Письма в ЖЭТФ, том 123, вып. 10, с. 740 – 747

Вычислительный поиск тройных соединений W–Nb–B

Ю. А. Квашнина[+], *А. Г. Квашнин*[*1)]

[+]*Российский национальный исследовательский медицинский университет имени Н. И. Пирогова, 117997 Москва, Россия*

[*]*Сколковский институт науки и технологий, 121025 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 2 марта 2026 г.
После переработки 15 апреля 2026 г.
Принята к публикации 17 апреля 2026 г.

Поиск новых твердых материалов с повышенной пластичностью обосновывает актуальность данного исследования тройных боридов переходных металлов. В данной работе использован эволюционный алгоритм USPEX в сочетании с *ab initio* расчетами для систематического изучения тройной системы W–Nb–B. Полученные результаты успешно воспроизводят все известные стабильные бинарные соединения и предсказывают новый структурный мотив для NbB_2 (пространственная группа симметрии $R\bar{3}m$). Основываясь на этом структурном мотиве, была предсказана серия термодинамически стабильных и метастабильных тройных соединений, образующих непрерывный твердый раствор $W_xNb_{1-x}B_{24}$, причем смесь 50 % ($W_6Nb_6B_{24}$) обладает наименьшей энергией смешения. Анализ механических свойств показывает, что включение вольфрама систематически изменяет упругие свойства: хотя твердость возрастает с увеличением концентрации W, все предсказанные соединения сохраняют значительную пластичность, превосходя, согласно критерию Пью–Петтифора, традиционные твердые бориды, такие как TiB_2, ZrB_2 и даже WC. Значения трещиностойкости (2.4–3.4 МПа · м$^{0.5}$) сравнимы или превышают показатели известных тугоплавких боридов. Полученные результаты выделяют систему W–Nb–B как перспективную платформу для создания твердых и пластичных керамик, демонстрируя, что легирование в рамках общей структурной схемы может разрешить давний компромисс между прочностью и хрупкостью в сверхвысокотемпературных материалах.

DOI: 10.7868/S3034576626050203

Введение. Поиск новых материалов с оптимальными механическими свойствами является краеугольным камнем современного материаловедения, движимый как фундаментальным интересом, так и технологической необходимостью. Эти поиски были революционизированы вычислительными методами, особенно в части предсказания стабильных кристаллических структур с заданными характеристиками.

За последние десятилетия проблема предсказания кристаллических структур была эффективно решена с помощью кодов глобальной оптимизации, таких как USPEX [1–3], CALYPSO [4], AIRSS [5, 6], и MAGUS [7]. Все эти коды сочетают генерацию кристаллических структур с первопринципными и полуэмпирическими расчетами или молекулярной динамикой, в том числе с межатомными потенциалами машинного обучения (MLIP), что позволяет находить новые стабильные структуры и/или составы. В последние годы эти вычислительные алгоритмы используются для предсказания различных структур, имеющих широкое фундаментальное и промышленное применение. Одним из важных промышленных применений, где, вероятно, требуются новые материалы, является производство и механическая обработка. В настоящее время алмаз, кубический нитрид бора и карбид вольфрама являются наиболее коммерчески востребованными твердыми материалами [8]. Другой класс сверхтвердых материалов, привлекающих внимание в последние десятилетия, связан с бинарными боридами, карбидами, нитридами металлов и подобными соединениями [9–21], которые являются твердыми и сверхтвердыми (т.е. с твердостью по Виккерсу > 40 ГПа [22–24]).

В последние годы активно развивается направление исследований многокомпонентных и высокоэнтропийных сверхтвердых материалов. Многокомпонентные бориды и карбиды переходных металлов оказываются перспективными для применения в качестве сверхтвердых материалов и защитных твердых покрытий [25–28]. Добавление азота в высокоэнтропийную керамику приводит к повышению не только твердости, но и высокотемпературной стабильности материала [29–31]. Более того, легирование бинарных материалов также позволяет настраи-

[1)]e-mail: a.kvashnin@skoltech.ru

вать механические свойства, что было показано ранее Мохаммади и др. [32] и нашей группой с использованием современных методов машинного обучения в сочетании с экспериментальной проверкой [33].

Добавление третьего элемента в структуру сверхтвердого борида может существенно изменить ситуацию. Сю и др. [34] сравнили твердость $NbNiB_2$ и $NbCoB_2$, предположив,что $NbNiB_2$ с его улучшенными механическими свойствами может служить потенциальной износостойкой керамикой. Хуан и др. [35] провели детальное исследование их термодинамической и кинетической стабильности, механических свойств и создали теоретическую основу для разработки и изучения новых твердых материалов. Тянь и др. [36] сосредоточились на механических и термодинамических свойствах NbRuB с помощью первопринципных расчетов, показав, что NbRuB проявляет пластичность и может быть отнесен к умеренно твердым материалам.

В данной работе исследование сфокусировано на предсказании кристаллической структуры стабильных тройных соединений W–Nb–B, где добавление Nb в сверхтвердые системы W–B изменяет свойства соединений. Более того, добавление Nb приводит к образованию новых тройных структур с неизвестными структурными мотивами и механическими свойствами, превосходящими свойства исходных и легированных бинарных соединений. Таким образом, предсказание кристаллической структуры тройных соединений становится фундаментально важным для создания новых твердых и сверхтвердых материалов.

Вычислительные методы. Эффективное предсказание стабильных тройных соединений в системе W–Nb–B проводилось с использованием эволюционного алгоритма USPEX [1–3]. Для точного предсказания стабильных структур была использована многоэтапная процедура, состоящая из нескольких шагов, как в нашем предыдущем исследовании [25]: (1) собраны данные о бинарных и тройных соединениях Nb–B, W–B, W–Nb и W–Nb–B из базы данных Materials Project [37]; (2) известные стабильные и метастабильные структуры в системах W–B взяты из наших предыдущих поисков, см. ссылки [10, 21, 38]; (3) проведен эволюционный поиск переменного состава для тройных соединений с числом атомов в элементарной ячейке, равным 24; (4) проведен эволюционный поиск переменного состава для тройных соединений с большим числом атомов в элементарной ячейке (36 атомов). По полученным данным была построена диаграмма выпуклой оболочки в координатах "энергия образования – состав" с использованием всех структур, полученных этими разными способами.

Во время поиска структур первое поколение из 300 структур было сгенерировано случайным образом с числом атомов в примитивной ячейке от 24 до 36. Каждое последующее поколение, состоящее из 200 структур, было получено с применением операторов наследственности (40 % каждого поколения), мутации мягких мод (20 %) и трансмутации (20 %); 20 % структур каждого поколения были получены с использованием генераторов случайной симметрии [3] и случайных топологических [39] структур.

Релаксации структур выполнялась с использованием проекционно-дополненных волн (PAW) [40, 41] и обменно-корреляционного функционала Пердью–Бурке–Эрнцерхофа (PBE) в пакете VASP [41–44]. PAW-псевдопотенциалы с 6, 13 и 3 валентными электронами для вольфрама, ниобия и бора использовались для описания электрон-ионных взаимодействий. Серия дополнительных расчетов структуры $W_6Nb_6B_{24}$ была также выполнена с 12, 13 и 3 валентными электронами для вольфрама, ниобия и бора. Эти данные дополнительно показаны на рис. 3 и 4 серым цветом. Энергия обрезания плоских волн – 500 эВ, уширение электронных состояний проводилось посредством схемы Methfessel–Paxton [45], Γ-центрированные сетки k-точек с разрешением $2\pi \times 0.025\,\text{Å}^{-1}$ для разбиения зоны Бриллюэна обеспечивают сходимость расчета энергии. Кристаллические структуры визуализированы с помощью программного пакета VESTA [46].

Твердость по Виккерсу H_{V} и трещиностойкость K_{IC} были рассчитаны с использованием эмпирической модели Мажника–Оганова [47], и тестовые расчеты для нескольких материалов показывают хорошее согласие с экспериментальными данными: расчетные значения твердости по Виккерсу для алмаза – 99 ГПа (экспериментальное значение $\sim$96 ГПа) [48], для TiN – 21 ГПа (20.5 ГПа) [49], для c-BN – 71 ГПа ($\sim$66 ГПа) [50].

Результаты.

Стабильность. Данные, полученные в результате эволюционных поисков USPEX бинарных и тройных соединений, позволяют построить трехмерную выпуклую оболочку при 0 K (см. рис. 1). Были предсказаны все известные стабильные бинарные соединения в соответствии с предыдущими исследованиями [10, 38, 51]. Кристаллическая структура чистого бора должна быть учтена при расчете энергий образования каждого соединения W–Nb–B. Из предыдущих экспериментальных и теоретических работ [52–57] известно, что α- и β-бор изоэнтальпийны при

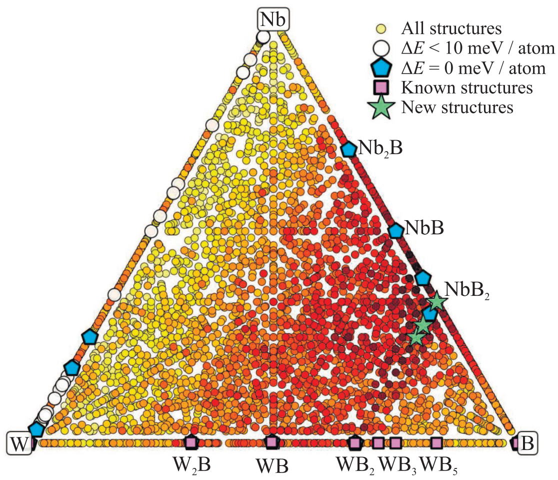

Рис. 1. (Цветной онлайн) Тройная фазовая диаграмма системы W–Nb–B при 0 K в координатах энергия "образования – состав" (без учета энергии нулевых колебаний, ZPE). Стабильные структуры показаны синими пятиугольниками, экспериментально известные – розовыми квадратами. Метастабильные тройные фазы с $\Delta E < 10$ мэВ/атом показаны белыми кружками (в основном сплавы W–Nb). Зеленые звезды – фазы, представляющие интерес в данной статье

0 K. Поскольку структура β-B является разупорядоченной, а модель с наименьшей энергией $hR1280$ содержит 1280 атомов [58] с энергией 7.5 мэВ/атом ниже, чем α-B при 0 K. В данной работе использовалась структура β-B_{106} (2 мэВ/атом ниже, чем α-B) [59].

Среди моноборидов вольфрама на грани W–B трехмерной выпуклой оболочки только $P\bar{4}2_1m$-WB является термодинамически стабильной при 0 K, в соответствии с предыдущими исследованиями [10, 18]. Высший борид вольфрама WB_5 предсказан как метастабильный при 0 K (рис. 1), что согласуется с нашей предыдущей работой [10]. Вклад энергии нулевых колебаний (ZPE) должен стабилизировать WB_5 [10, 25]. Несколько метастабильных тройных соединений с расстоянием от выпуклой оболочки менее 10 мэВ/атом, показанных белыми кружками на рис. 1, потенциально могут быть получены экспериментально в высокотемпературных условиях.

Предсказаны одно новое бинарное и три тройных соединения: NbB_2 ($Nb_{12}B_{24}$), WNb_5B_{12} ($W_2Nb_{10}B_{24}$), WNb_3B_8 ($W_3Nb_9B_{24}$), и $WNb_{11}B_{24}$ (рис. 1). Все структуры принадлежат к одному структурному мотиву NbB_2, см. рис. 2. NbB_2 ($Nb_{12}B_{24}$) относится к тригональной пространственной группе $R\bar{3}m$. Атомные координаты и параметры решетки симметризованной структуры NbB_2 представлены в табл. 1. Структура содержит два неэквивалентных положения B с позициями Уайкоффа

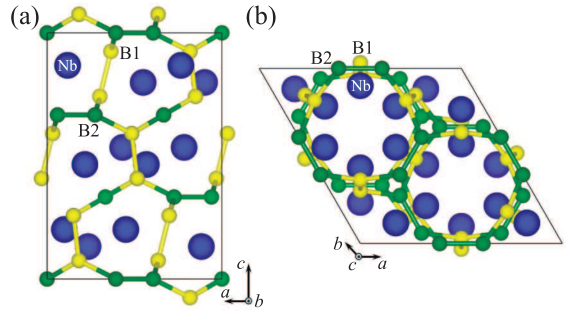

Рис. 2. (Цветной онлайн) Две проекции кристаллической структуры NbB_2. Атомы ниобия – синие, атомы бора в позиции B1 – желтые, атомы B2 – зеленые

$18h$ и $18g$. В первой позиции бора, B1 (желтый цвет на рис. 2), атом связан в 8-координатной геометрии с пятью эквивалентными атомами Nb, одним B1 и двумя эквивалентными B2. Длина связи B1–B1 составляет 1.96Å, тогда как обе связи B1–B2 равны 1.87 Å. На втором позиции B, B2 (зеленый цвет на рис. 2), атом связан в 7-координатной геометрии с четырьмя эквивалентными Nb, одним B2 и двумя эквивалентными B1. Длина связи B2–B2 – 1.83Å. Атомы ниобия связаны в 9-координатной геометрии с четырьмя эквивалентными B2 и пятью эквивалентными B1. Средняя длина связи Nb–B2 составляет 2.45Å, тогда как расстояния Nb–B1 лежат в диапазоне 2.37–2.45 Å.

Таблица 1. Атомные координаты структуры $R\bar{3}m$ – NbB_2 с параметрами решетки $a = b = 8.565$ Å, $c = 10.426$ Å

Atomic type	Wyckoff position	Coordinates		
		x/a	y/b	z/c
Nb	$18h$	0.549	0.451	0.201
B1	$18f$	0.818	0.183	0.075
B2	$18g$	0.607	0.000	0.000

Предсказанные соединения WNb_5B_{12} ($W_2Nb_{10}B_{24}$), WNb_3B_8 ($W_3Nb_9B_{24}$), и $WNb_{11}B_{24}$ имеют ту же структуру, но с замещением нескольких атомов Nb на W. Все эти структуры принадлежат твердому раствору $W_{12}B_{24}$–$Nb_{12}B_{24}$, см. линию со звездами на рис. 1. Для изучения этой линии твердого раствора на фазовой диаграмме было построено несколько структур (W,Nb)B_2, в которых атомы Nb замещены на W. Таким образом, рассмотрены структуры $W_xNb_{1-x}B_{24}$ с $x = 0.1/6, ..., 1$. Единственное различие между этими структурами – состав. Для каждого $W_xNb_{1-x}B_{24}$ рассмотрено десять различных пространственных распределений замещенных атомов.

Добавление вольфрама в состав рассматриваемой структуры NbB_2 приводит к изменениям пара-

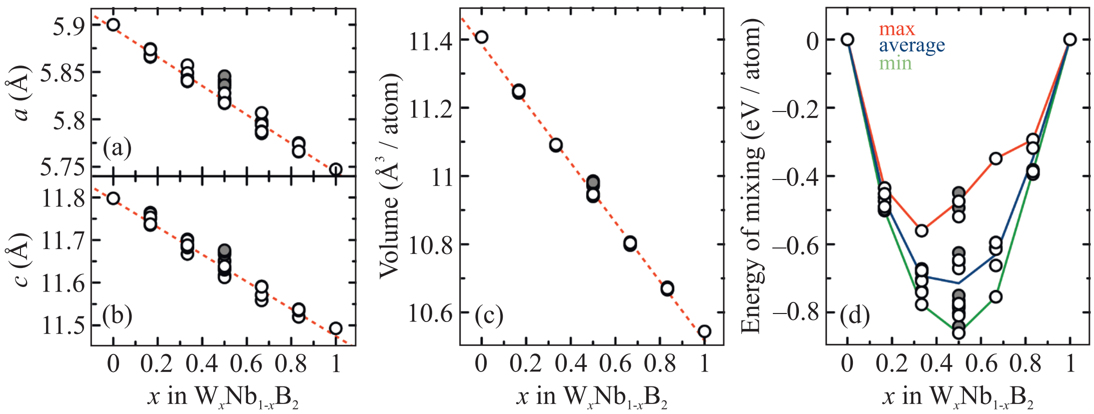

Рис. 3. (Цветной онлайн) Зависимости (a), (b) – параметров решетки, (c) – объема на атом, (d) – энергии смешивания от концентрации W в структуре $W_xNb_{1-x}B_{24}$. Минимальные, средние и максимальные значения энергии смешивания показаны зеленым, синим и красным цветами. Серые точки соответствуют дополнительным данным с другими параметрами расчетов, см. раздел Методы

Таблица 2. Рассчитанные значения объемного модуля (K), сдвигового модуля (G), модуля Юнга (E), коэффициента Пуассона (ν), твердости по Виккерсу (H_V), трещиностойкости (K_IC), модуля Пью (G/K) для предсказанных тройных соединений Nb–W–B

Properties	$W_{12}B_{24}$	$W_{10}Nb_2B_{24}$	$W_8Nb_4B_{24}$	$W_6Nb_6B_{24}$	$W_4Nb_8B_{24}$	$W_2Nb_{10}B_{24}$	$Nb_{12}B_{24}$
K, GPa	321.39	310.46	300.82	290.46	280.70	269.96	210.55
G, GPa	167.04	163.68	164.18	161.46	156.95	151.02	124.40
E, GPa	333.14	325.65	324.85	318.47	309.60	297.85	241.85
ν	0.11	0.10	0.10	0.09	0.09	0.10	0.08
H_V, GPa	27.84	27.35	27.61	27.22	26.45	25.42	21.08
K_IC, $\mathrm{MPa} \cdot m^{0.5}$	3.43	3.35	3.30	3.22	3.12	3.00	2.43
G/B	0.52	0.53	0.55	0.56	0.56	0.56	0.59

метров кристаллической решетки и термодинамической стабильности. Зависимости параметров решетки и объема на атом от стехиометрии показаны на рис. 3a–c. Видно, что в этом случае правило смесей хорошо работает, т.е. параметры решетки и объем изменяются линейно с добавлением вольфрама. Что касается термодинамической стабильности, рассчитана энергия смешивания для анализа энергетической выгодности перемешивания двух диборидов в одном твердом растворе. Энергия смешивания вычислялась по формуле

$$E_\mathrm{mix} = E_{\mathrm{W}_x\mathrm{Nb}_{1-x}\mathrm{B}_2} - x \cdot E_{\mathrm{WB}_2} - (1-x) \cdot E_{\mathrm{NbB}_2},$$

где $E_{\mathrm{W}_x\mathrm{Nb}_{1-x}\mathrm{B}_2}$ полная энергия рассматриваемого тройного борида, E_{WB_2} и E_{NbB_2} энергии боридов вольфрама и ниобия с той же структурой, x – концентрация W в тройном бориде. Зависимость энергии смешивания показана на рис. 3d. Как видно, различное пространственное распределение W в структуре NbB_2 приводит к разной энергии смешивания, что потенциально может вызвать некоторые проблемы при синтезе этих смешанных боридов. Наименьшая энергия смешивания определена для 50 %-й смеси $W_6Nb_6B_{24}$. При этом для данной концентрации наблюдается максимальное отклонение энергии смешения по сравнению с другими концентрациями.

Механические свойства. Из литературы известно, что бориды ниобия не обладают исключительно высокими механическими характеристиками. Поскольку предсказано несколько новых потенциально твердых соединений, механические свойства также были изучены. Зависимость упругих и механических свойств NbB_2 от концентрации вольфрама представлена в табл. 2. Расчеты упругих и механических характеристик были проведены для всех исследуемых тройных соединений. Твердость по Виккерсу и трещиностойкость были рассчитаны с использованием модели Мажника–Оганова [47]. Таким образом, в исследуемой тройной системе боридов была предсказана серия твердых растворов с твердостью по Виккерсу от 21 до 37 ГПа, трещиностойкостью от

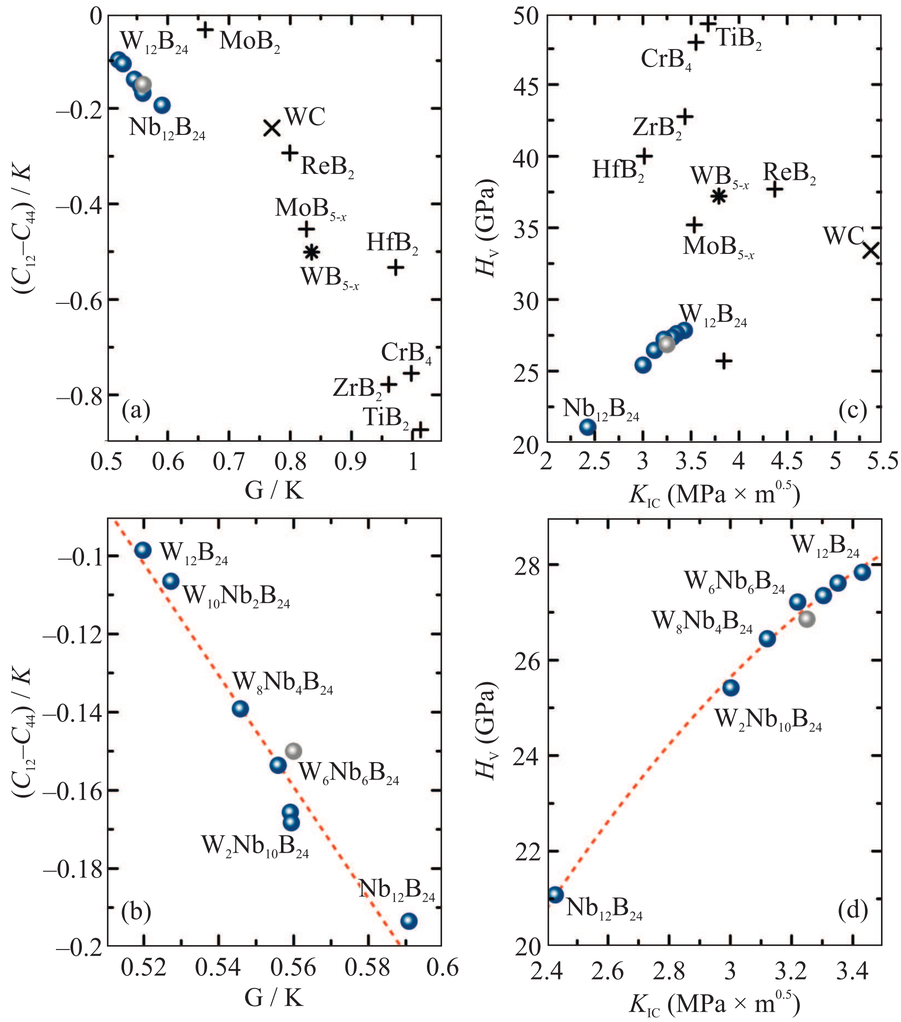

Рис. 4. (Цветной онлайн) (a) – Критерий Пью–Петтифора, соотношение между $(C_{12}-C_{44})/K$ и модулем Пью (G/K), рассчитанные для $W_xNb_{1-x}B_{24}$ в сравнении с известными боридами и WC. (b) – Увеличенный диапазон, показывающий, как хрупкость изменяется в зависимости от концентрации W и Nb. (c) – Зависимость Эшби в координатах твердость по Виккерсу и трещиностойкость. Твердость по Виккерсу и трещиностойкость были рассчитаны по модели Мажника–Оганова [47]. (d) – Увеличенный диапазон, соответствующий тройным боридам, изучаемым в данной работе. Серые точки соответствуют дополнительным данным с другими параметрами расчетов, см. раздел Методы

2.4 до 3.4 МПа $\cdot$ м$^{0.5}$. Подробная информация представлена в табл. 2.

Полученная информация о модулях упругости позволяет рассчитать зависимости Эшби, показывающие важные тенденции в изменении механических свойств в зависимости от концентрации W/Nb. Рисунки 4 a, b показывает критерий Пью–Петтифора, рассчитанный для прогнозируемых твердых растворов $W_xNb_{1-x}B_{24}$ в сравнении с известными твердыми и сверхтвердыми боридами и карбидами переходных металлов (WC). Можно видеть, что $W_xNb_{1-x}B_{24}$ является более пластичным, чем TiB_2, ZrB_2, и даже WC. Более низкая твердость приводит к повышению пластичности этих соединений. Увеличенная область графика критерия Пью–Петтифора показана на рис. 4b, где наблюдается почти линейная зависимость от состава, а именно, более хрупкие структуры – это NbB_2. Рассматривая график зависимости твердости от трещиностойкости по Эшби, показанный на рис. 4c, d, можно отметить, что соединения $W_xNb_{1-x}B_{24}$ имеют самую низкую твердость по сравнению с известными боридами и WC. Только MoB_2 сравним с соединениями $W_xNb_{1-x}B_{24}$ по трещиностойкости. Однако расчетная трещиностойкость для соединений $W_xNb_{1-x}B_{24}$ сравнима с расчетными значениями для HfB_2, ZrB_2, TiB_2 с гораздо меньшей твердостью. Красной пунктирной линией показана нелинейная зависимость от состава, позволяющая сделать вывод, что добавление небольшой порции W к соединению NbB_2 может существенно изменить твердость тройного соединения.

Выводы. Для предсказания и исследования новых тройных соединений в системе W–Nb–B была использована комбинация бинарного, тройного и квазибинарного вычислительного поиска с использованием эволюционного алгоритма USPEX. Был обнаружен новый структурный мотив NbB_2, и серия твердых растворов $W_xNb_{1-x}B_{24}$, которая была исследована с точки зрения стабильности и механических свойств. Было обнаружено, что наименьшая энергия смешивания была получена для 50 %-ной смеси $W_6Nb_6B_{24}$. Механические свойства соединений $W_xNb_{1-x}B_{24}$ изменяются в зависимости от концентрации W. Анализ критерия Пью–Петтифора показывает, что добавление W приводит к увеличению твердости, при этом соединения сохраняют пластичность намного лучше, чем известные твердые бориды. Эти результаты служат основой для экспериментального синтеза нового класса тройных боридов, предлагая многообещающий способ найти компромисс между твердостью и пластичностью в высокоэффективной керамике.

Расчеты были выполнены с использованием облачной платформы AI Cloud от компании SberCloud.

Финансирование работы. Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Сколковского института науки и технологий. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. A.R. Oganov and C.W. Glass, "Crystal Structure Prediction Using Ab Initio Evolutionary Techniques: Principles and Applications", J. Chem. Phys. **124**, 244704 (2006); https://doi.org/10.1063/1.2210932.
2. A.R. Oganov, A.O. Lyakhov, and M. Valle, "How Evolutionary Crystal Structure Prediction Works – and Why", Acc. Chem. Res. **44**, 227 (2011); https://doi.org/10.1021/ar1001318.
3. A.O. Lyakhov, A.R. Oganov, H.T. Stokes, and Q. Zhu, "New Developments in Evolutionary Structure Prediction Algorithm USPEX", Comput. Phys. Commun. **184**, 1172 (2013); https://doi.org/10.1016/j.cpc.2012.12.009.
4. Y. Wang, J. Lv, L. Zhu, and Y. Ma, "CALYPSO: A Method for Crystal Structure Prediction", Comput. Phys. Commun. **183**(10), 2063 (2012); https://doi.org/10.1016/j.cpc.2012.05.008.
5. C.J. Pickard and R.J. Needs, "High-Pressure Phases of Silane", Phys. Rev. Lett. **97**(4), 045504 (2006); https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.045504.
6. C.J. Pickard and R.J. Needs, "Ab Initiorandom Structure Searching", J. Phys. Condens. Matter **23**(5), 053201 (2011); https://doi.org/10.1088/0953-8984/23/5/053201.
7. Y. Han, C. Ding, J. Wang, H. Gao, J. Shi, S. Yu, Q. Jia, S. Pan, and J. Sun, "Efficient Crystal Structure Prediction Based on the Symmetry Principle Nat. Comput. Sci. **5(**3), 255 (2025); https://doi.org/10.1038/s43588-025-00775-z.
8. L.E. Pangilinan, S. Hu, S.G. Hamilton, S.H. Tolbert, and R.B. Kaner, "Hardening Effects in Superhard Transition-Metal Borides", Acc. Mater. Res. **3(1)**, 100 (2022); https://doi.org/10.1021/accountsmr.1c00192.
9. G. Akopov, L.E. Pangilinan, R. Mohammadi, and R.B. Kaner, "Perspective: Superhard Metal Borides: A Look Forward", APL Mater. **6**(7), 070901 (2018); https://doi.org/10.1063/1.5040763.
10. A.G. Kvashnin, H.A. Zakaryan, C. Zhao, Y. Duan, Y.A. Kvashnina, C. Xie, H. Dong, and A.R. Oganov, "New Tungsten Borides, Their Stability and Outstanding Mechanical Properties", J. Phys. Chem. Lett. **9**(12), 3470 (2018); https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.8b01262.
11. C. Zhao, Y. Duan, J. Gao, W. Liu, H. Dong, H. Dong, D. Zhang, and A.R. Oganov, "Unexpected Stable Phases of Tungsten Borides", Phys. Chem. Chem. Phys. **20**(38), 24665 (2018); https://doi.org/10.1039/C8CP04222E.
12. A.G. Kvashnin, Z. Allahyari, and A.R. Oganov, "Computational Discovery of Hard and Superhard Materials", J. Appl. Phys. **126**(4), 040901 (2019); https://doi.org/10.1063/1.5109782.
13. C. Xie, Q. Zhang, H.A. Zakaryan, H. Wan, N. Liu, A.G. Kvashnin, and A.R. Oganov, "Stable and Hard Hafnium Borides: A First-Principles Study", J. Appl. Phys. **125**(20), 205109 (2019); https://doi.org/10.1063/1.5092370.
14. K. Xia, H. Gao, C. Liu, J. Yuan, J. Sun, H.-T. Wang, and D.A. Xing, "A Novel Superhard Tungsten Nitride Predicted by Machine-Learning Accelerated Crystal Structure Search", Sci. Bull. **63**(13), 817 (2018); https://doi.org/10.1016/j.scib.2018.05.027.
15. M. Zhang, H. Wang, H. Wang, T. Cui, and Y. Ma, "Structural Modifications and Mechanical Properties of Molybdenum Borides from First Principles", J. Phys. Chem. C **114**(14), 6722 (2010); https://doi.org/10.1021/jp100225c.
16. Z. Zhao, K. Bao, D. Li, D. Duan, F. Tian, X. Jin, C. Chen, X. Huang, B. Liu, and T. Cui, "Nitrogen Concentration Driving the Hardness of Rhenium Nitrides", Sci. Rep. **4**(1), 1 (2014); https://doi.org/10.1038/srep04797.

17. D. V. Rybkovskiy, A. G. Kvashnin, Y. A. Kvashnina, and A. R. Oganov, "Structure, Stability and Mechanical Properties of Boron-Rich Mo–B Phases: A Computational Study", J. Phys. Chem. Lett. **11**(7), 2393 (2020); https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.0c00242.
18. A. G. Kvashnin and A. I. Samtsevich, "Phase Transitions in Tungsten Monoborides", JETP Lett. **111**(6), 380 (2020).
19. Z. Zhang, A. Mansouri Tehrani, A. O. Oliynyk, B. Day, and J. Brgoch, "Finding the Next Superhard Material through Ensemble Learning", Adv. Mater. **33**(5), 2005112 (2021); https://doi.org/10.1002/adma.202005112.
20. Y. Vassilyeva, Y. Neklya, M. Lukanov, A. Kvashnin, and A. Pak, "Vacuum-Free Arc Synthesis and Characterization of Crystalline Molybdenum Borides as Instrumental Material", Therm. Sci. Eng. Prog. **67**, 104134 (2025); https://doi.org/10.1016/j.tsep.2025.104134.
21. A. G. Kvashnin, D. V. Rybkovskiy, V. P. Filonenko, V. I. Bugakov, I. P. Zibrov, V. V. Brazhkin, A. R. Oganov, A. A. Osiptsov, and A. Ya. Zakirov, "WB_{5-x}: Synthesis, Properties, and Crystal Structure. New Insights Into the Long-Debated Compound", Adv. Sci. **7**, 200775 (2020); https://doi.org/10.1002/advs.202000775.
22. V. L. Solozhenko, S. N. Dub, and N. V. Novikov, "Mechanical Properties of Cubic BC2N, a New Superhard Phase", Diam. Relat. Mater. **10**(12), 2228 (2001); https://doi.org/10.1016/S0925-9635(01)00513-1.
23. V. L. Solozhenko and E. Gregoryanz, "Synthesis of Superhard Materials", Mater. Today **8**(11), 44 (2005); https://doi.org/10.1016/S1369-7021(05)71159-7.
24. V. L. Solozhenko, O. O. Kurakevych, D. Andrault, Y. Le Godec, and M. Mezouar, "Ultimate Metastable Solubility of Boron in Diamond: Synthesis of Superhard Diamondlike BC_5", Phys. Rev. Lett. **102**(1), 015506 (2009); https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.015506.
25. A. G. Kvashnin, C. Tantardini, H. A. Zakaryan, Y. A. Kvashnina, and A. R. Oganov, "Computational Search for New W–Mo–B Compounds", Chem. Mater. **32**(16), 7028 (2020); https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c02440.
26. M. Qin, Q. Yan, H. Wang, C. Hu, K. S. Vecchio, and J. Luo, "High-Entropy Monoborides: Towards Superhard Materials", Scr. Mater. **189**, 101 (2020); https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.08.018.
27. A. G. Kvashnin, D. S. Nikitin, I. I. Shanenkov, I. V. Chepkasov, Y. A. Kvashnina, A. Nassyrbayev, A. A. Sivkov, Z. Bolatova, and A. Ya. Pak, "Large-Scale Synthesis and Applications of Hafnium–Tantalum Carbides", Adv. Funct. Mater. **32**(38), 2206289 (2022); https://doi.org/10.1002/adfm.202206289.
28. X. Gu, Y. Shan, W. Lu, H. Pan, S. Huang, X. Xiang, H. Fu, K. Zhang, and S. Zhao, "A Robust Criterion for Designing Superhard High-Entropy Transition Metal Diborides", Acta Mater. **296**, 121310 (2025); https://doi.org/10.1016/j.actamat.2025.121310.
29. V. S. Baidyshev, C. Tantardini, and A. G. Kvashnin, "Melting Simulations of High-Entropy Carbonitrides by Deep Learning Potentials", Sci. Rep. **14**(1), 28678 (2024); https://doi.org/10.1038/s41598-024-78377-4.
30. D. S. Nikitin, I. I. Shanenkov, A. R. Nassyrbayev, A. A. Sivkov, V. S. Baidyshev, Y. A. Kvashnina, N. A. Matsokin, A. Ya. Pak, and A. G. Kvashnin, "Synthesis of High-Entropy Ti–Zr–Nb–Hf–Ta Carbides and Carbonitrides in High-Speed Arc Discharge Plasma Jet", J. Alloys Compd. **1010**, 177178 (2025); https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.177178.
31. D. S. Nikitin, I. I. Shanenkov, A. Nassyrbayev, A. A. Sivkov, V. S. Baidyshev, Y. A. Kvashnina, N. A. Matsokin, A. Ya. Pak, and A. G. Kvashnin, "High-Entropy Ti-Zr-Nb-Hf-Ta Carbide and Carbonitride Coatings Fabricated by High-Speed Arc Discharge Plasma Jet", Int. J. Refract. Met. Hard Mater. **135**, 107537 (2026); https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2025.107537.
32. R. Mohammadi, C. L. Turner, M. Xie, M. T. Yeung, A. T. Lech, S. H. Tolbert, and R. B. Kaner, "Enhancing the Hardness of Superhard Transition-Metal Borides: Molybdenum-Doped Tungsten Tetraboride", Chem. Mater. **28**(2), 632 (2016); https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04410.
33. N. A. Matsokin, R. A. Eremin, A. A. Kuznetsova, I. S. Humonen, A. V. Krautsou, V. D. Lazarev, Y. Z. Vassilyeva, A. Y. Pak, S. A. Budennyy, A. G. Kvashnin, and A. A. Osiptsov, "Discovery of Chemically Modified Higher Tungsten Boride by Means of Hybrid GNN/DFT Approach", Npj Comput. Mater. **11**(1), 163 (2025); https://doi.org/10.1038/s41524-025-01628-z.
34. Y. Xu, C. Hu, S. Zhou, Y. Wei, Z. Han, and Y. Cao, "Theoretical Insights on Structural, Mechanical and Thermodynamic Properties of MCoB (M=Nb, Mo, and W) Ternary Borides under High Pressure", Solid State Sci. **130**, 106931 (2022); https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2022.106931.
35. Q. Huang, Q. Lin, Y. Xu, and Y. Cao, "Predicting Potential Hard Materials in NbB Ternary Boride: First-Principles Calculations", Int. J. Refract. Met. Hard Mater. **126**, 106927 (2025); https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2024.106927.
36. W. Tian and H. Chen, "Insight into the Mechanical, Thermodynamics and Superconductor Properties of NbRuB via First-Principles Calculation", Sci. Rep. **6**(1), 19055 (2016); https://doi.org/10.1038/srep19055.
37. A. Jain, S. P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W. D. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Gunter, D. Skinner, G. Ceder, and K. A. Persson, "The