

УДК 546.271:536.42:539.89

V. L. Solozhenko

LSPM–CNRS, Université Sorbonne Paris Nord,

Villetaneuse, France

vladimir.solozhenko@univ-paris13.fr

Плавлення субарсеніду бору $B_{12}As_2$ під тиском

Досліджено плавлення ромбоєдричного субарсеніду бору $B_{12}As_2$ за тиску до 8 ГПа методом гартування. Встановлено, що за тиску понад 2,5 ГПа $B_{12}As_2$ плавиться конгруентно, а крива плавлення має додатний нахил (30 ± 6 К/ГПа), що вказує на меншу густину розплаву порівняно з твердою фазою. Температуру плавлення $B_{12}As_2$ за атмосферного тиску оцінено на рівні 2110(40) К.

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

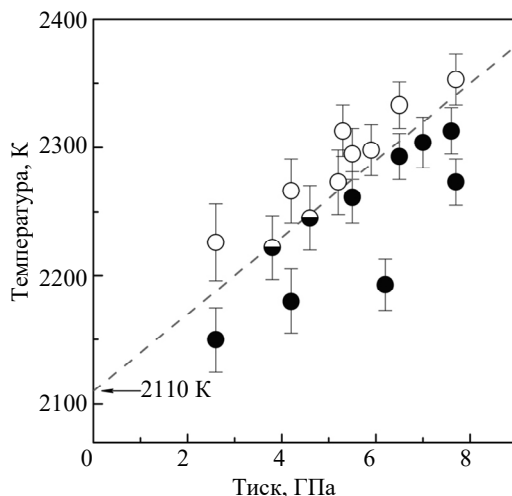
Ромбоєдричний ($R\text{-}3m$) субарсенід бору $B_{12}As_2$ – це (над)тверда ікосаедральна сполука з високим вмістом бору, яка демонструє цікаве поєднання механічних [1, 2], теплових [3], електричних [4] властивостей та надзвичайну стійкість до радіації [5]. Таке вдале поєднання властивостей робить $B_{12}As_2$ дуже перспективним напівпровідниковим матеріалом для використання в пристроях, що працюють в екстремальних умовах, наприклад, за високих температур, високих тисків та в полях інтенсивного випромінювання.

Аналіз наявної літератури показує відсутність надійних даних щодо температури плавлення $B_{12}As_2$ за атмосферного тиску. Крім того, раніше не досліджували особливості плавлення $B_{12}As_2$ під високим тиском. У даній роботі вперше було досліджено плавлення $B_{12}As_2$ за тиску до 8 ГПа.

Полікристалічний ромбоєдричний $B_{12}As_2$ було синтезовано за тиску 5,2 ГПа та температури 2100 К за допомогою реакції розплаву аморфного бору (“Johnson Matthey”, 99 %) з миш’яком (“Alfa Aesar”, 99,9999 %) відповідно до методу, описаного в інших джерелах [1, 6]. Аналіз рентгенівської дифракції порошку (дифрактометр G3000 TEXT Inel, випромінювання $CuK\alpha_1$) показав, що отриманий зразок є однофазним $B_{12}As_2$ з параметрами решітки $a = 6,1353(2)$ Å та $c = 11,8940(7)$ Å, що добре узгоджується з літературними даними [7, 8].

Плавлення $B_{12}As_2$ за тиску в діапазоні 2,5–7,7 ГПа досліджували за допомогою гартування у спеціально розробленій високотемпературній комірці [9] тороїдального апарату високого тиску. Камеру калібрували під тиском в умовах кімнатної температури з використанням фазових переходів в Bi (2,55 і 7,7 ГПа), PbSe (4,2 ГПа) та PbTe (5,2 ГПа). Калібрування температури під тиском було виконано з використанням добре відомих еталонних точок плавлення Si, NaCl, CsCl, Pt, Rh, Al_2O_3 , Mo та трикомпонентної евтектики Ni–Mn–C.

Порошок $B_{12}As_2$ було спресовано в гранулу і поміщено в капсулу з нітриду бору (“Saint-Gobain”, марка AX05) для ізоляції від графітового нагрівача. У досліджуваному діапазоні тиску та температури ознак хімічної взаємодії між $B_{12}As_2$ та капсулою з нітриду бору не було виявлено. Після ізотермічного витримки протягом 60–90 с за заданих тиску та температури зразок гартували – відключали джерело живлення та поступово знижували тиск до атмосферного. Надійність виявлення плавлення $B_{12}As_2$ в гартових експериментах з охолодженням було забезпечено високою адгезією розплавленого $B_{12}As_2$ до BN капсули. Експериментальні дані наведено на рисунку.



Залежність температури плавлення $B_{12}As_2$ від тиску: порожні кола відповідають плавленню, заповнені – його відсутності; напівзаповнені кола – часткове плавлення; пунктирна лінія – лінійне наближення кривої плавлення.

Крива плавлення $B_{12}As_2$ має додатний нахил 30(6) К/ГПа, що свідчить про те, що щільність розплаву $B_{12}As_2$ є нижчою за щільність твердої фази в усьому досліджуваному діапазоні тисків. Подібну поведінку під час плавлення раніше спостерігали для ромбоєдричного субфосфіду бору $B_{12}P_2$ (нахил кривої плавлення 23(6) К/ГПа) [10] та ромбоєдричного субнітриду бору $B_{13}N_2$ (нахил кривої плавлення 31(3) К/ГПа) [11]. Екстраполяція лінії плавлення $B_{12}As_2$ на область низького тиску дозволяє оцінити його температуру плавлення за атмосферному тиску як 2110(40) К.

Інша відома сполука бінарної системи B–As, кубічний (*F*-43m) арсенід бору BA_3 , демонструє зовсім іншу поведінку під час плавлення під тиском: нахил його кривої плавлення є суттєво від’ємним, а саме –53(5) К/ГПа [12]. Це, найімовірніше, пов’язано з більш ефективним упакуванням атомів у розплаві.

Параметри решітки зразків, загартованих за різних тисків і температур, дуже близькі до літературних значень для $B_{12}As_2$. Крім того, у дифракційних кар-

тинах відсутні лінії інших фаз (наприклад, BAs , миш'яку As , бору B), що свідчить про конгруентний тип плавлення $B_{12}As_2$ у досліджуваному діапазоні тисків.

ФІНАНСУВАННЯ

Це дослідження не отримувало зовнішнього фінансування.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автор заявляє про відсутність конфлікту інтересів.

ПОДЯКИ

Автор висловлює подяку доктору В. А. Муханову за допомогу в проведенні експериментів під високим тиском.

V. L. Solozhenko

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

Melting of $B_{12}As_2$ boron subarsenide under pressure

Melting of rhombohedral boron subarsenide, $B_{12}As_2$, has been studied at pressures up to 8 GPa using quenching. It was found that above 2.5 GPa $B_{12}As_2$ melts congruently, and the melting curve has a positive slope (30 ± 6 K/GPa), indicating a lower density of the melt as compared to the solid phase. The melting point of $B_{12}As_2$ at ambient pressure has been estimated to be 2110(40) K.

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

1. Cherednichenko K.A., Le Godec Y., Solozhenko V.L. Equation of state of boron subarsenide $B_{12}As_2$ to 47 GPa. *High Press. Res.* 2018. Vol. 38, no. 3. P. 224–231. DOI: 10.1080/08957959.2018.1476507.
2. Solozhenko V.L. On hardness of boron subarsenide $B_{12}As_2$. *J. Superhard Mater.* 2022. Vol. 44, no. 5. P. 377–378. DOI:10.3103/S1063457622050082.
3. Cherednichenko K.A., Solozhenko V.L. Thermal expansion of α -boron and some boron-rich pnictides. *Solid State Commun.* 2019. Vols. 303–304, art. 113735. DOI: 10.1016/j.ssc.2019.113735.
4. Frye C.D., Edgar J.H., Ohkubo I., Mori T. Seebeck coefficient and electrical resistivity of single crystal $B_{12}As_2$ at high temperatures. *J. Phys. Soc. Jpn.* 2013. Vol. 82, no 9, art. 095001. DOI 10.7566/JPSJ.82.095001.
5. Carrard M., Emin D., Zuppiroli L. Defect clustering and self-healing of electron-irradiated boron-rich solids. *Phys. Rev. B.* 1995. Vol. 51, no. 17. P. 11270–11274. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.11270>.
6. Cherednichenko K. Boron chalcogenides under extreme conditions. Doctoral dissertation. 2015. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI.
7. Amberger E., Rauh P.A. Borreiches borarsenide. *Acta Crystallogr. B.* 1976. Vol. 32, no. 3. P. 972–973. DOI: 10.1107/S056774087600373X.
8. Morosin B., Mullendore A.W., Emin D., Slack G.A. Rhombohedral crystal structure of compounds containing boron-rich icosahedra. *Amer. Inst. Phys. Conf. Proc.* 1986. Vol. 140, no. 1. P. 70–86. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.35589>.
9. 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. DOI: 10.3103/S1063457612030100.
10. Solozhenko V.L., Mukhanov V.A., Sokolov P.S., Le Godec Y., Cherednichenko K.A., Konôpková Z. Melting of $B_{12}P_2$ boron subphosphide under pressure. *High Press. Res.* 2016. Vol. 36, no. 2. P. 91–96. DOI: 10.1080/08957959.2016.1142542
11. Solozhenko V.L., Mukhanov V.A. On melting of boron subnitride $B_{13}N_2$ under pressure. *J. Superhard Mater.* 2017. Vol. 39, no. 2. P. 147–148. DOI: 10.3103/S1063457617020113.
12. Solozhenko V.L. On melting of boron arsenide under pressure. *J. Superhard Mater.* 2024. Vol. 46, no. 4. P. 327–329. DOI: 10.3103/S1063457624040105.

Надійшла до редакції 20.04.26

Після доопрацювання 20.04.26

Прийнята до опублікування 22.04.26