

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.721'781:539:89

ВТОРИЧНЫЕ ФАЗЫ В СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ КЕРАМИКЕ

© 2023 г. Е. И. Кузнецова^а, *, Т. П. Криничина^а, Ю. В. Блинова^а, М. В. Дегтярев^а

^аИнститут физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620990 Россия

*e-mail: monocris@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 13.03.2023 г.

После доработки 19.06.2023 г.

Принята к публикации 20.06.2023 г.

В процессе разработки способов получения сверхпроводящей керамики MgB_2 обнаружены вторичные фазы. Эти вторичные фазы идентифицированы, а механизмы их образования подробно обсуждены. Показано, что комплекс методов, включающий оптическую микроскопию в поляризованном свете, сканирующую и просвечивающую электронную микроскопию, обеспечивает хорошие возможности для описания вторичных фаз в керамике MgB_2 , особенно, когда они не могут быть определены только с помощью рентгеноструктурного анализа.

Ключевые слова: диборид магния, вторичные фазы, высшие бориды, оксид магния

DOI: 10.31857/S0015323023600417, **EDN:** AMKWAG

ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее распространенных методов изготовления сверхпроводника MgB_2 является метод прямого синтеза смеси порошков Mg и B [1]. Синтез MgB_2 проводится двумя способами: Mg находится в твердом (твердофазный синтез) или в жидком (жидкофазный синтез) состоянии. Реакция между Mg и B при температурах, когда Mg находится в твердом состоянии, приводит к образованию в MgB_2 мелких пор и большого количества межзеренных связей. Недостаток этой реакции заключается в сохранении непрореагировавших Mg и B, устранение которых требует длительного отжига. Жидкофазный синтез позволяет получить большее количество сверхпроводящей фазы даже после короткой термической обработки. Этот тип реакции приводит к образованию более крупных зерен MgB_2 , больших пор и меньшего количества связей между зернами. Несмотря на то, что оба метода синтеза позволяют достигнуть относительно хороших сверхпроводящих свойств, плотность керамики MgB_2 после синтеза является довольно низкой, так как материал характеризуется высокопористой микроструктурой, что связано с высокой летучестью Mg при температурах выше его точки плавления 650°C . В связи с этим применяется механическое уплотнение исходной смеси — предварительное компактирование порошков.

В целом, свойства керамики MgB_2 сильно зависят от условий синтеза, фазового состава и микроструктуры. Хотя многочисленные работы, рассмотренные в обзорах [2–4], и сообщают о

синтезе MgB_2 с применением различных методов и технологий, реализующих оптимальные условия для получения свободного от примесных фаз соединения, чистый однофазный продукт получить довольно трудно. Помимо основной кристаллической фазы в керамике MgB_2 присутствуют вторичные фазы, разнообразие которых также зависит от условий синтеза, температуры спекания и чистоты исходных порошков. Вторичные фазы, в частности MgO и высшие бориды магния, несомненно, являются ограничивающим фактором для J_c . С другой стороны, частицы вторичных фаз размером 2–10 нм могут служить центрами пиннинга и играть фундаментальную роль в формировании сверхпроводящих свойств [5].

Высшие бориды магния, как правило, образуются при температуре спекания выше 900°C . Соединения, которые известны своей стабильностью при комнатной температуре и хорошо описаны — это MgB_4 и MgB_7 [6]. Кроме того, известна менее исследованная фаза Mg_2B_{25} , которая была впервые обнаружена при получении сверхпроводящей MgB_2 керамики путем взаимодействия жидкого Mg с кристаллическим порошком β -ромбоэдрического бора при температуре 850°C [7, 8]. Стоит отметить, что даже в самых хорошо контролируемых условиях образование высших боридов в синтезированной при высоких температурах керамике MgB_2 практически неизбежно, как видно из фазовой диаграммы системы Mg–B [9]. Кроме того дополнительные трудности синтеза связаны с тем, что образование вторичных фаз нарушает стехиометрию MgB_2 матрицы [10]. В связи с этим

Таблица 1. Обработка и условия синтеза керамики MgB_2

№ обработки	Mg : B	Режим обработки	Фазовый состав (по данным РСА)
1	1 : 2	Компактирование в таблетки при $P=600$ МПа, затем спекание при $T = 1000^\circ\text{C}$, 1 ч	Основная фаза MgB_2
2	1 : 2	Компактирование в таблетки при $P=1000$ МПа, затем спекание при $T = 900^\circ\text{C}$, 1 ч	Основная фаза MgB_2
3	1.3 : 2	Отжиг при 400°C (в вакууме) + 600°C , 2 ч (в аргоне, 0.2 МПа) + 900°C , 1 ч (в аргоне, 0.2 МПа)	55% MgB_2 15% Mg 29% Mg_2B_{25} 1% MgO
4	1 : 2	Термобарический синтез: давление 1.5 ГПа, начальная температура 600°C , нагрев до 700°C в течение 1 ч, выдержка при 700°C , 2 ч	63 % MgB_2 37 % Mg
5	1 : 2	Отжиг при 1000°C , 2 ч в атмосфере аргона при давлении 1 МПа + деформация в камере “Тороид” при 5 ГПа при комнатной температуре + отжиг при 750°C , 1 ч в атмосфере Ar при $P = 1$ МПа	84% MgB_2 16 % MgO
6		Коммерческий порошок MgB_2 отжиг при 700°C , 1 ч	MgB_2
7	1 : 2	Отжиг при 900°C , 1 ч	94% MgB_2 6% MgO

необходимо как можно более точно определять состав этих вторичных фаз и контролировать их параметры, такие как размер частиц, площадь поверхности и характер распределения.

Сочетание методов современного материаловедения позволяет изучать многофазные керамические материалы с высокой степенью детализации, определяя состав матрицы, количество и элементный состав включений вплоть до следовых примесей. Однако использование, например, рентгеновской дифракции ограничивается образцами, в которых примесная фаза составляет значительную долю, т.е. более 0.5 мас. %.

Статья посвящена изучению вторичных фаз, образующихся в процессе получения керамики MgB_2 .

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Смесь из порошков магния чистотой 99.98 мас. % и металлического бора, полученного плавкой аморфного бора чистотой 96.93 мас. %, прессовали в таблетки. Соотношения Mg : B, условия синтеза керамики MgB_2 и фазовый состав, определенный по данным рентгено-структурного анализа (РСА), представлены в табл. 1. Отметим, что обработки № 1 и № 2 отличаются от других обработок тем, что порошки магния и бора прессовались в таблетки при повышенном давлении (600, 1000 МПа) — компактирование.

Микроструктурный фазовый анализ проведен методами:

1. РСА на дифрактометре Empyrean в излучении CuK_α .

2. Оптической микроскопии в поляризованном свете на приборе Neophot 32.

3. Сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Quanta-200, оснащенной системой Pegasus для структурно-текстурного анализа (EBSD) и энергодисперсионным спектрометром EDAX для элементного микроанализа. Микроанализ состава образцов проводился при напряжении 30 кВ, изображения структуры получены в режиме обратно рассеянных электронов.

4. Просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEM-200CX и ПЭМ в режиме высокого разрешения на приборе Tecnai G² 30.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Высшие бориды магния и остаточные бор и магний

Структура керамики MgB_2 (обработка № 1), компактированной при $P = 600$ МПа и спеченной при температуре 1000°C , показана на рис. 1. Представлены энергодисперсионные спектры, полученные от матричной фазы и крупных глобулярных включений. На картах распределения элементов в глобулярных включениях, не содержащих Mg и O, наблюдается повышенное содержание бора. Включения и матрица имеют соотношения Mg : B, позволяющие оценить их как фазы Mg_2B_{25} и MgB_2 соответственно. Обогащенные B частицы имеет округлую форму и сглаженные края, что указывает на то, что реакция жидкого

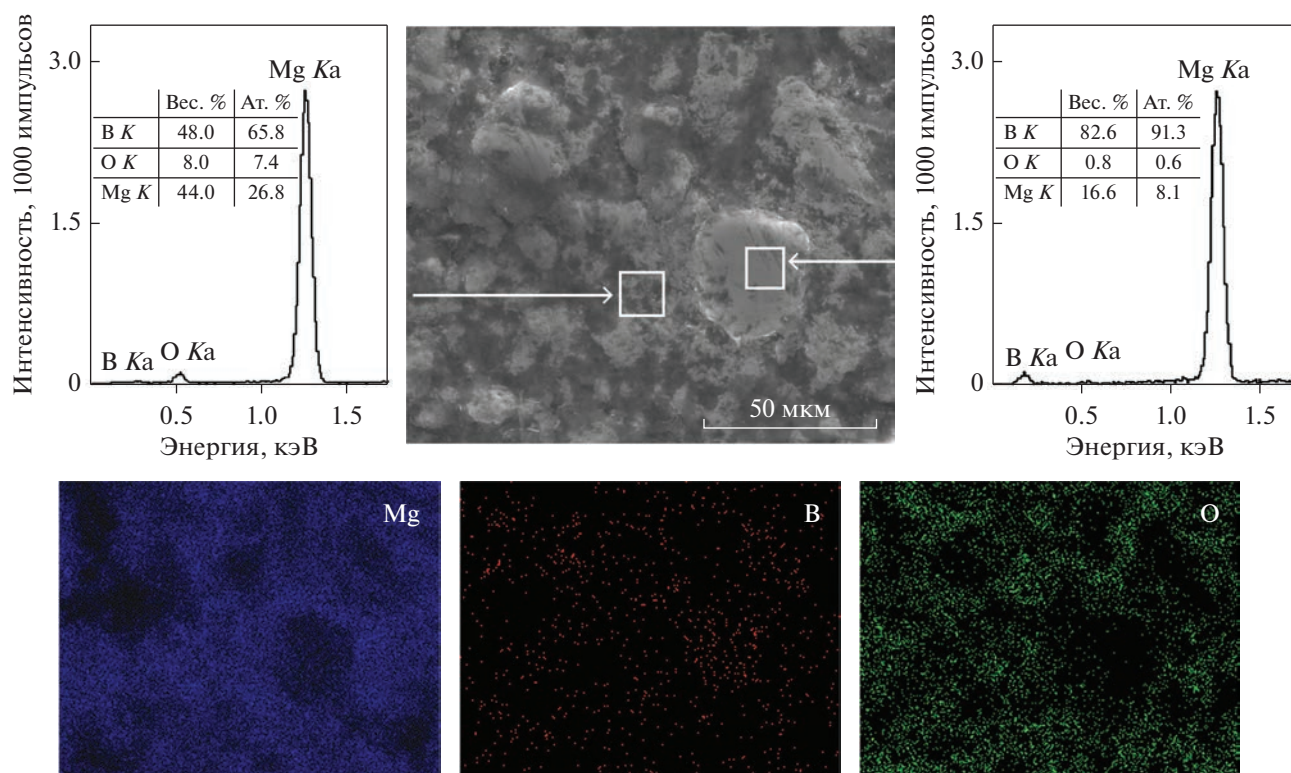


Рис. 1. Микроструктура (СЭМ) керамики MgB_2 (обработка № 1), энергодисперсионные спектры с результатами элементного анализа, полученные от матрицы (левый спектр) и фазы Mg_2B_{25} (правый спектр), и карты распределения Mg, B и O.

Mg и твердого B на границе частицы не затруднена. Фаза Mg_2B_{25} имеет кристаллическую структуру, аналогичную β -ромбоэдрическому бору (наиболее распространенному и термодинамически стабильному кристаллическому аллотропу бора) [7], поэтому легко превращается в MgB_2 в процессе синтеза. Как предполагается в работах [7, 11], фаза Mg_2B_{25} является предшественником образования MgB_2 ($\text{Mg} + \text{B} \rightarrow \text{Mg}_2\text{B}_{25} + \text{Mg} \rightarrow \text{MgB}_2$). Бор реагирует с жидким Mg с образованием частиц $\text{MgB}_2/\text{Mg}_2\text{B}_{25}$, которые по мере своего роста высвобождают B для реакции с большим количеством Mg с образованием фазы MgB_2 . Таким образом, авторы рассматривают MgB_2 керамику как композит, образованный растущими зернами $\text{MgB}_2/\text{Mg}_2\text{B}_{25}$, спаянными вместе межгранулярным MgB_2 .

Многие авторы отмечают, что при наблюдениях в обратно рассеянных электронах (СЭМ) фазы высших боридов всегда имеют более темный контраст, чем матричная фаза [12]. Более светлые участки должны быть больше обогащены магнием, чем темные (результат контраста из-за атомной массы). Отметим, что в фазе Mg_2B_{25} почти нет кислорода, значительное количество которого присутствует в матрице (рис. 1). Атомы кислорода, вытес-

няя из решетки MgB_2 атомы бора и занимая их позиции, дают возможность характеризовать матричную фазу, как фазу состава $\text{Mg}(\text{B},\text{O})_2$ [13].

Применение оптического микроскопа с использованием поляризованного света, обеспечивающего лучшую контрастность по сравнению с СЭМ-изображениями, позволяет хорошо разрешить богатые бором частицы фазы Mg_2B_{25} размером до 20 мкм, как показано на рис. 2. Поверхность частиц неровная, образующая “фьорды”. В результате взаимодействия твердой фазы Mg_2B_{25} и расплава Mg, в пограничной зоне кристаллизуется по перитектическому механизму сверхпроводящая фаза MgB_2 . В ходе такого взаимодействия расплав смачивает и фрагментирует твердую фазу [14]. Вследствие напряжений, возникающих во внешнем слое твердой фазы, из-за эффекта Ребиндера [15], этот слой сильно деформируется, что приводит к появлению трещин и искривлению границы раздела. Рост MgB_2 происходит от поверхности к центру частиц Mg_2B_{25} , но, как видно на рис. 2, не всегда достигает завершения.

Компактирование смеси порошков при большем давлении $P = 1000$ МПа и синтез при меньшей температуре 900°C (обработка № 2) позволили получить керамику, структура которой соответствует следующей фазе синтеза — формированию вме-

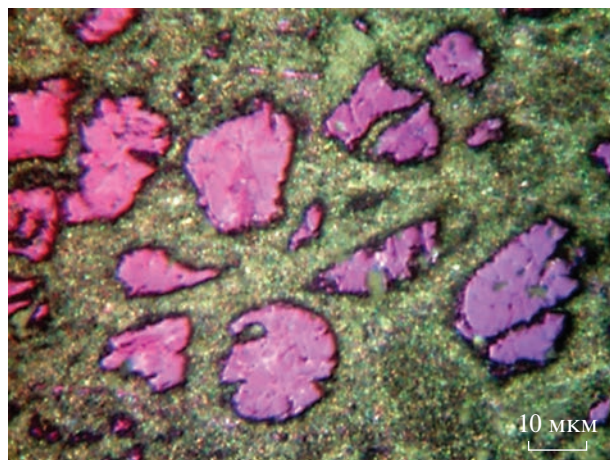


Рис. 2. Структура керамики MgB_2 (обработка № 1, оптическая микроскопия в поляризованном свете).

сто “композиата” $\text{MgB}_2/\text{Mg}_2\text{B}_{25}$ областей, одни из которых обогащены бором, а другие кислородом (рис. 3). Причем и те, и другие по своему составу уже близки к стехиометрическому соединению MgB_2 , т.е. не являются примесными фазами.

Термобарический синтез при давлении 1.5 ГПа и относительно невысокой температуре 700°C (обработка № 4) позволил получить керамику, состоящую из областей MgB_2 почти стехиометрического состава (это бывшие обогащенные бором области) и стехиометрической матрицы $\text{Mg}(\text{B}, \text{O})_2$ с растворенным в ней кислородом (рис. 4). По данным энергодисперсионного анализа, и в темных и в светлых областях очень мало кислорода, но в темных областях чуть выше содержание бора, что позволяет предположить, что кинетика реакции $\text{Mg} + \text{B} \rightarrow \text{Mg}_2\text{B}_{25} + \text{Mg} \rightarrow \text{MgB}_2$ благоприятна для синтеза сверхпроводящей фазы MgB_2 .

Тенденция образования примесных фаз при синтезе может определяться по косвенным признакам. Например, пики на рентгеновских дифрактограммах, характерные для кристаллического магния, и рефлексы на электронограммах, принадлежащие магнию [16], могут указывать на то, что будет присутствовать и некоторое количество непрореагировавшего бора. Атомы бора обеспечивают слабые центры рассеяния для дифракции рентгеновских лучей, поэтому количества этой фазы в образце может быть недостаточно, чтобы она проявилась на рентгенограммах. Бор, как легкий элемент, можно выявить только при больших концентрациях и если он не в аморфном состоянии. На рис. 5 представлена СЭМ-микрофотография структуры керамики, содержащей, согласно рентгеноструктурному анализу, 15% магния (обработка № 3). В центре микрофотографии плотная область неправильной формы более темного тона, чем ее окруже-

	Вес. %	Ат. %		Вес. %	Ат. %
B K	52.7	71.0	B K	39.0	57.1
O K	2.1	1.9	O K	9.4	9.3
Mg K	45.2	27.1	Mg K	51.6	33.6

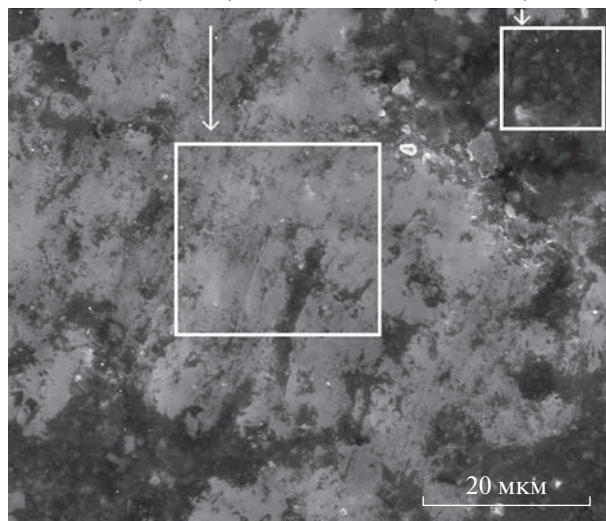


Рис. 3. Микроструктура (СЭМ) и количественное содержание элементов в выделенных областях керамики MgB_2 (обработка № 2).

ние. Энергодисперсионные спектры указывают на высокую концентрацию бора в этой области и отсутствие магния. Повышенное содержание кислорода на границе с бором, скорее всего, связано с загрязнением исходных порошков в ходе приготовления смеси для синтеза.

При высокой (900°C и выше) температуре MgB_2 разлагается на тетраборид магния и Mg [17] по реакции $2\text{MgB}_2 \rightleftharpoons \text{MgB}_4 + \text{Mg}$. Фазы MgB_2 и MgB_4 практически неразличимы визуально при СЭМ-исследовании и энергодисперсионном анализе из-за небольшой разницы в содержании бора. Если есть контраст, показывающий, по крайней мере, две разные области, одна светлее другой, можно полагать, что это результат формирования контраста изображения за счет различной атомной массы. Согласно этому, более светлые участки должны быть богаче магнием, чем более темные. В принципе, если рентгенографически идентифицированы только две кристаллические фазы, которые соответствуют составам MgB_2 и MgB_4 , более светлые области будут принадлежать MgB_2 , а более темные — MgB_4 . Однако если фаза MgB_4 мелкодисперсная, и ее доля составляет менее 0.5 мас. %, т.е. не определяется рентгенографически, то попытка количественного определения элементов методом СЭМ приведет к неточным результатам из-за того, что объем анализируемой области превысит объем анализируемой частицы. Неизбежно будут получены ре-

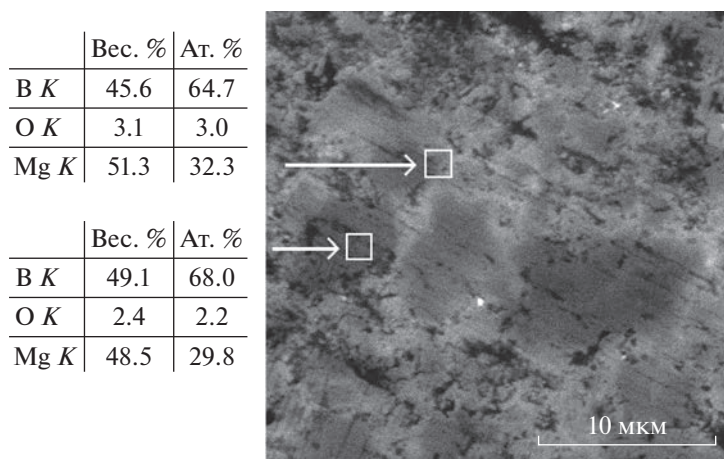


Рис. 4. Микроструктура (СЭМ) и количественное содержание элементов в выделенных областях керамики MgB_2 (обработка № 4).

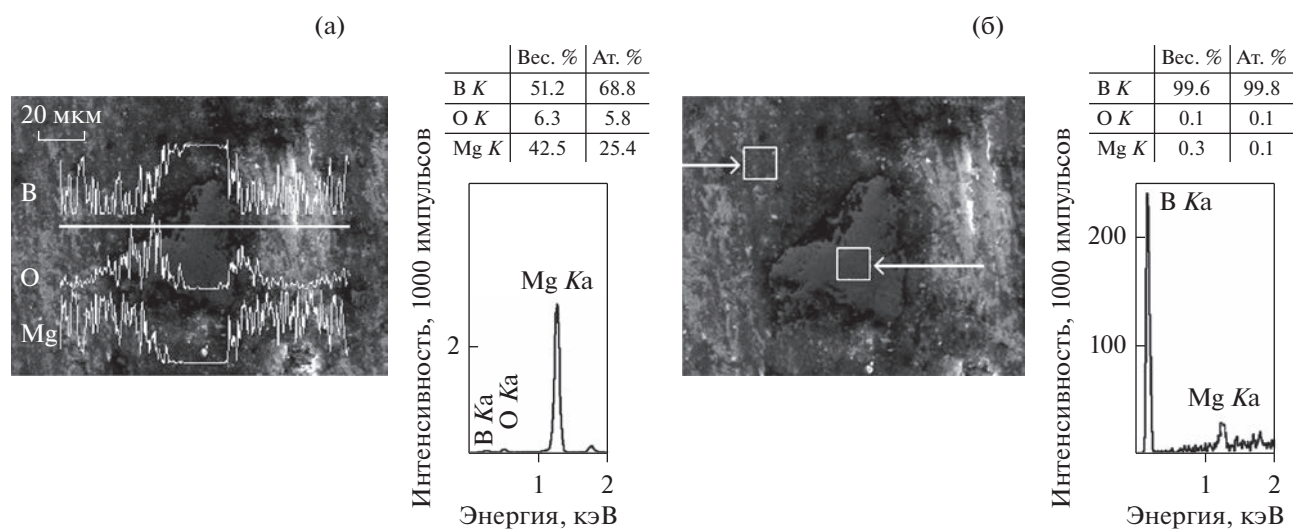


Рис. 5. Микроструктура (СЭМ), распределение элементов по линии сканирования (а) и энергодисперсионные спектры (б), полученные от включения бора (правый спектр) и от матрицы (левый спектр) (обработка № 3). На спектрах представлены результаты элементного анализа.

зультаты не только от частиц, но и от их ближайшего окружения. Как было показано выше, микроанализ методом энергодисперсионной спектроскопии успешно выявляет фазы, в которых соотношение $\text{Mg} : \text{B}$ достаточно большое, например, Mg_2B_{25} .

Методы ПЭМ и микроскопии высокого разрешения особенно полезны для идентификации наноразмерных включений примесной фазы. На рис. 6а представлено ПЭМ-изображение, на котором хорошо видно прямоугольную частицу размером ~ 20 нм, при этом на электронограмме присутствует рефлекс с $d = 4.48 \text{ \AA}$ MgB_4 (101) (отмечен стрелкой на электронограмме на вставке). Внутри частицы наблюдается муаровый контраст, предполагающий, что выделение находится в структурном соответствии с матрицей. Фаза MgB_2 ко-

герентна фазе MgB_4 вдоль оси c : $c(\text{MgB}_4) \approx 2c(\text{MgB}_2)$, кроме того, $a(\text{MgB}_4) \approx 2d_{100}(\text{MgB}_2)$. На рис. 6б показано ПЭМ-изображение в режиме высокого разрешения, на котором видна частица почти прямоугольной формы с полосчатым контрастом, представляющим проекции плоскостей решетки. Измеренное расстояние между двумя полосками составляет 0.44 нм, что соответствует плоскости $(101)_{\text{MgB}_4}$. На рис. 6в расстояние между полосками в частице составляет 0.72 нм, что соответствует параметру c фазы MgB_4 . Области без полосчатого контраста принадлежат зернам, не удовлетворяющим условиям Брегга, поскольку дифракционные картины не указывают на присутствие аморфных фаз.

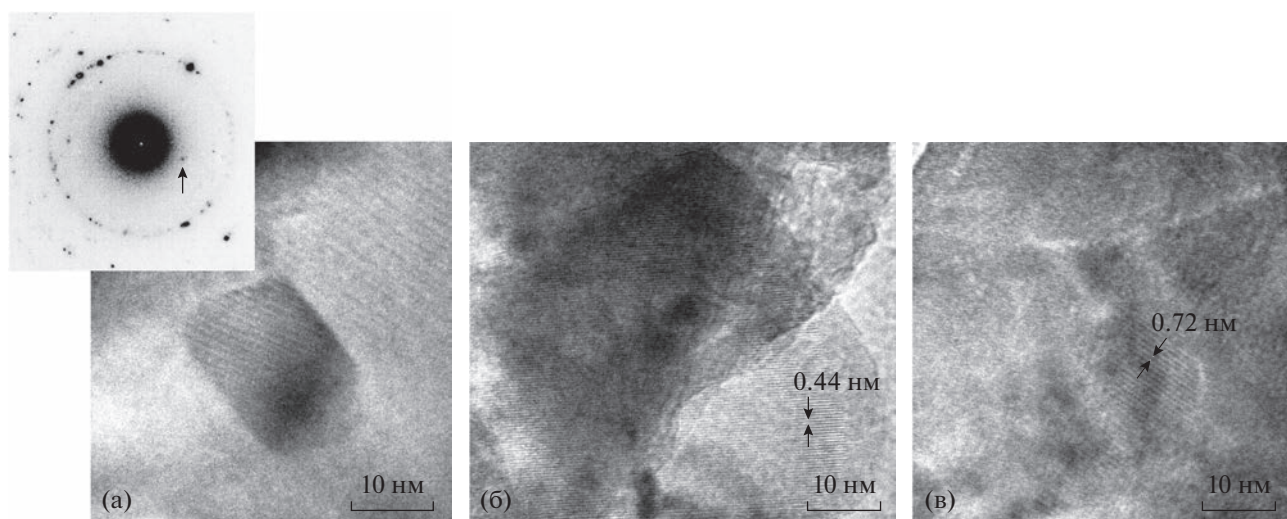


Рис. 6. Микроструктура керамики MgB_2 (обработка № 7): светлопольное ПЭМ-изображение и электронограмма на вставке (а) и в режиме высокого разрешения (б, в).

ОКСИД МАГНИЯ

Возможны несколько механизмов возникновения этого оксида. Первый: во время отжига кислород вступает в реакцию с избыточным магнием с образованием MgO . В этом случае в процессе окисления избыточного магния образуются наноразмерные включения MgO и достаточно крупные, по-видимому, в зависимости от размера исходных частиц магния. Второй путь возникновения частиц MgO заключается в том, что атомы кислорода вытесняют из решетки MgB_2 атомы бора, занимают их позиции, и можно говорить о фазе состава $\text{Mg}(\text{B}, \text{O})_2$. В конечном итоге из наноразмерных включений типа $\text{Mg}(\text{B}, \text{O})_2$ также могут образоваться мелкодисперсные частицы MgO , но уже равномерно распределенные по всему объему фазы MgB_2 [18]. Кроме того, как было сказано выше, при высокой температуре MgB_2 разлагается до высших боридов и Mg . Быстрое окисление магния, который высвобождается при разложении MgB_2 , также приведет к образованию примесного MgO .

В этом случае частицы оксида магния, вероятно, будут находиться вблизи выделений фазы MgB_4 . В работе [19] выполнено EBSD-сканирование с использованием данных для фаз MgB_2 , MgB_4 и MgO , которое позволило установить, что частицы MgB_4 и MgO совместно расположены на границах зерен MgB_2 .

Наблюдения показали, что MgO присутствует в двух различных формах: выделения округлой формы и полностью сформировавшиеся ограниченные кристаллиты. Кристаллиты MgO имеют прямоугольную форму, крупный размер и демонстрируют заметное увеличение интенсивности

линии кислорода в энергодисперсионном спектре (рис. 7). На рис. 8 показаны данные EBSD-анализа включений MgO размером $\sim 5\text{--}10$ мкм. Рисунки 7 и 8 дополняют друг друга. Используемый ЭДС-детектор не позволяет точно определить концентрацию “легких элементов”, таких как бор и кислород и однозначно интерпретировать к какой фазе следует отнести частицу. Данные EBSD-анализа (рис. 8) показывают, что частицы принадлежат именно MgO . На рис. 7 и 8 видно, что частицы MgO имеют прямоугольную форму с хорошо выраженными гранями. Оксиды щелочноземельных металлов кристаллизуются в кубической структуре, а их поверхности с низким индексом (100) являются термодинамически предпочтительными. Когда частицы MgO синтезируются при высоких температурах и в безводной атмосфере, они принимают типичную кубическую морфологию [20]. Оксид растет на свободной поверхности (интерфейс зерно–пора).

Выделения имеют меньший размер и округлую форму, если они возникают в матрице при вытеснении кислородом из решетки MgB_2 атомов бора или при окислении магния в результате распада MgB_2 , когда свободный металлический магний реагирует с любым доступным кислородом. В первом случае, дисперсные выделения MgO равномерно распределены внутри зерен матрицы [18]. Во втором случае, оксид магния и возникающий при распаде тетраборид магния должны находиться в непосредственной близости друг от друга. На рис. 9 показано ПЭМ-изображение с высоким разрешением, на котором видны проекции плоскостей решетки MgO (правая частица). Измеренное расстояние между плоскостями составляет 0.25 нм, что соответствует плоскости

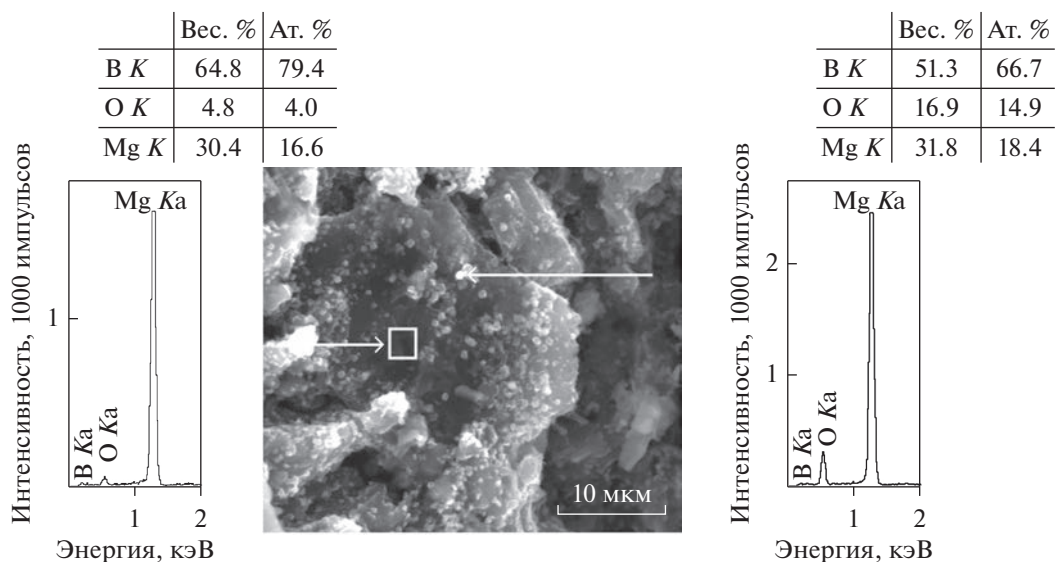


Рис. 7. Микроструктура (СЭМ) керамики MgB_2 (обработка № 2) и энергодисперсионные спектры, полученные от матрицы MgB_2 (слева) и частицы MgO (справа).

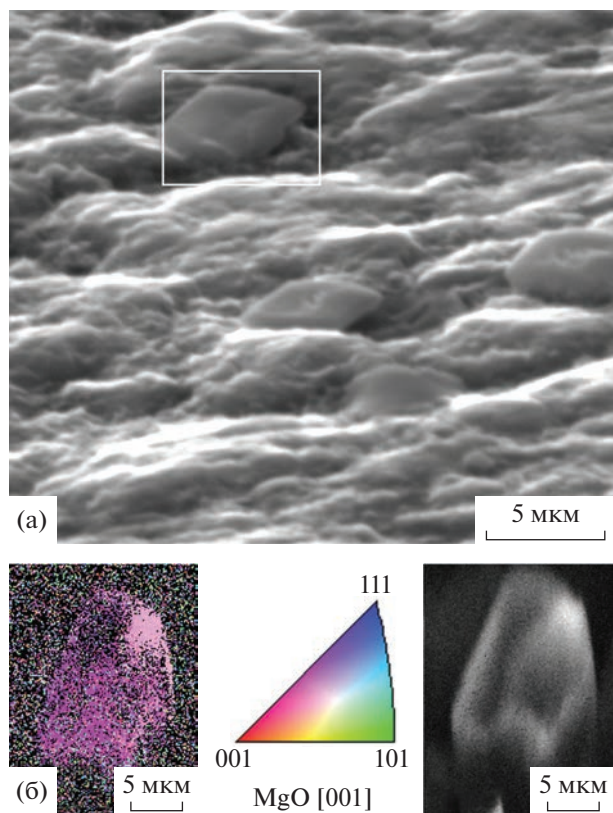


Рис. 8. Структура керамики MgB_2 (обработка № 5) с крупными включениями MgO (а); EBSD-карта, полученная от частицы MgO , в цветах обратной полюсной фигуры MgO и восстановленное изображение частицы.

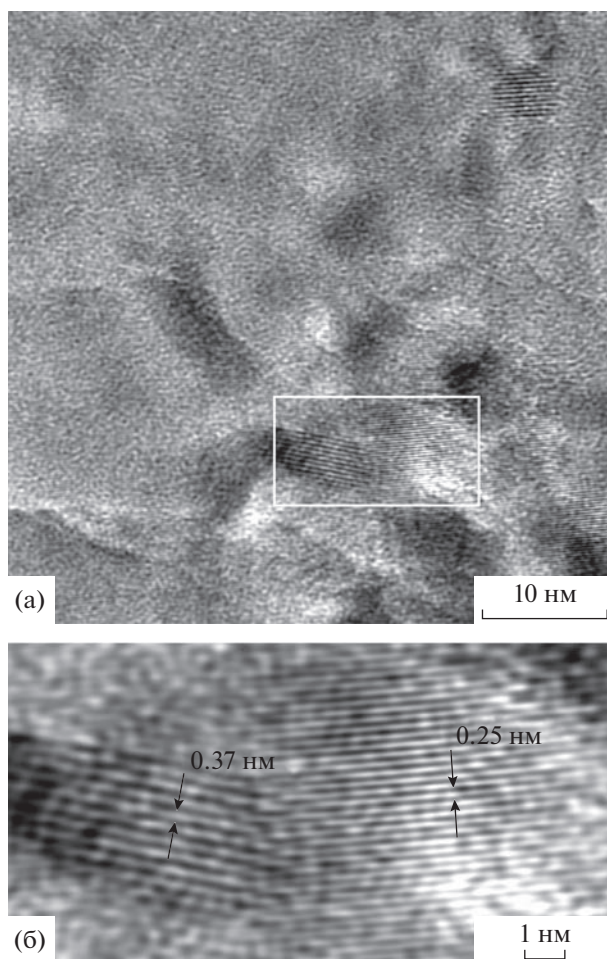


Рис. 9. Микроструктура в режиме высокого разрешения структуры керамики MgB_2 (а) и выделенный участок с большим увеличением (б) (обработка № 7).

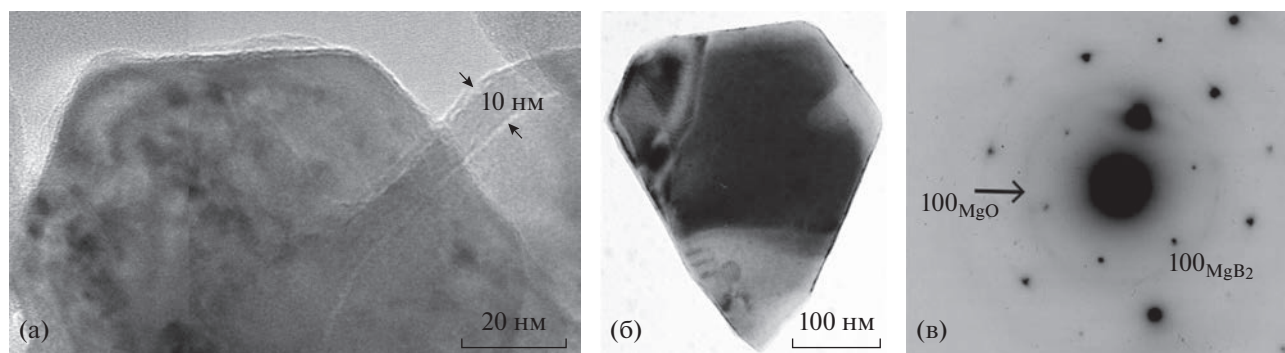


Рис. 10. Светлопольные ПЭМ-изображения (а — обработка № 7, б — обработка № 6) и дифракционная картина (в), полученная от кристаллита на рис. 10б, ось зоны $[001]_{\text{MgB}_2}$.

(111) кубического MgO . В левой частице расстояние между полосками составляет 0.37 нм, что соответствует плоскости $(011)_{\text{MgB}_4}$.

Анализ наблюдаемых структур приводит к неоднозначным выводам о том, находятся ли выделения внутри зерен MgB_2 или располагаются по границам зерен матрицы. Если бы выделения образовались внутри зерен матрицы, то наблюдался бы деформационный контраст из-за деформации окружающей матрицы. На рис. 9б выделения определяются только благодаря тому, что разрешены плоскости решетки, нет какого-либо искажения окружающей их матрицы. С другой стороны, отсутствие дислокаций вокруг выделений MgO и MgB_4 может свидетельствовать о том, что они когерентны матрице. В работе [21] наблюдали частицы MgO и связанные с ними дислокации, появляющиеся в результате релаксации упругих напряжений около частиц и прерывающиеся на частицах, что подтверждает, что выделение MgO может происходить внутри зерен MgB_2 .

Кроме выделений и кристаллитов, наблюдается межкристаллическая прослойка MgO толщиной ~ 10 нм (рис. 10а) вдоль границ зерен керамики MgB_2 (интерфейс зерно—зерно).

На дифракционных картинах обнаружено два типа эффектов, связанных с MgO . Первый тип представляет собой кольца из отдельных рефлексов, что свидетельствует об образовании большого количества различно ориентированных кристаллитов MgO . Второй тип — диффузные кольца. На рис. 10б представлено светлопольное изображение структуры кристаллита с соответствующей дифракционной картиной, на которой точечные рефлексы проиндексированы как отражения MgB_2 , а диффузные кольца относятся к наноразмерным частицам MgO . В работе [22] показано, что кислород может полностью заменить бор с образованием наноразмерного MgO непосредственно в колонне микроскопа. Это означает, что влияние электронного пучка на преобразование

фазового состава керамики нельзя полностью исключить.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комплекс методов, включающий оптическую микроскопию в поляризованном свете, сканирующую и просвечивающую электронную микроскопию, использован для идентификации и описания морфологии вторичных фаз MgO , MgB_4 , Mg_2B_{25} , образующихся в сверхпроводящей керамике MgB_2 , которые могут оказать существенное влияние на сверхпроводящие характеристики материала.

Показано, что:

1. В процессе жидкофазного спекания рост фазы MgB_2 происходит через образование переходной фазы Mg_2B_{25} и промежуточных состояний, которые представляют собой MgB_2 почти стехиометрического состава (бывшие обогащенные бором области) и стехиометрическую матрицу $\text{Mg}(\text{B}, \text{O})_2$ с растворенным в ней кислородом. Показано, что рост MgB_2 происходит от поверхности к центру частиц Mg_2B_{25} .

2. Фаза MgO присутствует в керамике в двух различных формах в зависимости от места формирования: выделения округлой формы и полностью сформировавшиеся ограненные кристаллиты. Кристаллиты MgO зарождаются на поверхности раздела зерно—пора и принимают прямоугольную форму с хорошо выраженными гранями. Выделения зарождаются на границах либо внутри зерен матрицы и имеют меньший размер (менее 100 нм) и округлую форму. Выделения возникают при вытеснении кислородом из решетки MgB_2 атомов бора или при окислении магния при распаде MgB_2 с образованием фаз MgB_4 и свободного магния. Кроме выделений и кристаллитов, наблюдается межкристаллическая прослойка MgO толщиной около 10 нм вдоль границ зерен керамики.

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки (тема “Давление”, № 122021000032-5). Электронно-микроскопические и рентгеноструктурные исследования проведены в отделах электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа ЦКП ИФМ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Larbalestier D.C., Cooley L.D., Rikel M.O., Polyanskii A.A., Jiang J., Patnaik S., Cai X.Y., Feldmann D.M., Gurevich A., Squitieri A.A., Naus M.T., Eom C.B., Hellstrom E.E., Cava R.J., Regan K.A., Rogado N., Hayward M.A., He T., Slusky J.S., Khalifah P., Inumaru K., Haas M.* Strongly linked current flow in polycrystalline forms of the superconductor MgB_2 // *Nature*. 2001. V. 410. P. 186–189.
2. *Buzza C., Yamashita T.* Review of the superconducting properties of MgB_2 // *Supercond. Sci. Technol.* 2001. V. 14. № 11. R115–R146.
3. *Rafieazad M., Balci Ö., Acar S., Somer M.* Review on magnesium diboride (MgB_2) as excellent superconductor: Effects of the production techniques on the superconducting properties // *Boron*. 2017. V. 2. № 2. P. 87–96.
4. *Криницина Т.П., Кузнецова Е.И., Дегтярев М.В., Блинова Ю.В.* Сверхпроводники на основе MgB_2 : структура и свойства // *ФММ*. 2021. V. 122. P. 1271–1295.
5. *Dyson J., Rinaldi D., Barucca G., Albertini G., Sprio S., Tampieri A.* Flux Pinning in Y- and Ag-Doped MgB_2 // *Advanc. Mater. Phys. Chem.* 2015. V. 5. № 10. P. 427–437.
6. *Ивановский А.Л.* Зонная структура и свойства сверхпроводящего MgB_2 и родственных соединений // *ФТТ*. 2003. Т. 45. № 10. С. 1742–1769.
7. *Giunchi G., Malpezzi L., Masciocchi N.* A new crystalline phase of the boron-rich metal-boride family: the Mg_2B_{25} species // *Solid State Sci.* 2006. V. 8. P. 1202–1208.
8. *Albisetti A.F., Saglietti L., Perini E., Schiavone C., Ripamonti G., Giunchi G.* The Mg_2B_{25} formation and its role in the preparation of bulk MgB_2 superconductors // *Solid State Sci.* 2012. V. 14. P. 1632–1635.
9. *Xi X.X., Zeng X.H., Soukiassian A., Jones J.* Thermodynamics and thin film deposition of MgB_2 superconductors // *Supercond. Sci. Technol.* 2002. V. 15. P. 451–457.
10. *Muralidhar M., Inoue K., Koblishka M.R., Tomita M., Murakami M.* Optimization of processing conditions towards high trapped fields in MgB_2 bulks // *J. Alloys Compd.* 2014. V. 608. P. 102–109.
11. *Giunchi G., Saglietti L., Ripamonti G., Albisetti A.F., Bassani E., Perini E.* Superconducting Joints between MgB_2 wires and Bulks // *IEEE Trans. Appl. Superconduct.* 2010. V. 20. P. 1524.
12. *Prikhna T.A., Shapovalov A.P., Grechnev G.E., Boutko V.G., Gusev A.A., Kozurev A.V., Belogolovskiy M.A., Moshchil V.E., Sverdun V.B.* Formation of nanostructure in magnesium diboride based materials with high superconducting characteristics // *Low Temp. Phys.* 2016. V. 42. № 5. P. 380–394.
13. *Liao X.Z., Serquis A., Zhu Y.T., Huang J.Y., Civale L., Peterson D.E., Muelle F.M.* $\text{Mg}(\text{B}, \text{O})_2$ precipitation in MgB_2 // *J. Appl. Phys.* 2003. V. 93. P. 6208.
14. *Страумал Б.Б., Бокиштейн Б.С., Страумал А.Б., Петелин А.Л.* Первое наблюдение фазового перехода смачивания в малоугловых границах зерен // *Письма в ЖЭТФ*. 2008. Т. 88. Вып. 8. С. 615–620.
15. *Горюнов Ю.В.* Эффект Ребиндера. М.: Наука, 1966. 128 с.
16. *Дегтярев М.В., Пилюгин В.П., Акишенцев Ю.Н., Кузнецова Е.И., Криницина Т.П., Блинова Ю.В., Сударева С.В., Романов Е.П.* Влияние деформации под высоким давлением и отжига на структуру и свойства массивного сверхпроводника MgB_2 // *ФММ*. 2016. Т. 117. С. 800–810.
17. *Fan Z.Y., Hinks D.G., Newman N., Rowell J.M.* Experimental study of MgB_2 decomposition // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 79. P. 87–89.
18. *Кузнецова Е.И., Криницина Т.П., Блинова Ю.В., Дегтярев М.В., Сударева С.В.* Тонкая структура массивного сверхпроводника MgB_2 после деформации и термической обработки // *ФММ*. 2017. Т. 118. № 4. С. 364–371.
19. *Koblishka-Veneva A., Koblishka M.R., Schmauch J., Noudem J., Murakami M.* Analysis of the microstructure of bulk MgB_2 using ПЭМ, EBSD and EBSD // *J. Microscopy*. 2019. V. 274. P. 123–131.
20. *Geyssers P., Finocchi F., Goniakowski J., Hacquart R., Jupille J.* Combination of (100), (110) and (111) facets in MgO crystals shapes from dry to wet environment // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009. V. 11. P. 2228–2233.
21. *Кузнецова Е.И., Криницина Т.П., Блинова Ю.В., Дегтярев М.В.* Влияние условий термомеханической обработки на структуру и свойства MgB_2 // *ФММ*. 2020. V. 121. P. 1206–1212.
22. *Криницина Т.П., Кузнецова Е.И., Блинова Ю.В., Раков Д.Н., Белотелова Ю.Н., Сударева С.В., Дегтярев М.В., Романов Е.П.* Структура и стабильность сверхпроводящей сердцевинки одножильного трубчатого композита $\text{MgB}_2/\text{Cu}, \text{Nb}$ с высоким критическим током // *ФММ*. 2014. Т. 115. № 6. С. 573–582.