбічних халькогенідів бору, B₆S і B₆Se, спостережувана різниця в їхніх температурах плавлення за атмосферного тиску є значно вищою і досягає 150 К [8].

Параметри ґраток зразків, загартованих за різних тисків одразу після плавлення (перегрів відносно кривої плавлення не перевищував 100 К), точно такі самі, як і у вихідних стехіометричних B₁₂S і B₁₂Se, а в дифракційних картинах відсутні лінії інших фаз, що свідчить про конгруентний тип плавлення обох боровмісних халькогенідів за тиску вище 2,5 ГПа.

Автор висловлює подяку к.х.н. В. А. Муханову за допомогу в проведенні експериментів в умовах високих тисків.

V. L. Solozhenko

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

Melting of boron-rich chalcogenides $B_{12}S$ and $B_{12}Se$
under pressure

Melting of boron-rich chalcogenides, rhombohedral $B_{12}S$ and $B_{12}Se$, 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. The melting curve of $B_{12}Se$ has a negative slope of $-30(3)$ K/GPa, indicating a higher density of the melt compared to the solid phase, while a very unusual zero slope of $-1(2)$ K/GPa is observed for $B_{12}S$. The melting points at ambient pressure were estimated to be 2270(7) K for $B_{12}S$ and 2250(16) K for $B_{12}Se$.

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

1. Cherednichenko K.A., Mukhanov V.A., Kalinko A., Solozhenko V.L. High-pressure synthesis of boron-rich chalcogenides $B_{12}S$ and $B_{12}Se$. *J. Alloys Compd.* 2022. Vol. 898, art. 162874.
2. Cherednichenko K.A., Le Godec Y., Solozhenko V.L. Equations of state of new boron-rich selenides B_6Se and $B_{12}Se$. *High Press. Res.* 2021. Vol. 41, no. 3. P. 267–274.
3. Solozhenko V.L. Hardness of new boron-rich chalcogenides $B_{12}S$ and $B_{12}Se$. *J. Superhard Mater.* 2021. Vol. 43, no. 5. P. 375–377.
4. Solozhenko V.L. Oxidation resistance of hard boron-rich chalcogenides B_6X and $B_{12}X$ ($X = S, Se$). *J. Superhard Mater.* 2021. Vol. 43, no. 6. P. 455–456.
5. 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.
6. Mukhanov V.A., Sokolov P.S., Solozhenko V.L. On melting of B_4C boron carbide under pressure. *J. Superhard Mater.* 2012. Vol. 34, no. 3. P. 211–213.
7. Solozhenko V.L., Mukhanov V.A., Brazhkin V.V. Melting and decomposition of orthorhombic B_6Si under high pressure. *High Press. Res.* 2020. Vol. 40, no. 4. P. 488–494.
8. Solozhenko V.L. On the melting of boron chalcogenides B_6S and B_6Se under pressure. *J. Superhard Mater.* 2025. Vol. 47, no. 2.
9. 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.

Надійшов до редакції 28.02.25

Після доопрацювання 28.02.25

Прийнятий до опублікування 03.03.25