

Письма в редакцию

УДК 661.657.5:537.31

В. А. Муханов, В. Л. Соложенко* (г. Париж)

*vladimir.solozhenko@univ-paris13.fr

Об электропроводности расплавов бора и его соединений под давлением

Изучена электропроводность расплавов бора и его карбида B_4C , нитрида BN и фосфида BP при давлениях до 7,7 ГПа и температурах до 3500 К и показано, что эти расплавы являются хорошими проводниками, сравнимыми по величине удельной электропроводности с расплавом железа при атмосферном давлении.

Ключевые слова: бор, соединения бора, высокое давление, высокая температура, расплав, электропроводность.

Данные об электропроводности расплавов, находящихся под давлением, крайне немногочисленны и ограничены температурами, не превышающими 1400 К [1]. В настоящей работе впервые проведена экспериментальная оценка удельной электропроводности расплавов бора и его тугоплавких соединений – карбида B_4C , нитрида BN и фосфида BP – при давлениях до 7,7 ГПа и температурах до 3500 К.

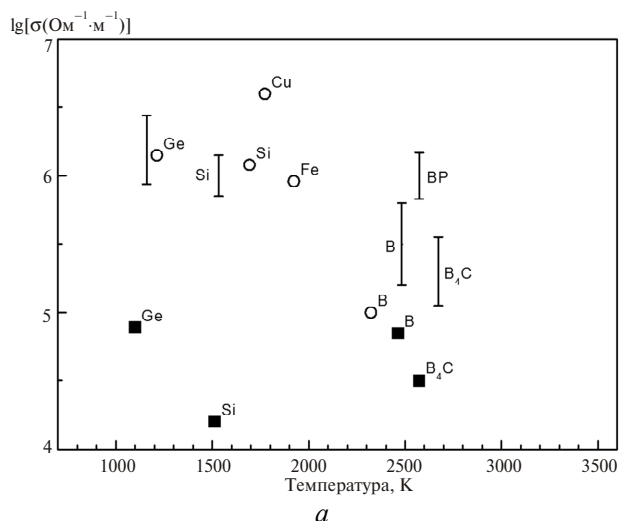
Изучение плавления проводили в высокотемпературной ячейке аппарата высокого давления типа “тороид”, которая позволяет достигать и поддерживать в течение 3–5 мин высокие (до 3500 К) температуры при давлениях 2–8 ГПа [2]. Нагревание ячейки осуществляли путем пропускания постоянного тока (до 600 А) через торцевые электроводы, спрессованные из порошка цейлонского графита, и цилиндрический нагреватель из спектрального графита. Было установлено, что в диапазоне температур 2300–3000 К общее сопротивление ячеек, заполненных графитоподобным нитридом бора ($\sigma = 5(3) \cdot 10^2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$) и фианитом ($Zr_{0,85}Y_{0,15}O_{1,925}$) ($\sigma < 1 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$), практически не зависит от температуры и изменяется от $9(1) \cdot 10^{-3} \text{ Ом}$ при 2,6 ГПа до $6,5(5) \cdot 10^{-3} \text{ Ом}$ при 7,7 ГПа, что обусловлено, в основном, уменьшением сопротивления торцевых электроводов при увеличении давления. Образец помещали непосредственно в графитовый нагреватель и при заданном давлении проводили измерения общей электропроводности ячейки при различных температурах, вплоть до температуры плавления исследуемого вещества. Удельную электропроводность образца оценивали по закону Ома с учетом

его геометрических размеров (высота ~ 3 мм и диаметр ~ 4 мм), а также электропроводности ($\sigma = 1,4 \cdot 10^5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ при 2500 К и 5 ГПа) и размеров графитового нагревателя, находящегося в контакте с образцом. Погрешность определения σ обусловлена погрешностями оценки геометрических размеров образца и нагревателя в условиях эксперимента (предполагали, что они одинаковы для расплавленного и закаленного образцов), а также погрешностями измерения напряжения и силы тока.

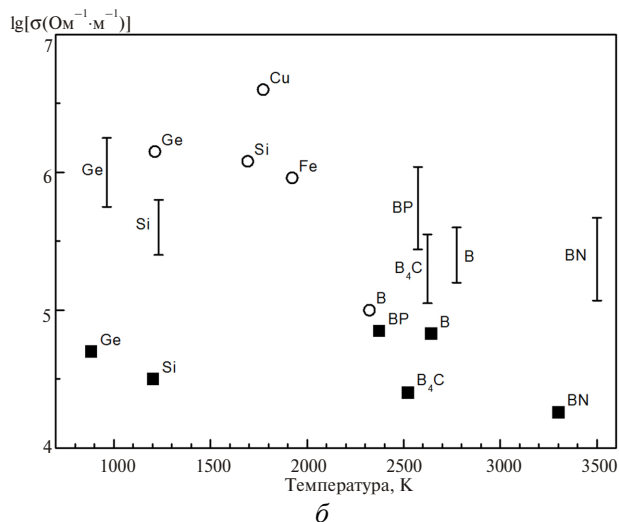
Изменение общей электропроводности ячейки начинается через 1–2 с после подвода необходимой для плавления мощности и заканчивается через 10–15 с, поэтому влиянием химического взаимодействия исследуемых веществ с графитовым нагревателем на величину удельной электропроводности расплава можно пренебречь. Согласно данным рентгенофазового анализа закаленных образцов, даже в случае элементарного бора, обладающего максимальной реакционной способностью в ряду исследуемых веществ, в условиях наших экспериментов не наблюдалось образования каких-либо продуктов взаимодействия расплава с графитом.

Для проверки методики было проведено определение удельной электропроводности расплавов высокочистых (99,999 %) кремния и германия при давлениях 2,6–7,7 ГПа. Полученные значения (рисунок) имеют тот же порядок величины, что и удельные электропроводности расплавов этих элементов при атмосферном давлении [3].

В случае бора и его соединений увеличение общей электропроводности ячейки в результате плавления варьируется от 5,3 % (B) до 11,5 % (B_4C) при 2,6 ГПа, и от 5,3 % (B_4C) до 12,7 % (BP) при 7,7 ГПа. Рассчитанные значения удельной электропроводности расплавов представлены на рисунке. При высоких давлениях расплавы бора, его карбида и фосфида являются хорошими проводниками, сравнимыми по значению удельной электропроводности с расплавами кремния, германия и железа, и их электропроводность лишь на порядок ниже, чем у расплава меди при атмосферном давлении.



Удельная электропроводность расплавов бора и его соединений при температуре плавления и давлениях 2,6 (а) и 7,7 (б) ГПа; для сравнения приведены литературные данные по электропроводности расплавов некоторых элементов при атмосферном давлении (○) [3–5] и значения удельной электропроводности твердых веществ при температурах близких к плавлению (■).



Продолжение.

Удельная электропроводность расплава нитрида бора при 7,7 ГПа и 3500 К составляет $2,4(12) \cdot 10^5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, что практически совпадает с электропроводностью расплава углерода при этом давлении ($1,9 \cdot 10^5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ [6]).

Таким образом, в изученном диапазоне давлений удельные электропроводности всех исследованных расплавов находятся в пределах 10^5 – $10^6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, что значительно выше электропроводности соответствующих твердых веществ при температурах близких к температуре плавления.

Авторы выражают признательность Agence Nationale de la Recherche (грант ANR-2011-BS08-018) и DARPA (грант W31P4Q1210008) за финансовую поддержку.

Вивчено електропровідність розплавів бору та його карбиду B_4C , нітриду BN і фосфіду BP при тисках до 7,7 ГПа і температурах до 3500 К і показано, що ці розплави є хорошими провідниками, порівняними за величиною питомої електропровідності з розплавом заліза при атмосферному тиску.

Ключові слова: бор, сполуки бору, високий тиск, висока температура, розплав, електропровідність.

The electrical conductivity of melts of boron and its carbide (B_4C), nitride (BN), and phosphide (BP) has been studied at pressures to 7.7 GPa and temperatures to 3500 K. It has been shown that these melts are good conductors with specific electrical conductivity values comparable with that of iron melt at ambient pressure.

Keywords: boron, boron compounds, high pressure, high temperature, melt, electrical conductivity.

1. Brazhkin V. V., Voloshin R. N., Popova S. V., Umnov A. G. Metallization of the melts of Se, S, I_2 under high pressure // High Press. Res. – 1992. – **10**, N 1–2. – P. 454–456.
2. Mukhanov V. A., Sokolov P. S., Solozhenko V. L. On melting of B_4C boron carbide under pressure // J. Superhard Mater. – 2012. – **34**, N 3. – P. 211–213.
3. Schnyders H. S., Van Zytveld J. B. Electrical resistivity and thermopower of liquid Ge and Si // J. Phys. Condens. Matter. – 1996. – **8**, N 50. – P. 10875–10883.
4. Glorieux B., Saboungi M. L., Enderby J. E. Electronic conduction in liquid boron // Europhys. Lett. – 2001. – **56**, N 1. – P. 81–85.
5. Бабичев А. П., Бабушкина Н. А., Братковский А. М. и др. Физические величины: Справ. / Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
6. Togaya M. Electrical property changes of liquid carbon under high pressures // J. Phys. Conf. Ser. – 2010. – **215**, art. 012081.

LSPM-CNRS, Université Paris Nord

Поступило 07.07.15