### НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.93+546.86+544.014

# ВЛИЯНИЕ СУРЬМЫ НА РЕАКЦИЮ ДИБОРИДА ГАФНИЯ С ИРИДИЕМ

© 2022 г. В. В. Лозанов<sup>а,</sup> \*, Н. И. Бакланова<sup>а</sup>, Д. А. Банных<sup>а</sup>, А. Т. Титов<sup>b</sup>

<sup>а</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090 Россия <sup>b</sup>Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, пр-т Академика Коптюга, 3,

Новосибирск, 630090 Россия

\*e-mail: lozanov.25@vandex.ru

Поступила в редакцию 16.03.2022 г. После доработки 26.04.2022 г. Принята к публикации 29.04.2022 г.

Тройные бориды на основе иридия и гафния получены простым методом по реакции иридия с диборидом гафния в присутствии металлической сурьмы при температуре  $1500^{\circ}$ С. Продукт представляет собой кристаллы  $H_2 Ir_5 B_2$  вытянутой формы, а также зерна размером до 10-15 мкм, состоящие из других тройных боридов системы Hf-Ir-B. Показано, что введение сурьмы в реакционную смесь меняет схему взаимодействия и приводит к образованию соединений, не плавящихся в интервале температур  $1000-1300^{\circ}$ С, что способствует образованию сыпучего продукта. Образующийся в ходе реакции  $IrSb_2$  распадается при  $1500^{\circ}$ С, при этом иридий тратится на формирование тройных боридов, а сурьма испаряется и может быть полностью отогнана из реакционной зоны. Высокая скорость испарения сурьмы препятствует консолидации частиц тройных боридов, что также приводит к получению сыпучего продукта. Предложенный подход может быть использован для получения порошков тройных боридов Hf-Ir-B, востребованных в различных областях материаловедения.

*Ключевые слова:* высокотемпературные материалы, тройные бориды, антимонид иридия **DOI:** 10.31857/S0044457X22100300

### введение

Диборид гафния, особенно в сочетании с карбидом кремния, представляет большой интерес для разработки материалов и покрытий, работающих в экстремальных условиях температур, механических нагрузок и агрессивных газовых сред [1-5]. Тройные борилы на основе гафния. в частности Hf-Ir-B, в последнее время привлекают особое внимание в качестве потенциальных катализаторов для электролитического разложения воды (oxvgen evolution reactions), топологических полуметаллов (topological semimetals), магнитных и высокотемпературных материалов [6-9]. В настоящее время известно о существовании Hf<sub>2</sub>Ir<sub>5</sub>B<sub>2</sub>,  $Hf_3Ir_5B_2$ ,  $HfIr_3B_4$ , твердого раствора внедрения  $HfIr_{3}B_{0.45}$ , а также недавно открытых соединений, имеющих среднестатистический состав HfIr<sub>2.1</sub>B<sub>1.3</sub> и HfIr<sub>57</sub>B<sub>27</sub> [6–10]. Синтез этих соединений, как правило, проводят при высокой температуре посредством спекания порошков металлов и бора между собой, взаимодействием иридия с HfB<sub>2</sub> либо металлического гафния с боридом иридия при различных температурах [9-11]. В результате этих реакций образуется плотно спеченный и очень твердый (HV = 13-23 ГПа [9]) продукт, который

нуждается в дальнейшем измельчении в специальном размольном оборудовании [9, 11].

Известно, что многокомпонентные бориды можно синтезировать в присутствии легкоплавких металлов или сплавов, которые влияют на механизм взаимодействия, облегчая, например, диффузию компонентов через жидкую фазу. В качестве такой добавки для синтеза боридов могут быть использованы алюминий, медь, некоторые сплавы [12–15]. Так, для синтеза сложных благородных металлов LaOs<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>B, боридов LaOs<sub>2</sub>AlB<sub>2</sub> и LaRu<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>B был использован легкоплавкий эвтектический состав La<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.2</sub>, имеющий температуру плавления ~532°С. Недостатком такого подхода является образование побочных продуктов - двойных и тройных соединений вышеуказанных металлов с компонентами системы.

В настоящей работе предложен подход к синтезу многокомпонентных боридов на основе гафния и иридия с использованием металлической сурьмы. Сурьма имеет довольно низкую температуру плавления по сравнению с гафнием, иридием и бором (630.6°С по сравнению с 2227°С, 2443 и 2076°С соответственно), при этом равновесное давление паров при температуре плавления достаточно высокое и составляет  $2.05 \times 10^{-4}$  атм. [16]. Сведения о фазовых диаграммах тройных систем Hf–B–Sb и B–Ir–Sb отсутствуют, есть лишь упоминание об одном соединении состава HfIrSb [17]. Это дает некоторые основания полагать, что формирование тройных соединений Hf–Ir–B будет более предпочтительным, чем формирование тройных соединений, содержащих сурьму.

Цель работы — изучить влияние легкоплавкого агента — металлической сурьмы на реакцию диборида гафния с иридием и охарактеризовать полученные продукты с точки зрения фазового состава и морфологии.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали порошок HfB<sub>2</sub> (ч., ТУ 6-09-03-418-76, Россия), механически активированный порошок иридия (99.95%, ГОСТ 12338-81, Россия) [18], металлическую сурьму (ос. ч., Россия). Рентгенофазовый анализ (РФА) исходных реагентов подтвердил отсутствие примесных фаз. Реагенты смешивали в агатовой ступке в мольном соотношении  $HfB_2$ : Ir: Sb = 1 : 2 : 1. Смесь загружали в графитовый тигель, накрывали фольгой из терморасширенного графита и загружали в установку горячего прессования. Реакционную зону вакуумировали и заполняли аргоном (чистота 99.999%) до давления ~130 кПа. Нагрев проводили со скоростью 100 град/мин до 1000°С, выдерживали при этой температуре 12 ч, а затем охлаждали со скоростью ~75 град/мин. После нагрева порошок извлекали, проводили отбор пробы, затем перемешивали в агатовой ступке и вновь загружали в реактор для проведения экспериментов при 1300 (6 ч выдержки) или 1500°С (4 ч выдержки). Ранее было показано, что первые признаки взаимодействия HfB<sub>2</sub> с иридием – бориды иридия – становятся заметными при 1000°С, а при 1300°С наблюдается изменение фазового состава продукта и появление тройных боридов  $Hf_2Ir_5B_2$  и  $HfIr_3B_4$ [9]. Выбор температуры 1500°С обусловлен тем, что эта температура близка к температуре кипения сурьмы (1587°С).

Дифрактограммы порошков регистрировали с помощью дифрактометра D8 Advance (Bruker, CША), в Cu $K_{\alpha}$ -излучении в диапазоне 2 $\theta = 10^{\circ}$ – 130°. Качественный и количественный рентгенофазовый анализ и уточнение параметров элементарных ячеек проводили с использованием программного обеспечения Topas 4.2. Для идентификации фаз использовали базу данных ICSD (2006 г.) и литературные данные [9, 10]. Морфологию продуктов исследовали с помощью сканирующих электронных микроскопов TM-1000 (Hitachi, Япония) и MIRA3 LMU (Tescan, Чехия). Для изучения микроструктуры порошки заливали в эпоксидную смолу, шлифовали и полировали алмазными суспензиями. Элементный анализ проводили с применением приставки INCA Energy 450 X-Max80 (Oxford Instruments, UK) при ускоряющем напряжении 20 кВ.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Продукт, полученный после термообработки смеси при 1000°С, представляет собой порошок черного цвета, легко растирающийся в ступке. По данным СЭМ, он состоит из частиц различной морфологии размером 1-3 мкм и небольших конгломератов размером до 10 мкм (рис. 1а). Исследование фазового состава порошка (рис. 1б) указывает на присутствие незначительного количества непрореагировавшего HfB<sub>2</sub> (6%), а также  $IrB_{1,1}$ ,  $IrSb_2$  и  $HfIr_3B_{0.45}$ , причем основными фазами, по данным количественного РФА, являются IrB<sub>11</sub> и IrSb<sub>2</sub> (35 и 44 мас. %) соответственно. Содержание известной из литературы тройной фазы HfIr<sub>3</sub>B<sub>0 45</sub> незначительно и составляет ~4 мас. %. Образование этих фаз можно объяснить протеканием следующих реакций:

$$22HfB_{2(TB)} + 97Ir_{(TB)} = 22HfIr_{3}B_{0.45(TB)} + 31IrB_{1.1(TB)},(1)$$

$$Ir_{(TB)} + 2Sb_{(K)} = IrSb_{2(TB)}.$$
 (2)

Несколько неожиданным является появление в продуктах фазы HfO<sub>2</sub>, содержание которой находится на уровне 11 мас. %. Следует отметить, что рассчитанное количество может быть несколько завышенным (для СиКа снижение интенсивности на 90% происходит при толщине образца 2.23 мкм для HfO<sub>2</sub>, 1.10 мкм для IrB<sub>11</sub> и 1.15 мкм для IrSb<sub>2</sub>). Образование этой фазы можно объяснить взаимодействием кислородных примесей, содержащихся, например, в исходных реактивах с HfB<sub>2</sub>. Известно, что связь Hf-O является очень прочной, энергия ее диссоциации составляет 189 ккал/моль [19], поэтому присутствие примесей кислорода в реакционной среде будет приводить к образованию связей Hf-O [20]. Нельзя исключать наличие на поверхности металлической сурьмы оксидной пленки состава  $Sb_2O_3$ , образовавшейся в результате растирания порошка в ступке [21, 22]. Ранее было показано [22], что двухчасовое механическое измельчение сурьмы в агатовом контейнере металлическими шарами приводит к натиру и образованию побочного продукта – оксида сурьмы, что было подтверждено методом РФА. Оксид сурьмы в виде паров  $Sb_4O_6$  [23] может взаимодействовать с HfB<sub>2</sub> в присутствии металлического иридия по бруттореакции:

$$33HfB_{2(TB)} + 11Sb_4O_{6(T)} + 60Ir_{(TB)} =$$
  
= 33HfO\_{2(TB)} + 44Sb\_{(k)} + 60IrB\_{1.1(TB)}. (3)

Сравнение результатов взаимодействия иридия с HfB<sub>2</sub> при 1000°С в присутствии сурьмы и без нее указывает на изменение качественного фазового состава продуктов [9], а именно появление фазы антимонида иридия IrSb<sub>2</sub> и отсутствие фазы IrB<sub>0.9</sub>, которую ранее мы обнаруживали наряду с фазой IrB<sub>11</sub> в реакции иридия с HfB<sub>2</sub>:

$$2HfB_{2(TB)} + 9Ir_{(TB)} =$$

$$= 2HfIr_{3}B_{0.45(TB)} + 2IrB_{1.1(TB)} + IrB_{0.9(TB)}.$$
(4)

Полученный при 1300°С продукт представляет собой сыпучий порошок черного цвета. Можно напомнить, что в отсутствие сурьмы уже при температурах 1200°С и выше HfB<sub>2</sub> реагирует с иридием с образованием продукта в виде плотно спеченных частиц шаровидной формы, которые с трудом поддаются измельчению [9]. Исследование морфологии продукта показало, что он состоит из зерен неправильной формы (рис. 2а). Более полные представления можно получить из анализа шлифа этого образца. Так, на рис. 26 можно видеть, во-первых, достаточно крупные агрегаты вытянутой формы длиной 75–100 мкм и шириной ~25 мкм, состоящие, по данным ЭДСанализа, из HfO2. Кроме этого присутствуют зерна округлой формы, которые в некоторых случаях собраны в агломераты неправильной формы. Элементный анализ в режиме обратнорассеянных электронов этих зерен показал, что они состоят главным образом из фазы IrSb<sub>2</sub> (области темно-серого цвета, табл. 1). Между областями темно-серого цвета присутствуют области светло-серого оттенка размером 1-2 мкм, в состав которых входят Ir (преимущественно), Sb и Hf. Так как фазовые диаграммы тройной Hf–Ir–Sb и четверной Hf-Ir-Sb-В систем отсутствуют, можно только предполагать, что данные области относятся к тройным соединениям Hf–Ir–B, которые были зарегистрированы методом РФА. Обнаружение сурьмы в этих областях методом ЭДС обусловлено тем, что область регистрации спектра ЭДС несколько больше, это приводит к частичному включению соседних областей в анализируемую область.

На рис. 3 представлена рентгенограмма продукта, полученного при 1300°С. Можно отметить, что, как и для образца, полученного при 1000°С, основными фазами являются IrB<sub>1.1</sub> и IrSb<sub>2</sub>. Присутствует также диоксид гафния в качестве примеси и непрореагировавший HfB<sub>2</sub>. Отличительной особенностью рентгенограммы образца, полученного при 1300°С, является присутствие пиков, относящихся к тройным боридам  $Hf_2Ir_5B_2$ и HfIr<sub>3</sub>B<sub>4</sub>. Таким образом, данные ЭДС и РФА хорошо согласуются между собой. Как было отмечено выше, при 1300°С образуется сыпучий продукт, что может косвенно свидетельствовать об

В результате термической обработки смеси при 1500°С образуется продукт темного цвета,



отсутствии в системе жидкой фазы. Действитель-

но, согласно данным РФА и ЭДС, в продуктах взаимодействия HfB<sub>2</sub> с иридием в присутствии

сурьмы Sb (реакции (1) и (2)) обнаружены фазы, температуры плавления которых превышают 1300°С, а именно: IrB<sub>1.1</sub> (1339°С [24]), IrSb<sub>2</sub>

(1475°С [25]) и тройные соединения Hf-Ir-B,

плавящиеся при температуре выше 1600°С [11].

Когда реакция HfB<sub>2</sub> с иридием протекает в отсут-

ствие сурьмы, образуется борид иридия состава

IrB<sub>0.9</sub>, имеющий температуру плавления 1289°С, по-

этому получается плотно спеченный продукт [9].











**Рис. 3.** Экспериментальная дифрактограмма продуктов, полученных при термообработке смеси  $HfB_2$ -Ir-Sb при 1300°C.



**Рис. 2.** СЭМ-изображение продуктов, полученных при термообработке смеси  $HfB_2$ –Ir–Sb при 1300°С: а – общий вид частиц порошка, б – сечение частиц порошка.

также сохраняющий сыпучесть. Морфология продукта изменяется, и наряду с частицами округлой формы появляется заметное количество одноосных вытянутых кристаллов (рис. 4а). Множественный элементный анализ этих кристаллов показал, что в них присутствуют иридий и гафний с отношением Ir : Hf ~ 2.4 (рис. 4б), что соответствует соотношению этих элементов в фазе тройного борида  $Hf_2Ir_5B_2$  [9]. Частицы округлой формы имеют более сложный состав, в котором атомное отношение Ir к Hf варьируется от 2 до 6 (табл. 2). Эти отношения находятся в хорошем соответствии с составами тройных фаз Hf–Ir–B, которые образуются в ходе реакции между HfB<sub>2</sub> и

иридием [9]. Элементный анализ свидетельствует об отсутствии сурьмы в составе образца. Это можно объяснить испарением металлической сурьмы. Действительно, металлическая сурьма была обнаружена в виде конденсата на водоохлаждаемой крышке реактора.

По данным РФА, фазовый состав продукта, полученного при 1500°С, отличается от такового для смеси, прогретой при 1300°С (рис. 4в). Основной фазой является борид состава Hf<sub>2</sub>Ir<sub>5</sub>B<sub>2</sub> (41 мас. %). Количество непрореагировавшего HfB<sub>2</sub> составило ~16 мас. %, а тройного борида  $HfIr_{3}B_{4}$  — не более 8 мас. %. Рефлексы тройных боридов со среднестатистическим составом HfIr<sub>2.1</sub>B<sub>1.3</sub> и HfIr<sub>5.7</sub>B<sub>2.7</sub> в рентгенограммах отсутствуют, что может быть связано с их незначительной концентрацией. В продукте присутствует в количестве ~30 мас. % фаза, положение всех рефлексов которой соотносится с положениями рефлексов тройного борида Hf<sub>3</sub>Ir<sub>5</sub>B<sub>2</sub> (P4/mbm, структурный тип  $Ti_3Co_5B_2$ ), но с меньшим на 6% объемом элементарной ячейки, чем сообщалось ранее (267.3-285 Å<sup>3</sup>) [10]. Уменьшение объема элементарной ячейки, по-видимому, является следствием полного замещения атома гафния в кристаллографической позиции 2а на атом меньшего размера. С помощью ЭДС-анализа в продукте действительно был обнаружен кремний. Присутствие кремния в продукте можно объяснить натиром материала агатовой ступки в ходе пробоподготовки, так как тройные бориды на основе гафния и иридия обладают очень высокой твердостью [9].

## ВЛИЯНИЕ СУРЬМЫ НА РЕАКЦИЮ ДИБОРИДА ГАФНИЯ

6	№ спектра	Sb	Hf	Ir	Фаза
	1	67.3	0.0	32.7	IrSb <sub>2</sub>
	2	67.2	0.0	32.8	IrSb <sub>2</sub>
2 3	3	67.1	0.0	32.9	IrSb <sub>2</sub>
	4	20.1	4.2	75.6	*
The france 24	5	19.7	4.6	75.7	*
10 мкм	6	6.6	0.0	93.4	**

Таблица 1. Элементный анализ (ат. %) и фазовый состав зерен округлой формы, образующихся при 1300°С

\* Предположительно тройные бориды Hf–Ir–B. \*\* Предположительно IrB<sub>1.1</sub>.

**Таблица 2.** Элементный анализ (ат. %) и фазовый состав произвольно выбранных округлых зерен продукта, полученного при 1500°С

	№ спектра	Hf	Ir	Фаза
	1	23.9	76.1	HfIr <sub>3</sub> B <sub>4</sub>
	2	23.8	76.2	$HfIr_3B_4$
	3	23.1	76.9	HfIr <sub>3</sub> B <sub>4</sub>
	4	23.5	76.5	HfIr <sub>3</sub> B <sub>4</sub>
	5	23.8	76.2	HfIr <sub>3</sub> B <sub>4</sub>
	6	13.0	87.0	$HfIr_{5.7}B_{2.7}$
10 мкм	7	13.4	86.6	HfIr <sub>5.7</sub> B <sub>2.7</sub>
"2" "3 "2 "2 "2 "2	1	32.7	67.3	HfIr <sub>2.1</sub> B <sub>1.3</sub>
	2	23.3	76.7	HfIr <sub>3</sub> B <sub>4</sub>
	3	32.9	67.1	$HfIr_{2.1}B_{1.3}$
	4	23.7	76.3	HfIr <sub>3</sub> B <sub>4</sub>
	5	29.6	70.4	$Hf_2Ir_5B_2$
7 мкм	6	25.5	74.5	HfIr <sub>3</sub> B <sub>4</sub>







Рис. 4. СЭМ-изображения и рентгенофазовый анализ продуктов, полученных при термообработке смеси  $HfB_2$ –Ir–Sb при 1500°C: а – общий вид продукта, б – сечение кристалла  $Hf_2Ir_5B_2$ ; в – дифрактограмма.

Моделирование структуры соединения Hf<sub>2</sub>SiIr<sub>5</sub>B<sub>2</sub>, в котором один атом гафния в кристаллографической позиции 2а замещен на атом кремния. приводит к очень хорошему соответствию с экспериментальными данными РФА, полученными в настояшей работе (рис. 4в). Соединение  $Hf_2SiIr_5B_2$  изоструктурно  $Hf_3Ir_5B_2$  с пр. гр. P4/mbm; параметры решетки: a = 9.056, c = 3.260 Å. Хотя в литературе отсутствуют сведения об этом соединении. однако сообшается о подобных четверных соединениях вида  $Mg_2SiIr_5B_2$  и  $Sc_2SiIr_5B_2$ , изоструктурных Ті<sub>3</sub>Со<sub>5</sub>В<sub>2</sub>, в которых атом Si занимает кристаллографическую позицию 2*a* [26]. Целенаправленный синтез этого соединения является предметом отдельной работы.

Анализ дифрактограмм продукта, полученного при 1500°С, показывает, что примесная фаза HfO<sub>2</sub> исчезла из состава продукта, что, возможно, связано с восстановлением ее углеродом тигля до HfC. Содержание HfC, определенное методом количественного РФА, составляет 5 мас. %. В дифрактограммах также отсутствуют какие-либо фазы, содержащие сурьму. Их отсутствие указывает на то, что при 1500°С антимониды гафния и иридия, включая высокоплавкие (*t*<sub>пл</sub>(IrSb) ~ 1645°C [25]), становятся термодинамически нестабильными в присутствии бора. При этом формирование тройных боридов системы Hf-Ir-B становится предпочтительным. Благодаря интенсивному разложению IrSb<sub>2</sub> (по перитектической реакции при 1475°C [25]) и испарению жидкой сурьмы (при 1587°С скорость испарения составляет ~19 г/(см с) [16]) консолидация частиц порошка не происходит и продукт сохраняет сыпучесть.

Таким образом, при температуре  $1500^{\circ}$ С из смеси HfB<sub>2</sub> и иридия в присутствии сурьмы получен сыпучий продукт, состоящий преимущественно из тройного борида гафния Hf<sub>2</sub>Ir<sub>5</sub>B<sub>2</sub>, а также тройных боридов другого состава. Присутствие примесных фаз можно уменьшить или исключить через контроль условий синтеза, например, исключая присутствие кислорода или кремния в исходных реактивах.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые тройные бориды на основе иридия и гафния получены по реакции иридия с диборидом гафния в присутствии металлической сурьмы при температуре 1500°С. Продукт выделен в виде легко рассыпающегося порошка, тогда как в отсутствие сурьмы образуется плотно спеченный продукт, требующий дополнительной обработки для последующего использования. Полученный при 1500°С порошок представляет собой кристаллы  $Hf_2Ir_5B_2$  вытянутой формы, а также округлые зерна размером до 10–15 мкм, состоящие преиму-

1511

щественно из других тройных боридов системы Hf-Ir-B, а именно:  $HfIr_{3}B_{4}$ ,  $HfIr_{2.1}B_{1.3}$  и  $HfIr_{5.7}B_{2.7}$ .

Ранее было показано [9], что при осуществлении реакции HfB<sub>2</sub> с иридием без добавления сурьмы наряду с тройными соединениями Hf-B-Ir образуются бориды иридия  $IrB_{11}$  и  $IrB_{0.9}$ , причем последний имеет температуру плавления 1289°С, что способствует образованию плотно спеченного продукта при температуре 1300°С. Введение сурьмы в реакционную смесь меняет схему взаимодействия. В интервале температур 1000-1300°С из смеси HfB<sub>2</sub>, Ir и сурьмы наряду с тройными боридами Hf-B-Ir образуется  $IrB_{11}$  и антимонид  $IrSb_2$ , которые не плавятся в этом температурном интервале, что способствует образованию сыпучего продукта. Антимонид IrSb<sub>2</sub> устойчив до 1300°С включительно, но при 1500°С распадается. При этом иридий тратится на формирование тройных боридов, а сурьма испаряется и может быть полностью отогнана из реакционной зоны и использована повторно. Высокая скорость испарения сурьмы препятствует консолидации частиц тройных боридов, что приводит к получению сыпучего продукта.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность к. х. н. А.В. Ухиной (ИХТТМ СО РАН) за съемку рентгенограмм образцов, а также к. х. н. А.В. Уткину и М.А. Голосову за помощь в приготовлении образцов и полезные обсуждения.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 18-19-00075.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sevastyanov V.G. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 1697. https://doi.org/10.1134/S0036023619140079
- Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 421. [Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Гордеев А.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 4. С. 393.] https://doi.org/10.1134/S0036023618040186
- Vinokurov A.A., Korobov I.I., Domashnev I.A. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. V. 88. № 5. Р. 851. [Винокуров А.А., Коробов И.И., Домашнев И.А. и др. // Журн. общ. химии. 2018. Т. 88. № 5. С. 705.] https://doi.org/10.1134/S1070363218050018

- Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. Р. 606. [Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Гордеев А.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 4. С. 564. https://doi.org/10.31857/S0044457X20040194] https://doi.org/10.1134/S0036023620040191
- Simonenko E.P., Simonenko N.P., Kolesnikov A.F. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. Р. 1405. [Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Колесников А.Ф. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 9. С. 1314.] https://doi.org/10.1134/S003602362109014X
- Barrios Jiménez A.M., Burkhardt U., Cardoso-Gil R. et al. // ACS Appl. Energy Mater. 2020. V. 3. P. 11042. https://doi.org/10.1021/acsaem.0c02022
- Wang X., Cheng Zh., Zhang G. et al. // Nanoscale. 2020.
   V. 12. P. 8314. https://doi.org/10.1039/D0NR00635A
- Shankhari P., Janka O., Pöttgen R. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2021. V. 143. P. 4205. https://doi.org/10.1021/jacs.0c10778
- Lozanov V.V., Utkin A.V., Gavrilova T.A. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2022. V. 105. P. 2323. https://doi.org/10.1111/jace.18234
- Rogl P, Nowotny H. // J. Less-Common Met. 1979. V. 67. P. 41. https://doi.org/10.1016/0022-5088(79)90072-9
- Sichevych O., Flipo S., Ormeci A. et al. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. P. 14280. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c02073
- Shishido T., Ye J., Oku M. et al. // J. Alloys Compd. 1997. V. 248. P. 18. https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)02621-7
- Okada Sh., Iizumi K., Kudaka K. et al. // J. Solid State Chem. 1997. V. 133. P. 36. https://doi.org/10.1006/jssc.1997.7313
- Zaikina J.V., Jo Y.-J., Latturner S.E. // Inorg. Chem. 2010. V. 49. P. 2773. https://doi.org/10.1021/ic902151d
- Bugaris D.E., Han F., Im J. et al. // Inorg. Chem. 2015. V. 54. P. 8049. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b01275
- 16. *Казенас Е.К., Цветков Ю.В.* Испарение карбидов. М.: Красанд, 2017. 800 с.
- Gautier R., Zhang X., Hu L. et al. // Nat. Chem. 2015. V. 7. P. 308. https://doi.org/10.1038/NCHEM.2207
- Bannykh D.A., Golosov M.A., Lozanov V.V. et al. // Inorg. Mater. 2021. V. 57. Р. 879. [Банных Д.А., Голосов М.А., Лозанов В.В. и др. // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 9. С. 925.] https://doi.org/10.1134/S0020168521090028
- Краснов К.С., Филиппенко Н.В., Бобкова В.А. и др. Молекулярные постоянные неорганических соединений: Справочник. Л.: Химия, 1979. 448 с.
- 20. Lozanov V.V., Il'in I.Yu., Morozova N.B. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. Р. 1781. [Лозанов В.В., Ильин И.Ю., Морозова Н.Б. и др. // Журн. неорган.

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 10 2022

химии. 2020. Т. 65. № 11. С. 1570.] https://doi.org/10.1134/S0036023620110108

- 21. *Ma P., Slavin A.J.* // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. № 12. P. 8340.
  - https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.8340
- Tonejc A., Dužević D., Tonejc A.M. // Mater. Sci. Eng. 1991. V. A134. P. 1372. https://doi.org/10.1016/0921-5093(91)90993-W
- 23. *Казенас Е.К., Цветков Ю.В.* Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 543 с.
- 24. Zeiringer I., Cheng X., Chen X.-Q. et al. // Sci. China Mater. 2015. V. 58. P. 649. https://doi.org/10.1007/s40843-015-0078-6
- Caillat T., Borshchevsky A., Fleurial J.-P. // J. Alloys Compd. 1993. V. 199. P. 207. https://doi.org/10.1016/0925-8388(93)90452-S
- Nagelschmitz E.A. Die Phasenumwandlung der Verbindung LiNiB und neue quaternäre Boride mit Mg<sub>2</sub>SiIr<sub>5</sub>B<sub>2</sub>-Struktur. PhD Thesis, Köln, 1995. 146 s.