

02

## Механизм формирования структуры во время высокотемпературного отжига деформированных под давлением массивных образцов $MgB_2$

© Е.И. Кузнецова, М.В. Дегтярев, Ю.В. Блинова, С.В. Сударева<sup>¶</sup>, Ю.Н. Акшенцев, В.П. Пилюгин

Институт физики металлов УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

<sup>¶</sup> E-mail: sudareva@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 14 марта 2017 г.)

Методами рентгенографии, сканирующей электронной микроскопии и микроанализа исследованы сверхпроводники  $MgB_2$ , подвергнутые деформации под давлением в наковальнях Бриджмена и последующим отжигам при 800 и 950°C. Показано, что при этих температурах кристаллы фазы  $MgB_2$  вместе с остаточным бором растворяются в остаточном жидком магнии с образованием как плотных, так и рыхлых областей фазы  $MgB_2$ . Последние плохо влияют на критический ток. Вместе с тем после этих обработок образцы становятся более однородными по фазовому и химическому составу.

Работа выполнена по теме „Кристалл“ (№ гр. 01201463333) при поддержке проектом УрО РАН № 15-17-2-16.

DOI: 10.21883/FTT.2017.09.44835.076

### 1. Введение

Ранее в нашей работе [1] было показано, что в результате отжига при 1000°C, 2 h в атмосфере аргона при давлении 1 МПа прессованных таблеток из чешуек магния (размером  $\sim 50\text{--}200\ \mu\text{m}$ ) и порошка бора ( $\sim 1\text{--}10\ \mu\text{m}$ ) состава  $Mg:B = 1:2$  образуются фактически две фракции фазы  $MgB_2$ , которые резко отличаются по микроструктуре. Одна образует очень плотные области, состоящие из плотно расположенных кристалликов фазы  $MgB_2$  с составом, близким к стехиометрическому. Области второго типа рыхлые — кристаллики  $MgB_2$  плохо связаны между собой, микротвердость не определяется. В этих областях имеется заметное отклонение от стехиометрии по Mg и B и много кислорода. Размеры областей обоих типов 100–500  $\mu\text{m}$ ; чередуясь, они заполняют все пространство образца. Критическая плотность тока определяется сеткой из плотных областей фазы  $MgB_2$ , рыхлые области не благоприятствуют критическому току.

На основе данных о структуре синтезированных образцов  $MgB_2$  был предложен жидкостный механизм образования фазы  $MgB_2$  при высоких температурах (при температурах выше температуры плавления магния 649°C) [1]. Бор растворяется в жидком магнии, после достижения состава  $MgB_2$  происходит кристаллизация из расплава. Плотные области — это результат первичной кристаллизации. Все избыточные атомы (Mg, B, O и другие примеси) отгесняются на границы плотных областей. Более „грязные“ рыхлые области — результат вторичной кристаллизации. В нашей работе [2] образование в синтезированных образцах  $MgB_2$  структуры из двух фракций анализируется на основе теоретических представлений о кристаллизации из расплава. Наблюдение

слоистых структур в плотных и рыхлых областях рассматривается в качестве доказательства образования фазы  $MgB_2$  из расплава  $Mg:B = 1:2$ .

В работе [3] методом сканирующей электронной микроскопии и микроанализа показано, что в диффузионной паре Mg–B при низких температурах (ниже температуры плавления магния) происходит твердофазное взаимодействие между Mg и B с образованием слоя  $MgB_2$ , причем Mg проникает в бор. Последнее связано с тем, что коэффициент диффузии твердого Mg выше, чем у бора. Когда температура нагрева образца становится выше температуры плавления Mg, коэффициент диффузии расплавленного Mg резко возрастает, Mg легко диффундирует через слой  $MgB_2$  и вступает в реакцию с B. Образование фазы  $MgB_2$  в одножильной проволоке, состоящей из Mg-стержня, вставленного в стальной контейнер с порошком бора, при температурах выше температуры плавления Mg описано в работе [4]. В процессе термической обработки этой проволоки (670°C, 3 h; 700°C, 1 h; 800°C, 1 h) жидкий Mg просачивается в твердый бор, и именно в цилиндре из твердого бора формируется фаза  $MgB_2$ . Примечательно, что в этом случае повсеместно возникает только плотная фракция фазы  $MgB_2$ . В работе [5] сообщается о получении высокоплотной, однородной, мелкозернистой, с хорошей связью между зернами фазы  $MgB_2$  методом инфильтрации, который заключается в проникновении при температуре 750°C жидкого Mg в прессованную таблетку бора. Отметим также и нашу работу [2], где говорится, что при заполнении жидким Mg свободного пространства между частичками бора обеспечивается наиболее интенсивное растворение бора в Mg из-за наличия большого количества поверхностей соприкосновения этих элементов. Поэтому можно заключить, что

именно в этих областях в первую очередь и с большей скоростью будет происходить первичная кристаллизация из расплава  $Mg:B = 1:2$  с образованием плотной фракции. Растворение бора в больших „резервуарах“ Mg процесс очень длительный.

В настоящей работе приводятся дополнительные данные, подтверждающие предложенный нами жидкостный механизм образования фазы  $MgB_2$  во время синтеза. А именно, проявление этого механизма в синтезированных, а затем деформированных под давлением и отожженных при высокой температуре образцах  $MgB_2$ .

## 2. Материал и методика эксперимента

Образцы № 1–4 синтезированы из чешуек магния размером  $50\text{--}200\ \mu\text{m}$  чистотой 99.98% и порошка металлического бора ( $1\text{--}10\ \mu\text{m}$ ), полученного плавкой аморфного бора чистотой 96.93%. Спрессованные таблетки  $Mg:B = 1:2$  подвергали последовательному отжигу при  $400^\circ\text{C}$ , 15 min в вакууме и  $900^\circ\text{C}$ , 1 h в атмосфере аргона с водородом при давлении 0.165 МПа, за исключением образца № 2, который подвергали последовательному отжигу  $400^\circ\text{C}$ , 15 min (в вакууме) +  $600^\circ\text{C}$ , 2 h (в аргоне при давлении 0.15 МПа) +  $900^\circ\text{C}$ , 1 h (в аргоне при давлении 0.15 МПа). Далее образцы были обработаны следующим образом:

**Образец № 1.** Холодная деформация в наковальнях Бриджмена под давлением  $P = 1.3\ \text{GPa}$  с углом поворота наковальни  $\alpha = 45^\circ$  + восстановительный отжиг при  $950^\circ\text{C}$ , 30 min в атмосфере аргона при давлении 1 МПа.

**Образец № 2.** Деформация в наковальнях Бриджмена,  $P = 1.3\ \text{GPa}$ ,  $\alpha = 20^\circ$  + отжиг при  $950^\circ\text{C}$ , 30 min в атмосфере аргона при давлении 1 МПа.

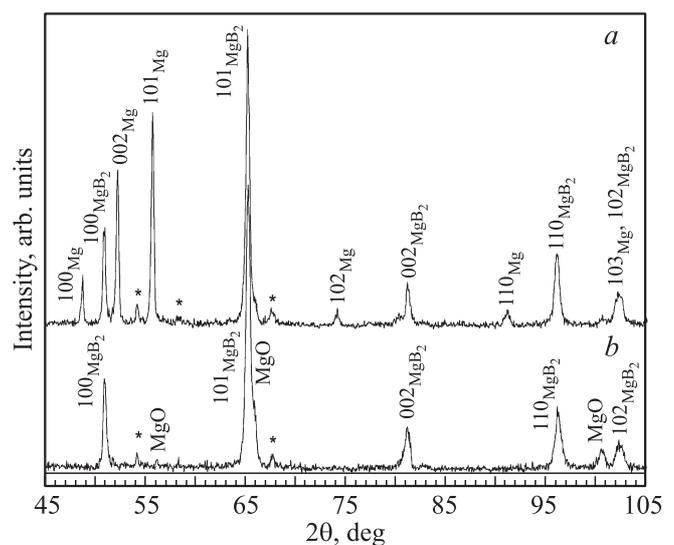
**Образец № 3.** Деформация в наковальнях Бриджмена,  $P = 1.4\ \text{GPa}$ ,  $\alpha = 20^\circ$  + отжиг при  $800^\circ\text{C}$ , 1 h в атмосфере аргона при давлении 0.15 МПа + деформация в наковальнях Бриджмена сжатием без поворота,  $P = 0.45\ \text{GPa}$ ,  $\alpha = 0$  + отжиг при  $800^\circ\text{C}$ , 1 h в атмосфере аргона при давлении 0.15 МПа.

**Образец № 4.** Деформация в наковальнях Бриджмена,  $P = 0.9\ \text{GPa}$ ,  $\alpha = 0$  + отжиг при  $800^\circ\text{C}$ , 1 h в атмосфере аргона при давлении 0.15 МПа + деформация в наковальнях Бриджмена,  $P = 0.45\ \text{GPa}$ ,  $\alpha = 0$  + отжиг при  $800^\circ\text{C}$ , 1 h в атмосфере аргона при давлении 0.15 МПа.

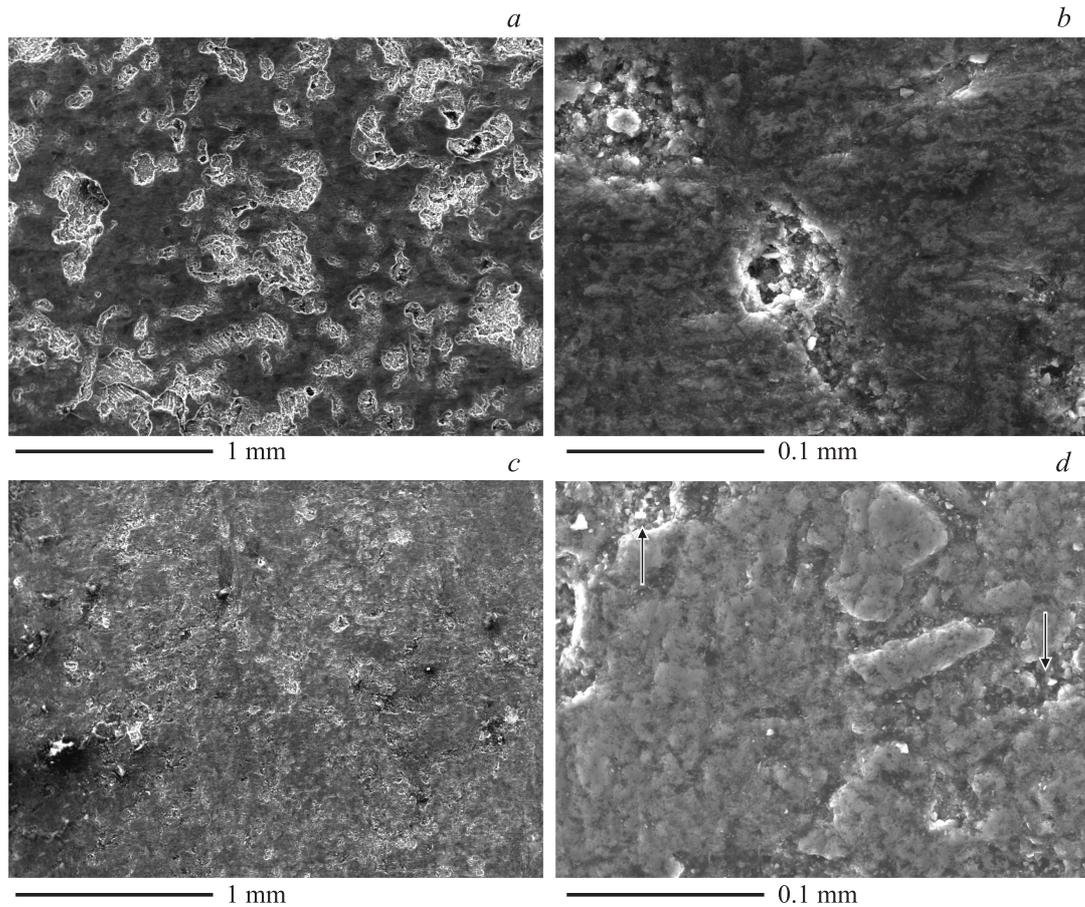
Структура образцов исследовалась рентгенографически на дифрактометре ДРОН-3М в излучении  $\text{CrK}\alpha$  и методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Quanta-200 с приставкой EDAX для микроанализа. Намагниченность измерялась вибрационным магнитометром VSM-7407, критическая плотность тока определялась из кривой намагниченности по формуле Бина. Исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования „Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов“ ИФМ УрО РАН.

## 3. Результаты и обсуждение

**Образец № 1.** Синтез + холодная деформация в наковальнях Бриджмена под давлением  $P = 1.3\ \text{GPa}$ ,  $\alpha = 45^\circ$  + отжиг при  $950^\circ\text{C}$ , 30 min. Согласно рентгенографическим данным, после синтеза этот образец состоит из основной фазы  $MgB_2$ , остаточного Mg и фазы  $Mg_2B_{25}$  (рис. 1, *a*). В сканирующем электронном микроскопе наблюдаются плотные (темные) и рыхлые (светлые) области фазы  $MgB_2$  (рис. 2, *a, b*). После деформации фазовый состав образца практически не изменяется. Поверхность образца становится гладкой, рыхлые области исчезают, плотность образца повышается, микротвердость достигает  $17\text{--}26\ \text{GPa}$  (рис. 2, *c*). Увеличение микротвердости свидетельствует об усилении связи между кристалликами (зернами) фазы  $MgB_2$ . Но после указанного отжига возникает структура, близкая к структуре исходного синтезированного образца (рис. 2, *d*). Вновь появляются рыхлые области (показаны стрелками), микротвердость в этих областях не определяется — индентор не фиксируется. Они сосуществуют с плотными областями с микротвердостью  $17\text{--}31\ \text{GPa}$ . Такая структура из двух фракций является результатом действия жидкостного механизма при температурах, превышающих температуру плавления Mg ( $649^\circ\text{C}$ ). А именно остаточный Mg расплавляется, в нем растворяются кристаллы фазы  $MgB_2$  и остаточный бор с последующей кристаллизацией из расплава и образованием сначала плотных областей  $MgB_2$ , а затем „загрязненных“ рыхлых участков. Действительно, по рентгенографическим данным образец после отжига при  $950^\circ\text{C}$ , 30 min представлен в основном фазой  $MgB_2$ , нет чистого Mg, есть немного фаз MgO и  $Mg_2B_{25}$  (рис. 1, *b*). Примечательно, что после такой обработки



**Рис. 1.** Участки дифрактограмм образца № 1: *a* — исходное состояние (после синтеза); *b* — деформация  $P = 1.3\ \text{GPa}$ ,  $\alpha = 45^\circ$  + отжиг  $950^\circ\text{C}$ , 30 min. Символом \* указаны пики фазы  $Mg_2B_{25}$ . Излучение  $\text{CrK}\alpha$ .



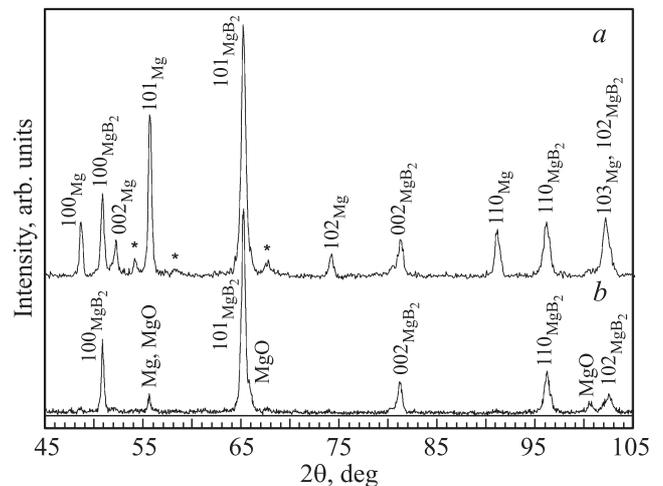
**Рис. 2.** Сканирующая электронная микроскопия образца № 1: *a* — исходное состояние (после синтеза); *b* — то же, что и *a*, большее увеличение; *c* — деформация  $P = 1.3 \text{ GPa}$ ,  $\alpha = 45^\circ$ ; *d* — деформация  $P = 1.3 \text{ GPa}$ ,  $\alpha = 45^\circ$  + отжиг  $950^\circ\text{C}$ , 30 min.

(деформация + отжиг) разница в химическом составе плотных и рыхлых областей также заметно сократилась:  $\text{Mg}:\text{B}:\text{O} = 30:62:8$  и  $29:63:9$  соответственно. Критическая плотность тока этого образца  $5.8 \cdot 10^4 \text{ A/cm}^2$  (30 K).

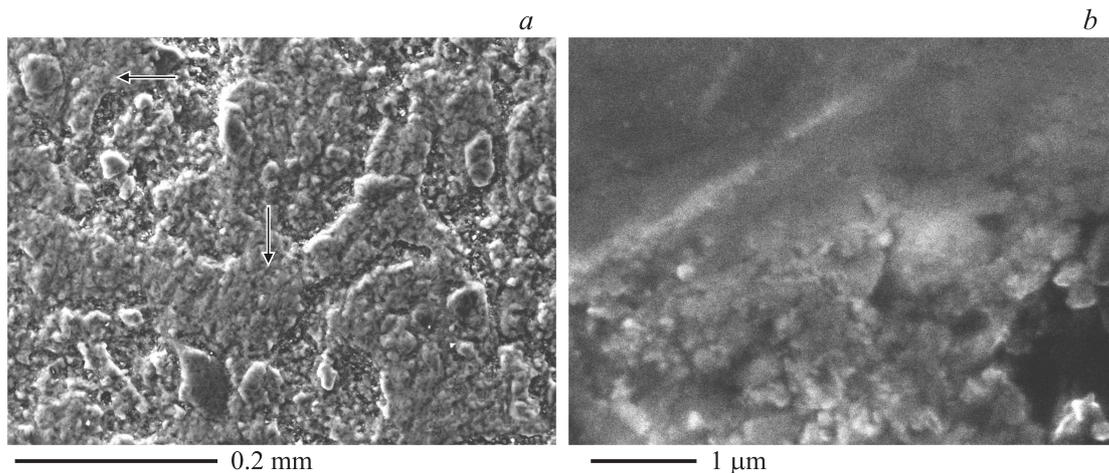
Предлагаемый нами жидкостный механизм находится в согласии с данными работы [6]. В этой работе методом дифференциального термического анализа (ДТА) показано, что в интервале температур  $300\text{--}800^\circ\text{C}$  существуют две стадии образования фазы  $\text{MgB}_2$ . На первой стадии при температурах ниже температуры плавления магния идет твердофазная реакция между магнием и бором с образованием фазы  $\text{MgB}_2$ . В результате на кривой теплового потока появляется сильный пик. При дальнейшем повышении температуры этот пик постепенно исчезает — возникшая фаза  $\text{MgB}_2$  растворяется в жидком магнии. В пользу такой реакции свидетельствует наличие ярко выраженного экзотермического пика на кривых ДТА [3,6]. После достижения насыщения ( $\text{Mg}:\text{B} = 1:2$ ) фаза  $\text{MgB}_2$  образуется вновь (сильный второй пик). На возможность „реорганизации частиц“  $\text{MgB}_2$  во время нагрева до высоких температур указано также в обзоре [7].

Образец № 2. Синтез + деформация,  $P = 1.3 \text{ GPa}$ ,  $\alpha = 20^\circ$  + отжиг при  $950^\circ\text{C}$ , 30 min. Этот образец был

подвергнут меньшей деформации, чем образец № 1, но такому же отжигу. Рентгенограмма образца № 2 в исходном состоянии представлена на рис. 3. Как в исходном



**Рис. 3.** Участки дифрактограмм образца № 2: *a* — исходное состояние (после синтеза); *b* — деформация  $P = 1.3 \text{ GPa}$ ,  $\alpha = 20^\circ$  + отжиг  $950^\circ\text{C}$ , 30 min. Символом \* указаны пики фазы  $\text{Mg}_2\text{B}_5$ . Излучение  $\text{CrK}\alpha$ .



**Рис. 4.** Сканирующая электронная микроскопия образца № 2: *a* — деформация  $P = 1.3 \text{ GPa}$ ,  $\alpha = 20^\circ$  + отжиг  $950^\circ\text{C}$ , 30 min; *b* — то же, большее увеличение.

состоянии (после синтеза), так и после деформации фазовый состав образца практически одинаковый: это фазы  $\text{MgB}_2$ , Mg, немного  $\text{Mg}_2\text{B}_{25}$ . Структура образца (СЭМ) в исходном состоянии и после деформации аналогична структуре образца № 1 (см. рис. 2, *a, b*). В исходном состоянии также наблюдаются темные плотные и светлые рыхлые области. После деформации рыхлые области практически исчезают, плотность образца возрастает, поверхность становится гладкой, плотной и однородной.

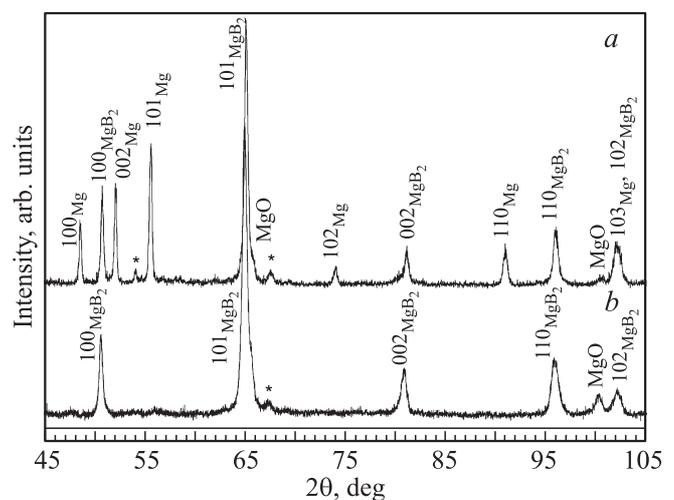
Затем этот образец был подвергнут отжигу при  $950^\circ\text{C}$ , 30 min. Соответствующая рентгенограмма приведена на рис. 3, *b*. Так как в исходном состоянии и после деформации, по данным рентгенографии, имеется некоторое количество остаточного магния, то происходит типичная для жидкостного механизма реакция образования фазы  $\text{MgB}_2$ . Как уже отмечалось, кристаллы фазы  $\text{MgB}_2$  вместе с остаточным бором растворяются в остаточном жидком магнии, а затем образуются вновь при кристаллизации из расплава  $\text{Mg}:\text{B} = 1:2$ . Из дифрактограммы рис. 3, *b* видно, что Mg практически исчез. При этом возникла структура, характерная для исходного состояния (рис. 4, *a*). Наблюдаются крупные конгломераты, представляющие собой плотные области, в которых зерна хорошо прилегают друг к другу (результат первичной кристаллизации, показано стрелками) и рыхлые области (результат вторичной кристаллизации). На рис. 4, *b* в верхней части виден монолит, отдельные зерна в котором не выявляются, в нижней части рисунка — рыхлая область. Критическая плотность тока отожженного образца достигла  $5.5 \cdot 10^4 \text{ A/cm}^2$  (30 K), благодаря усилению связи между зернами фазы  $\text{MgB}_2$  в плотных областях.

Таким образом, несмотря на более низкую степень деформации жидкостный механизм проявился в данном образце во всей полноте.

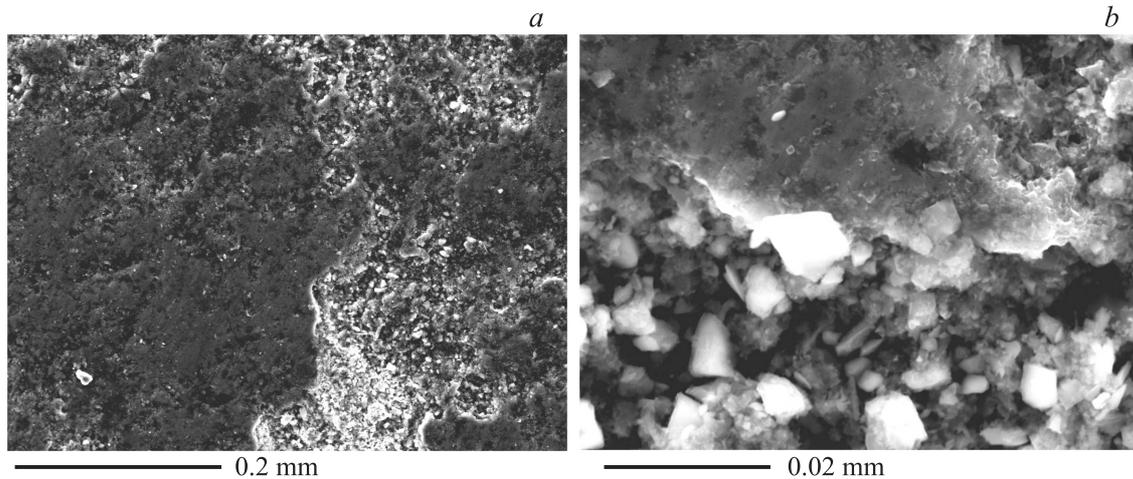
Образец № 3. Синтез + деформация,  $P = 1.4 \text{ GPa}$ ,  $\alpha = 20^\circ$  + отжиг  $800^\circ\text{C}$ , 1 h + деформация,  $P = 0.45 \text{ GPa}$ ,

$\alpha = 0^\circ$  + отжиг  $800^\circ\text{C}$ , 1 h. Первоначально перед нами стояла задача — уплотнить синтезированный образец  $\text{MgB}_2$ , ликвидировать в нем нежелательные рыхлые области. Для этого была использована двухстадийная обработка, состоящая из небольших деформаций с последующими высокотемпературными отжигами при  $800^\circ\text{C}$ . Полагали, что таким образом образец будет готов к восприятию большой деформации под высоким давлением — 5–6 GPa. Однако, как будет показано ниже, структура образца вернулась к исходному (после синтеза) состоянию, как и в случае однократных деформации и отжига  $950^\circ\text{C}$ , 30 min.

Данные рентгеноструктурного анализа образца № 3 в исходном состоянии и после двух этапов деформации с отжигом представлены на рис. 5. Отметим, что в



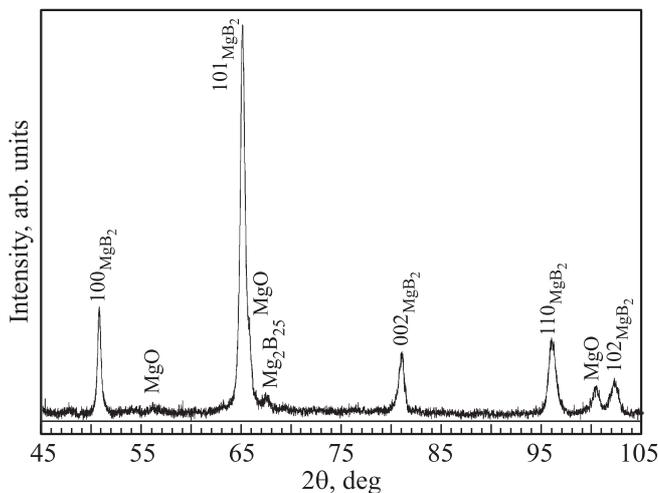
**Рис. 5.** Участки дифрактограмм образца № 3: *a* — исходное состояние (после синтеза); *b* — деформация  $P = 1.4 \text{ GPa}$ ,  $\alpha = 20^\circ$  + отжиг  $800^\circ\text{C}$ , 1 h + деформация  $P = 0.45 \text{ GPa}$ ,  $\alpha = 0^\circ$  + отжиг  $800^\circ\text{C}$ , 1 h. Излучение  $\text{CuK}\alpha$ .



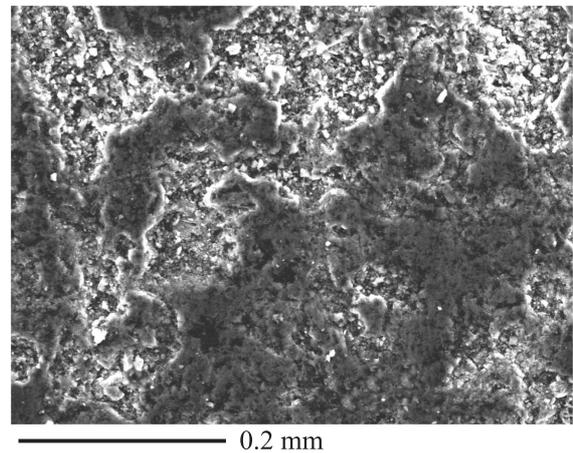
**Рис. 6.** Сканирующая электронная микроскопия образца № 3: *a* — деформация  $P = 1.4 \text{ GPa}$ ,  $\alpha = 20^\circ$  + отжиг  $800^\circ\text{C}$ , 1 h + деформация  $P = 0.45 \text{ GPa}$ ,  $\alpha = 0^\circ$  + отжиг  $800^\circ\text{C}$ , 1 h; *b* — то же, большее увеличение.

исходном состоянии в образце присутствует достаточно большое количество остаточного магния (рис. 5, *a*). После четырехстадийной обработки магний исчезает (рис. 5, *b*). Это результат действия жидкостного механизма формирования фазы  $\text{MgB}_2$ , как и в двух ранее описанных образцах. Структура образца после двухстадийной обработки, наблюдаемая методом СЭМ, показана на рис. 6. Характерным является присутствие в образце двух типов областей, описанных выше, плотной (результат первичной кристаллизации) и рыхлой (результат вторичной кристаллизации). В верхней части рис. 6, *b* виден монолит фазы  $\text{MgB}_2$ , внизу рисунка — характерная рыхлая область с плохо связанными кристалликами.

Образец № 4. Синтез + деформация,  $P = 0.9 \text{ GPa}$ ,  $\alpha = 0^\circ$  + отжиг  $800^\circ\text{C}$ , 1 h + деформация,  $p = 0.45 \text{ GPa}$ ,



**Рис. 7.** Участок дифрактограмм образца № 4. Обработка: деформация  $P = 0.9 \text{ GPa}$ ,  $\alpha = 0^\circ$  + отжиг  $800^\circ\text{C}$ , 1 h + деформация  $P = 0.45 \text{ GPa}$ ,  $\alpha = 0^\circ$  + отжиг  $800^\circ\text{C}$ , 1 h. Излучение  $\text{CuK}\alpha$ .



**Рис. 8.** Сканирующая электронная микроскопия образца № 4. Обработка: деформация  $P = 0.9 \text{ GPa}$ ,  $\alpha = 0^\circ$  + отжиг  $800^\circ\text{C}$ , 1 h + деформация  $P = 0.45 \text{ GPa}$ ,  $\alpha = 0^\circ$  + отжиг  $800^\circ\text{C}$ , 1 h.

$\alpha = 0^\circ$  + отжиг  $800^\circ\text{C}$ , 1 h. Образец № 4 был подвергнут меньшей, по сравнению с образцом № 3, степени деформации. Деформация состояла из одноосного прессования без поворота наковальни. Фазовый состав образца № 4 в исходном состоянии и после деформации такой же, как образца № 3 (см. рис. 5, *a*), т.е. в образце присутствует остаточный магний. В результате осуществления при  $800^\circ\text{C}$  описанного выше жидкостного механизма формирования фазы  $\text{MgB}_2$  магний практически исчезает (рис. 7). При этом формируется типичная для синтезированных (исходных) образцов структура с большим количеством рыхлых областей (рис. 8). Таким образом, для всех четырех образцов структурная картина после завершения обработок одинакова.

Следует отметить, что во всех исследованных образцах после термомеханических обработок присутству-

ет небольшое количество MgO. Возможны два пути возникновения этого оксида. Первый путь: во время последеформационного отжига кислород вступает в реакцию с остаточным магнием с образованием MgO. В этом случае частицы получаются крупными и располагаются обычно локально. Второй путь возникновения частиц MgO заключается в следующем: атомы кислорода вытесняют из решетки MgB<sub>2</sub> атомы бора, занимают их позиции; в конечном итоге образуются частицы MgO. Последние должны быть равномерно распределены по всему объему фазы MgB<sub>2</sub> [8]. Мы в своей работе [9] методом ПЭМ также наблюдали образование равномерно распределенных мелкодисперсных частиц фазы MgO в матрице MgB<sub>2</sub>. В работах многих исследователей утверждается [10–14], что включения MgO в небольших количествах в матричной фазе MgB<sub>2</sub> могут благотворно влиять на сверхпроводящие свойства материала, если, конечно, обеспечена хорошая связь между зёрнами MgB<sub>2</sub> матрицы. Надо полагать, что частицы MgO, которые образуются путем распада соединения MgB<sub>2</sub>, являются более эффективными центрами пиннинга, чем те, что образуются путем окисления остаточного магния.

Мы привели результаты экспериментов, включающих разную степень деформации и разные температуры отжига (выше температуры плавления магния), для того, чтобы показать, что реакция растворения фазы MgB<sub>2</sub> и остаточного бора в остаточном жидком Mg с последующей кристаллизацией и образованием двух фракций фазы MgB<sub>2</sub> (плотной и рыхлой) происходит как во время синтеза из порошков Mg и B, так и во время термомеханической обработки уже синтезированного образца MgB<sub>2</sub>. Необходимыми условиями для этой реакции являются наличие хотя бы небольшого количества свободного Mg и нагрев образца выше температуры плавления магния. Возникающая при этом рыхлая фракция неблагоприятно влияет на критический ток сверхпроводника MgB<sub>2</sub>. Однако у этих обработок (деформация + отжиг) есть и свои положительные стороны. Во-первых, образцы становятся практически однофазными (MgB<sub>2</sub>), исчезает остаточный Mg. Во-вторых, уменьшается разница в содержании основных элементов (Mg, B) и кислорода в плотных и рыхлых областях — образцы становятся химически более однородными.

Представленные результаты имеют и практическое значение. Опубликованы работы, в которых массивные образцы MgB<sub>2</sub> и *ex situ* композиты на основе MgB<sub>2</sub> подвергались деформации с последующим отжигом при высокой температуре. Если при этом в исходном состоянии имеется некоторое количество остаточного магния (на приводимых дифрактограммах синтезированных образцов MgB<sub>2</sub> часто наблюдаются линии Mg), то происходит описанная выше реакция. В результате возникает структура, характерная для исходного состояния (после синтеза), а именно в образце появляются рыхлые области, что не способствует высоким токам.

## 4. Заключение

Методами рентгенографии, сканирующей электронной микроскопии и микроанализа исследован ряд образцов MgB<sub>2</sub>, которые были подвергнуты деформации под давлением с последующими отжигами при 800 и 950°C. В исходном состоянии (после синтеза) все эти образцы состоят из двух фракций — плотных и рыхлых областей фазы MgB<sub>2</sub>. После деформации под давлением в наковальнях Бриджмена (давление до 1.4 GPa, угол поворота до 45°C) образцы уплотняются, практически исчезают рыхлые области, микротвердость поднимается в среднем до ~ 27 GPa. После указанных выше отжигов структура всех исследованных образцов возвращается к исходному состоянию. Это является результатом действия жидкостного механизма образования фазы MgB<sub>2</sub>: кристаллы фазы MgB<sub>2</sub> вместе с остаточным бором растворяются в остаточном жидком магнии с последующей кристаллизацией из расплава Mg:B = 1:2 и образованием плотных и „загрязненных“ рыхлых областей. При этом плотные области фазы MgB<sub>2</sub> в первую очередь образуются и растут с большей скоростью в участках порошкового бора, хорошо пропитанных жидким магнием, по причине большой площади контакта Mg и B. Отметим, что указанные обработки (деформация + высокотемпературный отжиг) часто применяют по отношению к массивным образцам MgB<sub>2</sub> и *ex situ* композитам с MgB<sub>2</sub>. В связи с этим нужно иметь в виду, что во время высокотемпературного отжига (выше температуры плавления магния) при наличии в образце даже небольшого количества остаточного магния будут возникать рыхлые области, которые не благоприятствуют повышению критического тока. Есть у обработки (деформация + отжиг) и свои положительные стороны: количество сопутствующих фаз резко уменьшается, распределение элементов Mg, B, O по образцу становится более однородным.

## Список литературы

- [1] Е.И. Кузнецова, С.В. Сударева, Т.П. Криницина, Ю.В. Блинова, Е.П. Романов, Ю.Н. Акшенцев, М.В. Дегтярев, М.А. Тихоновский, И.Ф. Кисляк. ФММ **115**, 186 (2014).
- [2] Е.И. Кузнецова, Ю.Н. Акшенцев, В.О. Есин, С.В. Сударева, Ю.В. Блинова, М.В. Дегтярев, В.И. Новоженков, Е.П. Романов. ФТТ **57**, 873 (2015).
- [3] S.C. Yan, G. Yan, C.F. Liu, Y.F. Lu, L. Zhou. J. All. Comp. **437**, 298 (2007).
- [4] J.M. Hur, K. Togano, A. Matsumoto, H. Kumakura, H. Wada. Supercond. Sci. Technol. **21**, 032001 (2008).
- [5] A.G. Bhagurkar, A. Yamamoto, N. Hari Babu, J.H. Durrell, A.R. Dennis, D.A. Cardwell. Supercond. Sci. Technol. **28**, 015012 (2015).
- [6] Y.C. Liu, Q.Z. Shi, Q. Zhao, Z.Q. Ma. J. Mater. Sci.: Mater. Electron **18**, 855 (2007).
- [7] Z.Q. Ma, Y.C. Liu. Int. Mater. Rev. **56**, 267 (2011).
- [8] X.Z. Liao, A. Serquis, Y.T. Zhu, J.Y. Huang, L. Civale, D.E. Peterson, F.M. Mueller, H.F. Xu. J. Appl. Phys. **93**, 6208 (2003).

- [9] Е.И. Кузнецова, Т.П. Криницина, Ю.В. Блинова, М.В. Дегтярев, С.В. Сударева. ФММ **118**, 364 (2017).
- [10] T.A. Prikhna, M. Eisterer, H.W. Weber, W. Gawalek, V.V. Kovyalaev, M.V. Karpets, T.V. Bayuk, V.E. Moshchil. Supercond. Sci. Technol. **27**, 044013 (2014).
- [11] Y. Zhu, L. Wu, V. Volkov, Q. Li, G. Gu, A.R. Moodenbaugh, M. Malac, M. Suenaga, J. Tranquada. Physica C **356**, 239 (2001).
- [12] P. Kovac, I. Husek, T. Melisek, J.C. Grivel, W. Pachla, V. Strbik, R. Diduszko, J. Homeyer, N.H. Andersen. Supercond. Sci. Technol. **17**, L41 (2004).
- [13] M. Vignolo, G. Romano, A. Malagol, V. Braccini, M. Tropeano, E. Bellinger, C. Fanciulli, C. Bernini, V. Honkimaki, M. Putti, C. Ferdeghini. IEEE Trans. Appl. Supercond. **19**, 2718 (2009).
- [14] C.B. Eom, M.K. Lee, J.H. Choi, L.J. Belenky, X. Song, L.D. Cooley, M.T. Naus, S. Patnaik, J. Jiang, M. Rikel, A. Polyanskii, A. Gurevich, X.Y. Cai, S.D. Bu, S.E. Babcock, E.E. Hellstrom, D.C. Larbalestier, N. Rogado, K.A. Regan, M.A. Hayward, T. He, J.S. Slusky, K. Inumaru, M.K. Haas, R.J. Cava. Nature **411**, 588 (2001).