

G. Shwetha*, T. Gadipelly

Department of Physics, School of Engineering, Anurag University,
Venkatapur (V), Ghatkesar (M), Medchal (Dist), Telangana, India

*shwetha.gummula1@gmail.com

Огляд потрійних сполук перехідних металів з високим вмістом бору як матеріалів для підвищення твердості

В огляді представлено детальні теоретичні та експериментальні дослідження потрійних сполук перехідних металів з високим вмістом бору (ВБПМ) з метою поширення цього напрямку досліджень. Більшість цих сполук застосовують як тверді матеріали, магнітні матеріали, надпровідники, 2D матеріали, каталізатори тощо. Оглянуто різні новітні потрійні сполуки ВБПМ, а також значні досягнення та виклики в цій перспективній галузі.

Ключові слова: *перехідний метал, потрійні бориди, твердість, високий тиск.*

ВСТУП

Сполуки нестисливих атомів перехідних металів з більш легкими елементами, такими як Cr_4B , ReB_2 , OsB_2 , WB_4 і MB_{12} тощо, відкрили напрямок к дослідженню перехідних металів на основі бору через їхню значну твердість, яка в першу чергу зумовлена міцними ковалентними зв'язками, що утворюються між атомами бору.

Твердість – це здатність дряпати іншу речовину. Для оцінки рівня твердості використовують різні методи, такі як шкала Мооса та тест на мікроінденування за Віккерсом. Існують дані щодо боридів, які містять метал, із співвідношенням металу до бору (М/В) 4:1, а також боридів, що містять велику кількість бору. Помічено, що збільшення вмісту бору корелює зі збільшенням твердості [1]. Є багато досліджень дибориду MB_2 , трибориду MB_3 і тетрабориду MB_4 , які широко вивчали для промислового застосування. Однак матеріали вищих порядків на основі бору, тобто три-, чотири- і п'ятикомпонентні боридні матеріали, вивчено недостатньо.

Дослідження цих матеріалів останнім часом викликають інтерес, оскільки збільшення кількості компонентів часто збільшує можливість зміни властивостей матеріалів. Збільшення кількості елементів/компонентів для формування нових матеріалів передбачає більш складний напрямок синтезу. Це може вимагати застосування високої температури або тиску, а також більших обчислювальних ресурсів для моделювання. Поєднання різновидів груп атомів приводить до бажаних характеристик з неординарними властивостями, такими як висока твердість, магнітні та надпровідні властивості. Дуже важливо провести дослідження в цьому напрямку, здійснити огляд потрійних плівок сполук на основі бору з погляду експерименту та обчислень [1]. У цьому огляді основну увагу зосереджено на сполуках з високим вмістом бору, де його кількість більша, ніж у перехідних металів, і у яких спостерігали

високі твердість і в'язкість, а через зміну складу можна отримати потрібні боридні сплави, які за їхніми характеристиками можна застосовувати у багатьох галузях і властивостями яких можна керувати.

АКТУАЛЬНІСТЬ ПРОБЛЕМИ

Дибориди кристалізуються у вигляді 26 різних кристалічних структур з різними металами і утворюють приблизно 1000 позицій в ICSD, тоді як потрібні бориди можуть мати 2800 позицій в ICSD. Важливо звернути увагу на дослідження твердості сполук з високим вмістом бору в умовах високого тиску. Існує багато подвійних сполук на основі бору, але кількість сполук потрібних перехідних металів на основі бору дуже обмежена. Більшість сполук є боридами на основі рідкісноземельних елементів [2–4].

У цьому огляді детально обговорено стан дослідження перехідних металів. Потрібні бориди та бориди високого порядку досліджено недостатньо, а саме вони можуть бути корисними для розробки нових надтвердих матеріалів. Матеріали на основі потрібних і високоборидних сполук досі не вивчали як тверді матеріали. Дибориди перехідних металів вже добре досліджено, хоча і застарілими методами, які майже вичерпали себе, тому настав час перейти до потрібних і вищих боридів для отримання твердих матеріалів та речовин для багатьох інших застосувань [5]. Потрібні бориди є більш складними через їхню фазову стабільність та одночасну присутність декількох фаз. Комбінації бор-металевих систем дуже важко досліджувати через велику кількість сполук на основі бору, а їхні сполуки важко виявити за допомогою рентгенівських променів через низьку симетрію кристалічної решітки. Існує декілька систем, які ще не досліджували. В огляді, згаданому гратки [1], було обговорено матеріали з перехідними металами зі складом 1 і 2.

Хоча основну увагу в роботах приділено потрібним сполукам перехідних металів з високим вмістом бору (НВТМ), спочатку, для того щоб мати уявлення про потрібні бориди (з меншим вмістом бору порівняно з перехідними металами) та їхні основні напрямки дослідження, аналізували літературні джерела, доступну на сьогоднішній день з такими матеріалами, як МХВ (М – перехідний метал, Х – лужний і лужноземельний метали, В – бор). На основі даних машинного навчання у [6] передбачили стабільність трьох фаз $M_2A_2B_2$ – Nb_2PB_2 , Nb_2AsB_2 і Zr_2SB_2 , а після перевірки стабільності за допомогою машинного навчання перевірили динамічну і механічну стабільність за допомогою розрахунків теорії функціонала густини.

Було проведено огляд досягнень в області МАХ фаз, які мають високу міцність, хорошу електричну/теплову провідність, їхні властивості можуть бути покращено, густину доведено до теоретичної за низьких (1050–1200 °С) температур за допомогою звичайного гарячого пресування або спікання в іскровій плазмі, що може стати перевагою у великомасштабному виробництві та їхньому використанні [7]. Розрахунки з перших принципів було проведено для Cr_4AlB_4 , Mo_4AlB_4 і W_4AlB_4 за ентальпіями утворення. Було виявлено, що W_4AlB_4 є перспективним матеріалом для синтезу, стійким до термічних ударів і має високу відбивну здатність в діапазоні 19,84–23,6 нм, що робить його ідеальним кандидатом для екстремального покриття в ультрафіолетовому діапазоні [8]. Важливим досягненням є те, що було розроблено Cr_4AlB_4 за допомогою додавання шару алюмінію в шар CrB, тим самим збільшували стійкість CrB до пошкоджень і термічних ударів. Крім того, нещодавно досліджували електронні, пружні та оптичні властивості X_4AlB_4 (де Х означає Cr, Mo, W). Ці матеріали мали також виняткову динамічну і механічну стабі-

льність, що робить їх придатними матеріалами-прекурсорами для двовимірних структур метал–алюміній–бор. Виявлено, що твердість YbAlB_4 становить 14,2 ГПа, і вона зростає з додаванням твердого розчину елементів Cr та Fe [9]. Також спостерігали, що сплави тетрабориду вольфраму з перехідними металами (Ti, Zr, Hf) підвищують твердість сполук. Так, Cr_4AlB_4 , що має низький коефіцієнт пружної деформації, значне теплове розширення і низький опір зсуву, можна кваліфікувати як високотемпературну кераміку. Примітно, що CrB_2 був ідентифікований як надпровідник з температурою переходу 26 К. Потрійний твердий розчин CrFeB продемонстрував не тільки високу твердість, але й чудові антиоксидантні властивості та мав властивості спінового скла за низьких температур. Огляд термоелектричних боридів показує, що ці бориди також діють як хороші термоелектричні матеріали, більше того, спостерігали, що потрійні бориди, такі як AlMgB_{14} , AlLiB_{14} , YAlB_{14} , мають хороші термоелектричні властивості [10].

Деякі з потрійних боридів з меншим вмістом бору також розглянуто в цьому огляді. Опубліковано детальну інформацію про дослідження значної кількості диборидів перехідних металів і боридів важких перехідних металів [2–5, 11–13]. Нещодавно за допомогою розрахунків теорії функціонала густини було передбачено, що ScB_{14} є надтвердим матеріалом з твердістю 12,6 ГПа і надпровідним матеріалом з температурою переходу $T_c = 12,3$ К. Водночас ScB_4 має твердість 25,5 ГПа, $T_c = 3,6$ К [14], що вказує на те, що збільшення вмісту бору впливає на твердість. Нещодавно [15] на основі досліджень з перших принципів було передбачено потрійні бориди на основі Ti – Ti_2AlB_2 , Ti_3AlB_4 і Ti_4AlB_6 із фазою МАВ, що мають механічну та динамічну стабільність та є перспективними матеріалами для фототермічного перетворення, сенсорних пристроїв.

У [16] вивчали бінарні $\text{WB}_{4,2}$ і потрійні $\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{B}_{4,2}$ структури, які було теоретично передбачено, що мають до декількох структур, вони є енергетично стабільними та мають чудові механічні властивості через сильні ковалентні зв'язки. Новий тип потрійних боридів ($\text{Sc}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{B}_2$, $\text{Sc}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{B}_2$, $\text{Sc}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{B}_2$) систематично досліджували з перших принципів за допомогою легування Sc у VB_2 , NbB_2 і TaB_2 . Було виявлено, що вони мають твердість ~ 45 ГПа, що вище порівняно з їхніми вихідними сполуками. Це свідчить про важливість потрійних сполук через їхню високу твердість [17]. Стосовно твердості, то сполуки перехідних металів з високим вмістом бору мають більшу твердість, ніж тверді розчини з двома додекаедрами. Наприклад, $\text{Zr}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{B}_{12}$ має твердість 48 ГПа, що на 15 % більше, ніж його вихідні сполуки, а $\text{Zr}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{B}_{12}$ має на 54 % більшу твердість у порівнянні з UB_{12} [18].

Потрійні бориди мають кристалічну структуру з комбінаціями атомів, приблизно в 2–3 рази більшими, ніж у бінарних боридів металів, що забезпечує величезну кількість потенційних систем і розширює можливості в цій галузі досліджень [2, 5]. Однак дослідження потрійних боридів залишаються обмеженими, причому більшість з них зосереджені на синтезі й, меншою мірою, на магнетизмі та твердості. Потрійні системи на основі перехідних металів (Tm) з гексаборидними комбінаціями менш доступні, насамперед ті, що мають форму $\text{Re}_2\text{Tm}_2\text{B}_6$, де Re = Ho, Dy, Tb, Y, Tm, Er, Lu та Yb [2, 4, 19–22]. Крім того, теоретичні дослідження потребують глибшого вивчення.

ПОТРІЙНІ СПОЛУКИ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ З ВИСОКИМ ВМІСТОМ БОРУ

Нещодавно з'явився новий ряд матеріалів, які на основі експериментальних досліджень та розрахунків з перших принципів прогнозували як тверді

матеріали, а саме $\text{Sc}_2(\text{Ru}_4\text{TM})\text{B}_4$ ($\text{TM} = \text{Ta}, \text{W}, \text{Re}$ та Ir) [22]. Виявлено, що перехід від рідкісноземельних до перехідних металів збільшує кількість електронів, що приводить до зміщення рівня Фермі, водночас зменшується антизв'язуюча взаємодія, що в кінцевому підсумку підвищує твердість. Додавання елемента до сполук на основі дибору є ефективною стратегією покращення властивостей матеріалів та їхньої оптимізації. Проведено систематичне експериментальне дослідження потрійних сполук на основі високого вмісту бору, досліджено зміну твердості твердих розчинів YMoB_4 і YMo_3B_7 та синтезовано однофазні тверді розчини: $\text{YRe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{B}_4$, $\text{Y}_{1-x}\text{Sc}_x\text{B}_4$ та $\text{YMo}_{3-x}\text{W}_x\text{B}_7$, які показали, що твердість цих твердих розчинів є вищою порівняно з їхніми твердими розчинами [23].

У роботі розглянуто чотири типи потрійних сполук на основі високого вмісту бору: AMB_4 , A_2MB_6 , A_3MB_7 , (AM_3B_7) та A_4MB_{13} , де А, М – перехідні метали.

Тип AMB_4

AMB_4 із загальним співвідношенням металу до бору 1:2 має будову п'яти- та семичленних кілець з шарами бору та металу, розташованими по чергово (рис. 1). Загалом, кристали типу AMB_4 кристалізуються в просторовій групі $Pbam$, де Y і Cr займають два різних місця, в результаті чого YAB_4 не буде твердим розчином, натомість буде мати орторомбічну кристалічну структуру. Таку конфігурацію також спостерігали в комбінаціях рідкісноземельних елементів з бором. Було синтезовано $(\text{Y}_{0,2}\text{Dy}_{0,2}\text{Ho}_{0,2}\text{Tb}_{0,2}\text{Lu}_{0,2})(\text{Cr}_{0,2}\text{Mo}_{0,2}\text{W}_{0,2}\text{Re}_{0,2}\text{Ru}_{0,2})\text{B}_4$ у двох високоентропійних конфігураціях і виявлено, що він є парамагнітним і металічним [24]. Також за навантаження $P = 0,49$ Н було розраховано твердість, що дорівнювала 23,2 ГПа, яка за навантаження $P = 9,8$ Н зменшувалася до 16,4 ГПа. Сплави тетрабориду вольфраму з Ti, Zr, Hf було синтезовано з концентраціями від $x = 0$ до 0,5 методом дугового плавлення. Спостерігали збільшення твердості WB_4 (43,3 ГПа) у разі легування Ti, Zr і Hf до $50,9 \pm 2,2$, $55,9 \pm 2,7$ і $51,6 \pm 2,8$ ГПа відповідно, крім того було помічено збільшення стійкості до окислення [25]. У [26] синтезували монокристал YCrB_4 з кристалічною структурою $Pbam$ з уточненими позиційними та атомними зміщеннями для Y, Cr та B. Потрійний борид ScNiB_4 , синтезований методом дугової плавки,

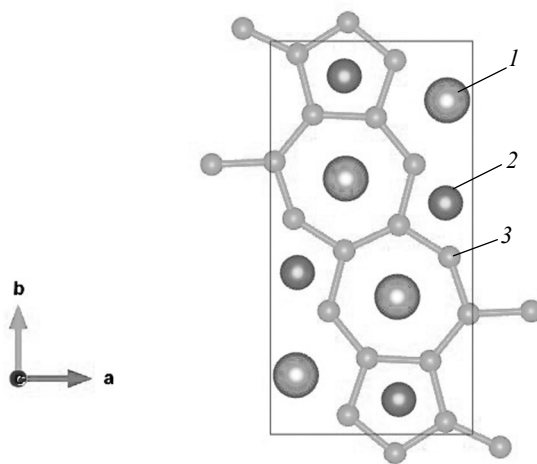


Рис. 1. Кристалічна структура типу AMB_4 з п'яти- та семичленними кільцями з шарами бору та металу, розташованими поперемінно, отримана за допомогою програми VESTA [28]: атоми А (1), М (2), В (3).

досліджено за допомогою методу рентгенівської дифракції та обговорено концентрацію заряду валентної оболонки [27].

Тип A_2MB_6

У цьому типі кристалів атоми бору утворюють п'яти- і семичленні кільця з перехідними металами в центрі (рис. 2). Найпоширенішим способом отримання потрібного бориду перехідного металу є легування диборидів перехідних металів іншими металами, що в кінцевому підсумку приводить до отримання сполук, здатних витримувати значні механічні навантаження. У такий спосіб було отримано кілька сполук. Синтезували сполуку Sc_2AlB_6 і вимірювали її твердість за Віккерсом, яка дорівнювала $12,7 \pm 0,8$ ГПа, було зазначено, що окислення починається за температури ~ 773 °C [29]. Також спостерігали надпровідність у цих сполуках, але за температури нижче 18 К її не спостерігали. Також розраховували магнітну сприйнятливість і виявили, що вона є парамагнітною і не залежить від температури. Магнітна сприйнятливості дорівнювала $2,1 \cdot 10^{-3}$ ерг·Гс⁻¹·моль⁻¹ [30].

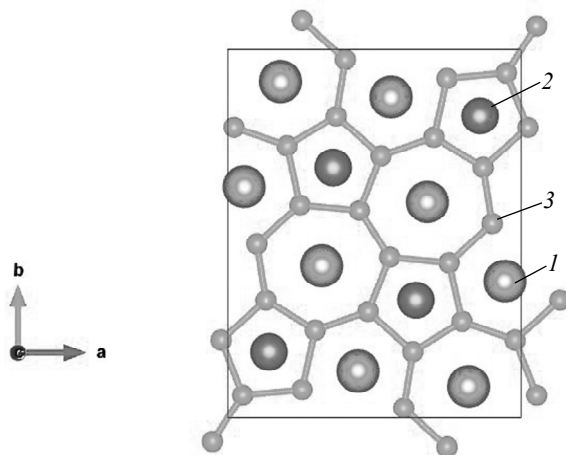


Рис. 2. Кристалічна структура типу A_2MB_6 , отримана за допомогою програми VESTA [28]: атоми А (1), М (2), В (3) [28].

У [31] одержали леговану алюмінієм плівку дибориду танталу методом магнетронного розпилення, що також було підтверджено розрахунками з перших принципів, які показали, що легування спричинило зменшення твердості, а твердість плівок TaB_{12} , $Ta_{0,75}Al_{0,25}B_{2,14}$ і $Ta_{0,69}Al_{0,31}B_{2,16}$ становила 34, 28 і 27 ГПа відповідно. Інший тип подібних матеріалів – $Zr_{0,5}Sc_{0,5}B_2$, $Zr_{0,5}Ti_{0,5}B_2$, $Zr_{0,5}V_{0,5}B_2$, $Ti_{0,5}Sc_{0,5}B_2$, $Ti_{0,5}V_{0,5}B_2$, $W_{0,5}Ta_{0,5}B$. У [17] перетворювали $Sc_{0,5}V_{0,5}B_2$, $Sc_{0,5}Nb_{0,5}B_2$ та $Sc_{0,5}Ta_{0,5}B_2$ легуванням Sc у бінарний диборид VB_2 , NbB_2 та TaB_2 і спостерігали покращені механічні властивості. У разі легування спостерігають два види явищ: перший – отримання неупорядкованого твердого розчину, який також називають високоентропійним твердим розчином, другий – отримання впорядкованої структури з визначеною кристалічною будовою. Оптимальна валентна електронна конфігурація боридів – вісім електронів на формульну одиницю. Матеріали типу A_2MB_6 здебільшого вивчають з погляду синтезу. Монокристал Sc_2AlB_6 було синтезовано розміром $0,4 \times 0,4 \times 4,2$ мм³ з оксиду скандію та бору як вихідних матеріалів. Також розраховували мікротвердість за Віккерсом і питомий електричний опір цього кристала і виявили, що вони дорівнюють $12,7 \pm 0,8$ ГПа і 43 мкОм·см відповідно [29, 32].

Було створено ізоелектронні сполуки Sc_2AlB_6 і Lu_2AlB_6 , розраховано магнітну сприйнятливість цих сполук і виявлено, що вони не залежать від температури і є парамагнітними. Також спостерігали, що парамагнітність Пауліса для Sc_2AlB_6 більша, ніж для Lu_2AlB_6 . Розраховано питомий тепловий коефіцієнт і температуру Дебая, які для Lu_2AlB_6 становлять 3,3 мДж і 757 К відповідно. Синтезований кристал Sc_2CrB_6 також впливає на формування потрійних структур типу YCrB_4 або Y_2ReB_6 . За співвідношення розміру А (Sc) до розміру М (Cr) в межах 1,41–1,33 утворюється структура типу YCrB_4 , а зменшення співвідношення до 1,24 (в даному випадку) приводить до утворення сполуки типу Sc_2ReB_6 . Подібного типу серії сполук з співвідношеннями 1,190–1,147 ще не досліджено [4]. У [33] отримано потрійний борид $\text{Sc}_{2,2}\text{Mn}_{0,72}\text{B}_6$. Нещодавно було проведено дослідження на основі розрахунків з перших принципів Sc_2CrB_6 [34], де передбачили, що він є магнітним матеріалом, а також показали, що за високого тиску він зазнає фазового переходу структури до немагнітного стану. Також спостерігали спін-поляризований конус Дірака. Нещодавно [35] було проведено розрахунки з перших принципів для Sc_2AlB_6 , і передбачено, що він є немагнітним матеріалом і у ньому не відбувається фазового переходу зі зміною тиску.

Тип A_3MB_7

Літературних даних про цю сполуку дуже мало, вона кристалізується у формі кристалів типу Er_3CeB_6 з просторовими групами Cmcm . Найчастіше зустрічаються сполуки типу Y_3MnB_7 , Y_3ReB_7 , Y_3FeB_7 [36], гофровані ґратки 5- та 13-членних борних кілець яких показано на рис. 3. Зазначено, що відношення радіусів r_y/r_b (r_y – радіус перехідного металу, r_b – радіус атома бору) для групи від IV А до IX А періодичної системи елементів знаходиться в межах від 1,44 до 1,28. У [37] досліджували реакцію між Y, Re, B і La, Re, B, було виявлено, що один з металів мав бути тугоплавким. Також було виявлено п'ять потрійних сполук, серед яких YReB_4 , Y_2ReB_6 , що містили 66,7 % бору, сполука Y_3ReB_7 , а також помічено структури YRe_{11}B і YRe_4B_4 . Доведено [38], що існує сполука YMo_3B_7 , яка кристалізується в орторомбічній структурі (Pnma), яка має вигляд тригональної призми з атомами металу та бору всередині.

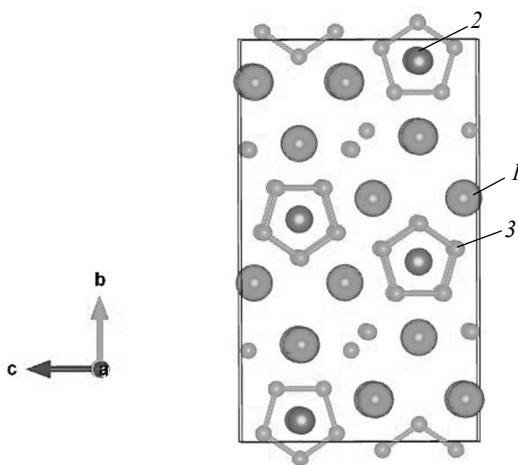


Рис. 3: Кристалічна структура A_3MB_7 , отримана за допомогою програми VESTA [28]: атоми А (1), М (2), В (3) [28].

Тип A_4MB_{13}

За даними літературних джерел, відомих авторам, ці сполуки не описано. Сполуки Y_4CoB_{13} , Y_4NiB_{13} є в базах даних кристалічної структури та прогнозованих матеріалів (рис. 4). Важливо провести дослідження таких сполук, оскільки вони можуть бути перспективними.

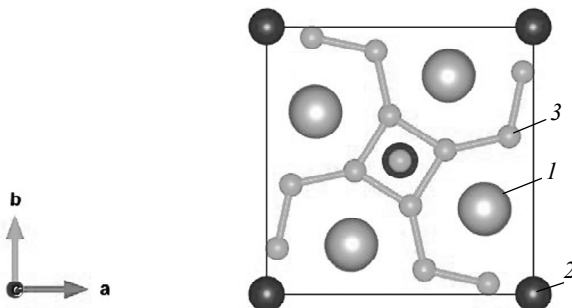


Рис. 4. Кристалічна структура A_4MB_{13} , отримана за допомогою програми VESTA [28]: атоми А (1), М (2), В (3).

ВИСНОВКИ

Зроблено огляд наявних досліджень потрібних боридів перехідних металів з високим вмістом бору з хімічними формулами AMB_4 , A_2MB_6 , A_3MB_7 , AMB_{13} як матеріалів з підвищеною твердістю, з магнітними, надпровідними властивостями, 2D-матеріалів тощо. Ці сполуки ще недостатньо досліджено експериментально та теоретично.

Представлено детально наявні дослідження таких типів сполук, що розширює уявлення про проблему і необхідність подальшого розвитку цього напрямку.

Детальні дослідження цих типів сполук дають уявлення про те, що можна зробити в цьому напрямку.

ПОДЯКИ

Автори дякують керівництву Університету Анураг за підтримку у виконанні цієї роботи.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів.

G. Shwetha, T. Gadipelly

Department of Physics, School of Engineering, Anurag University,
Venkatapur (V), Ghatkesar (M), Medchal (Dist), Telangana, India
A review on ternary compounds of high boron transition metals
as hardness materials

The high-pressure studies are less explored on high boron-based transition metals (HBTM) ternary compositions. Despite applications, most of the literature on boron-based compounds is limited to the studies of mono and di boron-based (AB and AB_2) compounds. This review reports the detailed theoretical and experimental studies of HBTM ternary compounds to direct this research area. Most of these compounds are employed as hardness materials, magnetic materials, superconductors, 2D materials, catalysts etc. The discussion is extended

to various recent HBTM ternary compounds followed by significant advancements and challenges as a promising domain.

Keywords: transition metal, ternary borides, hardness, high pressure.

1. Onoprienko A.A., Ivashchenko V.I., Shevchenko V.I. Structure and properties of the films based on ternary transition metal borides: theory and experiment. *Condens. Matter Phys.* 2023. Vol. 26, no. 2, art. 22701.
2. Slivinskiy T., Tokaychuk Y., Gladyshevskii R. Phase equilibria in the ternary system Sm–Al–B at 600°C. *Chem. Met. Alloys.* 2018. Vol. 11, nos. 1–2. P. 23–26.
3. Mori T., Shishido T., Nakajima K., Kiefer K., Siemensmeyer K. Magnetic properties of the thulium layered compound $\text{Tm}_2\text{Al}^{11}\text{B}_6$: An AlB_2 -type analogue. *J. Appl. Phys.* 2009. Vol. 105, no. 7, art. 07E124.
4. Salamakha L.P., Sologub O., Stöger B., Rogl P.F., Waas M., Kapustianyk V.B., Bauer E. ScRu_2B_3 and Sc_2RuB_6 : Borides featuring a 2D infinite boron clustering. *Inorg. Chem.* 2017. Vol. 56, no. 17. P. 10549–10558.
5. Akopov G., Pangilinan L.E., Mohammadi R., Kaner R.B. Perspective: Superhard metal borides: A look forward. *APL Materials.* 2018. Vol. 6, no. 7, art. 070901.
6. Sun Y., Wang G., Li K., Peng L., Zhou J., Sun Z. Accelerating the discovery of transition metal borides by machine learning on small data sets. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2023. Vol. 15, no. 24. P. 29278–29286.
7. Kota S., Sokol M., Barsoum M.W., A progress report on the MAB phases: atomically laminated, ternary transition metal borides. *Int. Mater. Rev.* 2020. Vol. 65, no. 4. P. 226–255.
8. Dai F.-Z., Zhang H., Xiang H., Zhou Y. Theoretical investigation on the stability, mechanical and thermal properties of the newly discovered MAB phase Cr_4AlB_4 . *J. Mater. Sci. Technol.* 2020. Vol. 39. P. 161–166.
9. Kouzu K., Yamasaki T., Okada S., Mori T., Guo Q., Yubuta K., Nomura A., Shishido T., Yoshikawa A., Rogl P. Syntheses and properties of $\text{Yb}(\text{Al}_{1-x}\text{T}_x)\text{B}_4$ ($T = \text{Cr, Fe}$) compounds. 2019. *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall.* Vol. 66, no. 11. P. 525–529.
10. Saglik K., Mete B., Terzi I., Candolfi C., Aydemir U. Thermoelectric borides: review and future perspectives. *Adv. Phys. Res.* 2023. Vol. 2, no. 8, art. 2300010.
11. Nowotny H., Rogl P. Ternary Metal Borides, in *Boron and Refractory Borides*. Ed. V.I. Matkovich. Berlin, Heidelberg: Springer, 1977. P. 413–438.
12. Scheifers J.P., Zhang Y., Fokwa B.P.T. Boron: Enabling exciting metal-rich structures and magnetic properties. 2017. *Acc. Chem. Res.* Vol. 50, no. 9. P. 2317–2325.
13. Zhang Z., Chen S., Zheng F., Antropov V., Sun Y., Ho K.-M. Accelerated exploration of empty material compositional space: Mg–Fe–B ternary metal boride. 2024. *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 146, no. 48. P. 33179–33192.
14. Tao X., Yang A., Quan Y., Zhang P. Superconductivity and high hardness in scandium-borides under pressure. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2025. Vol. 27. P. 3023–3031.
15. Tang C., Dong L., Feng S., Han B., Liu M., Liu Z., Tang Y., Zhao K. First-principles calculations on Ti_2AlB_2 , Ti_3AlB_4 and Ti_4AlB_6 , three potential new members of the orthorhombic MAB phase. *J. Mater. Res. Technol.* 2024. Vol. 33. P. 7645–7655.
16. Gong W., Xu R., Shao X., Li Q., Chen C. Stability and mechanical properties of $\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{B}_{4.2}$ ($x = 0.0\text{--}1.0$) from first principles. *Phys. Rev. Mater.* 2021. Vol. 5, no. 12, art. 123606.
17. Xie Q., Yao Y., Liu X., Sun J., Zhang Z., Chen L. Theoretical study on mechanical and electronic properties of ternary diborides $\text{Sc}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{B}_2$, $\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{B}_2$ and $\text{Sc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{B}_2$. *Mater. Today Commun.* 2023. Vol. 35, art. 105760.
18. Akopov G., Mak W.H., Koumoulis D., Yin H., Owens-Baird B., Yeung M.T., Muni M.H., Lee S., Roh I., Sobell Z.C., Diaconescu P.L., Mohammadi R., Kovnir K., Kaner R.B. Synthesis and characterization of single-phase metal dodecaboride solid solutions: $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{B}_{12}$ and $\text{Zr}_{1-x}\text{U}_x\text{B}_{12}$. *J. Am. Chem. Soc.* 2019. Vol. 141, no. 22. P. 9047–9062.
19. Okada S., Mori T., Kudou K., Yubuta K., Shishido T. Crystal growth and some properties of $\alpha\text{-REAlB}_4$ Type (RE = Ho, Er, Tm, Yb and Lu) compounds. *J. Flux Growth.* 2012. Vol. 7, no. 1. P. 6–9.
20. Hiebl K., Rogl P., Nowotny H. Magnetism and structural chemistry of ternary borides RE_2MB_6 (RE = rare earth, M = Ru, Os). *J. Solid State Chem.* 1984. Vol. 54, no. 3. P. 414–420.
21. Okada S., Yu Y., Lundström T., Tanaka K.K. Crystal growth and some properties of LuB_4 , LuAlB_4 , and Lu_2AlB_6 . *Jpn. J. Appl. Phys.* 1996. Vol. 35, no. 9R, art. 4718.

22. Hickey J.C., Brgoch J. Modulating hardness in $\text{Sc}_2(\text{Ru}_{5-x}\text{TM}_x)\text{B}_4$ through empirical considerations and computational analysis. *J. Mater. Chem. C*. 2022. Vol. 10, no. 4. P. 1488–1497.
23. Akopov G., Yin H., Roh I., Pangilinan L.E., Kaner R.B. Investigation of hardness of ternary borides of the YCrB_4 , Y_2ReB_6 , Y_3ReB_7 and YMo_3B_7 structural types. *Chem. Mater.* Vol. 30, no. 18. P. 6494–6502.
24. Yang W., Xiao G., Zhu Q., Ren Z. Synthesis, physical properties and hardness of a novel YCrB_4 -type high-entropy boride. *J. Alloys Compd.* 2023. Vol. 967, art. 171663.
25. Akopov G., Yeung M.T., Turner C.L., Mohammadi R., Kaner R.B. Extrinsic hardening of superhard tungsten tetraboride alloys with group 4 transition metals. *J. Am. Chem. Soc.* 2016. Vol. 138, no. 17. P. 5714–5721.
26. Tokuda M., Yubuta K., Shishido T., Sugiyama K. Redetermination of the crystal structure of yttrium chromium tetra-boride, YCrB_4 , from single-crystal X-ray diffraction data. *Acta Crystallogr. E: Crystallogr. Commun.* 2023. Vol. 79, Pt. 11. P. 1072–1075.
27. Eickerling G., Scherer W., Fickenscher T., Rodewald U.Ch., Pöttgen R. Structure and chemical bonding of ScNiB_4 . *Zeitschrift. anorg. allg. Chem.* 2013. Vol. 639, no. 11. P. 2071–2076.
28. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr.* 2011. Vol. 44, no. 6. P. 1272–1276.
29. Okada S., Kudou K., Tanaka T., Shishido T., Gurin V.N., Lundström T. Growth and some properties of Sc_2AlB_6 crystal obtained from the solution in aluminum melt. *J. Solid State Chem.* 2004. Vol. 177, no. 2. P. 547–550.
30. Okada S., Mori T., Kudou K., Shishido T., Tanaka T. Growth and physical properties of Sc_2AlB_6 crystals. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2009. Vol. 176, art. 012008.
31. Šroba V., Fiantok T., Truchlý M., Roch T., Grančič B., Viskupová K., Satrapinskyy L., Švec P., Jr., Nagy Š., Izai V., Kůš P., Mikula M. Structure evolution and mechanical properties of Al-alloyed tantalum diboride films prepared by magnetron sputtering co-deposition. *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2023. Vol. 41, no. 2, art. 023410.
32. Okada S., Tanaka T., Leithe-Jasper A., Michiue Y., Gurin V.N. Crystal growth and structure analysis of a new scandium aluminum boride Sc_2AlB_6 . *J. Solid State Chem.* 2000. Vol. 154, no. 1. P. 49–53.
33. Mikhaleenko S.I., Babizhets'kii V.S., Kuz'ma Yu.B. The Sc–Mn–B system. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2005. Vol. 44, no. 11. P. 567–572.
34. Shwetha G., Chandra S., Chandra Shekar N.V., Kalavathi S. Existence of spin-polarized Dirac cone in Sc_2CrB_6 : A DFT study. *Phys. B: Condens. Matter*. 2022. Vol. 624, art. 413369.
35. Shwetha G. High pressure studies of sc based ternary system: a DFT study. *Opt. Quan. Electron.* 2023. Vol. 55, no. 14, art. 1239.
36. Kuz'ma Yu.B., Mykhaleenko S.I., Akselrud L.G. Redetermination of the structure of the compound Y_3ReB_7 and related compounds. *J. Less-Common Met.* 1986. Vol. 117, nos. 1–2. P. 29–35.
37. Mikhaleenko S.I., Kuz'ma Yu.B., Sobolev A.S. Yttrium-rhenium-boron and lanthanum-rhenium-boron systems. *Powder Metall. Met. Ceram.* 1977. Vol. 16, no. 1. P. 36–38.
38. Mikhaleenko S.I., Kuz'ma Y.B., Babizhetskii V.S. New YMo_3B_7 boride and its structure. *Crystallogr. Rep.* 1995. Vol. 40, no. 3. P. 465–468.

Надійшла до редакції 11.03.25

Після доопрацювання 30.03.25

Прийнята до опублікування 01.04.25