

СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.721'781:539.89

СТРУКТУРА КЕРАМИКИ MgB_2 , СИНТЕЗИРОВАННОЙ С ИЗБЫТКОМ
МАГНИЯ, ПОСЛЕ ХОЛОДНОЙ ДЕФОРМАЦИИ И ОТЖИГА

© 2019 г. Е. И. Кузнецова^а, *, Т. П. Криницина^а, М. В. Дегтярев^а, Ю. В. Блинова^а

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

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

Поступила в редакцию 25.12.2018 г.

После доработки 29.01.2019 г.

Принята к публикации 07.02.2019 г.

В массивном соединении MgB_2 , синтезированном с избытком магния, в результате деформирования осадкой и последующего отжига при $650^\circ C$ в течение 7 ч получена структура, которая могла бы обеспечить высокие критические токи. Исследование структуры методами рентгенографии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии показало, что в полученном материале формируется плотная, с хорошими межзеренными связями, наноразмерная матричная фаза MgB_2 . В матричной фазе равномерно распределены дисперсные включения MgO , которые могли бы служить центрами пиннинга.

Ключевые слова: диборид магния, деформация, отжиг

DOI: 10.1134/S0015323019090067

ВВЕДЕНИЕ

Наряду с купратными высокотемпературными сверхпроводниками, границы зерен в которых общепризнанно существенно ограничивают межзеренный критический ток, в поликристаллическом MgB_2 также заслуживает особого внимания проблема связности зерен, и она решается, в частности, химическим легированием либо введением включений определенного размера. Эффекты добавления металлических порошков Ag, Ni, Cu и Sn в соединение MgB_2 были изучены в [1]. Обнаружено, что использование металлов с низкой температурой плавления эффективно повышает критическую плотность тока j_c из-за лучшего соединения зерен, а добавление в исходный порошок Mg способствует процессу рекристаллизации в ходе отжига при $\sim 650^\circ C$. В ряде работ отмечено, что дополнительный магний, заложенный в процессе синтеза соединения MgB_2 , способствует улучшению структуры. Например, в работе [2] рассмотрено влияние температуры и продолжительности отжига на структуру MgB_2 с избыточным магнием. Было показано, что термообработка должна быть достаточно длинной, чтобы обеспечить рекристаллизацию, а температура — не выше температуры плавления Mg, чтобы исключить его потерю и образование фаз высших боридов, таких как MgB_4 . В работе [3] показано, что в

синтезированной керамике с 10 ат. % избыточного Mg размер частиц MgB_2 меньше, чем в керамике стехиометрического состава. Это объясняется тем, что большее количество расплавленного Mg реагирует с частицами бора во время спекания, способствуя образованию большего количества зародышей фазы MgB_2 . Также отмечается, что связность частиц в образцах с избыточным Mg намного лучше, границы зерен чище, и успешнее происходит залечивание микротрещин. Авторы работ [4, 5] получили высокие сверхпроводящие свойства для механически легированного MgB_2 с 5 мол. % избыточного магния. С другой стороны, как показано в [6], использование избыточного магния может привести к образованию большого количества пор во время синтеза при высоких температурах. Устранение рыхлых областей, повышение плотности керамики, уменьшение размера зерна и перераспределение включений успешно осуществляется с помощью деформирования осадкой при комнатной температуре [7, 8]. В работе [9] массивные образцы MgB_2 , подвергнутые различным видам деформации при комнатной температуре, показали падение критической плотности тока в 3–17 раз, так как наряду с уплотнением рыхлой фракции материала произошло разрушение плотной фракции керамики. После проведения последеформационного восстановительного отжига при $950^\circ C$, 30 мин в ат-

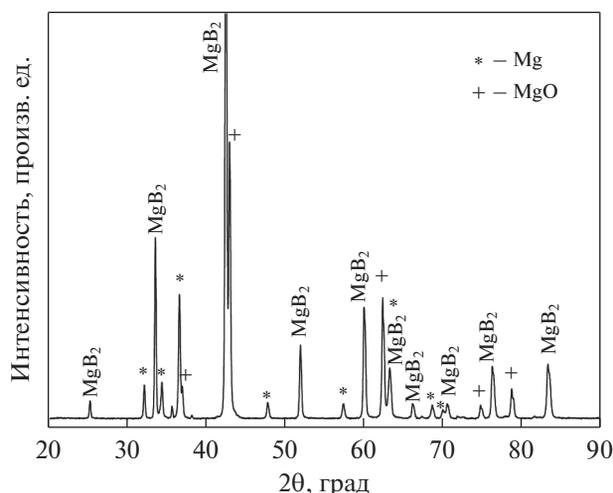


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма керамики MgB_2 после синтеза.

мосфере аргона, сопровождающегося некоторым укрупнением зеренной структуры, j_c превысила исходные значения примерно в 3 раза и составила $\sim 6 \times 10^4$ А/см² (при 30 К).

В настоящей работе разработан режим обработки синтезированной с избытком магния керамики MgB_2 , включающий одноосную холодную деформацию и восстановительный отжиг при относительно низкой температуре (650°C) и длительной (7 ч) выдержке. Предполагается, что наноразмерная структура, хороший взаимный контакт между зернами и оптимальное распределение дисперсных включений MgO, реализованные после деформации и низкотемпературного отжига, способны обеспечить высокие сверхпроводящие свойства соединения MgB_2 . Целью данной работы является анализ микроструктуры полученной керамики.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Смесь из порошков магния чистотой 98 мас. % и аморфного бора чистотой 99.98 мас. % с атомным соотношением 2 : 2 прессовали в таблетки диаметром ~ 10 мм и высотой ~ 3 мм при давлении $P \approx 700$ МПа. Таблетки заворачивали в Ta-фольгу и помещали в Fe-ампулу. После вакуумного обезгаживания при 300°C следовал отжиг при 800–850°C, 2 ч в вакууме.

Холодная деформация осуществлена в наковальнях Бриджмена в два этапа. Сначала таблетка ($D = 10$ мм, $h = 1.22$ мм) была подвергнута деформации осадкой под давлением $P = 1.5$ ГПа, затем – под давлением $P = 4$ ГПа. Полная истинная деформация составила $e = 0.8$. Последеформационный отжиг проводили при 650°C в течение 7 ч в атмосфере аргона с водородом при давлении 0.165 МПа.

Структуру образцов исследовали рентгенографически на дифрактометре Empyrean в излучении $CuK\alpha$ с Ni-фильтром, методами сканирующей электронной микроскопии (SEM) на приборе Quanta-200 с приставкой EDAX для микроанализа и просвечивающей электронной микроскопии (TEM) на приборе JEM-200CX.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным рентгеноструктурного анализа в синтезированном соединении присутствуют фазы MgB_2 (70%), MgO (17%) и Mg (13%) (рис. 1). Другие фазы, в частности, MgB_4 не наблюдаются. По-видимому, это обусловлено тем, что избыточное содержание магния и выбранная температура синтеза предотвращают образование высших боридов. Формирование и рост соединения MgB_2 описаны в ряде работ [10–13], при этом можно выделить три этапа. Плавление порошков Mg с последующей быстрой инфильтрацией жидкого магния в порошок бора. Реакция жидкого магния с частицами бора с образованием очень плотного первичного слоя MgB_2 , который препятствует дальнейшей реакции магния с оставшимся бором. В результате последующий рост MgB_2 замедляется. Предложенные кинетические модели [14] показывают, что толщина наиболее плотного слоя MgB_2 в основном определяется толщиной слоя, сформированного на втором этапе, а дальнейший медленный рост (третий этап) сопровождается образованием менее плотной составляющей структуры. На рис. 2а показана структура синтезированного соединения MgB_2 с областями разного состава и плотности, полученная на разных этапах синтеза. Отмеченные на рис. 2а области (1–3) при большем увеличении и соответствующие им результаты

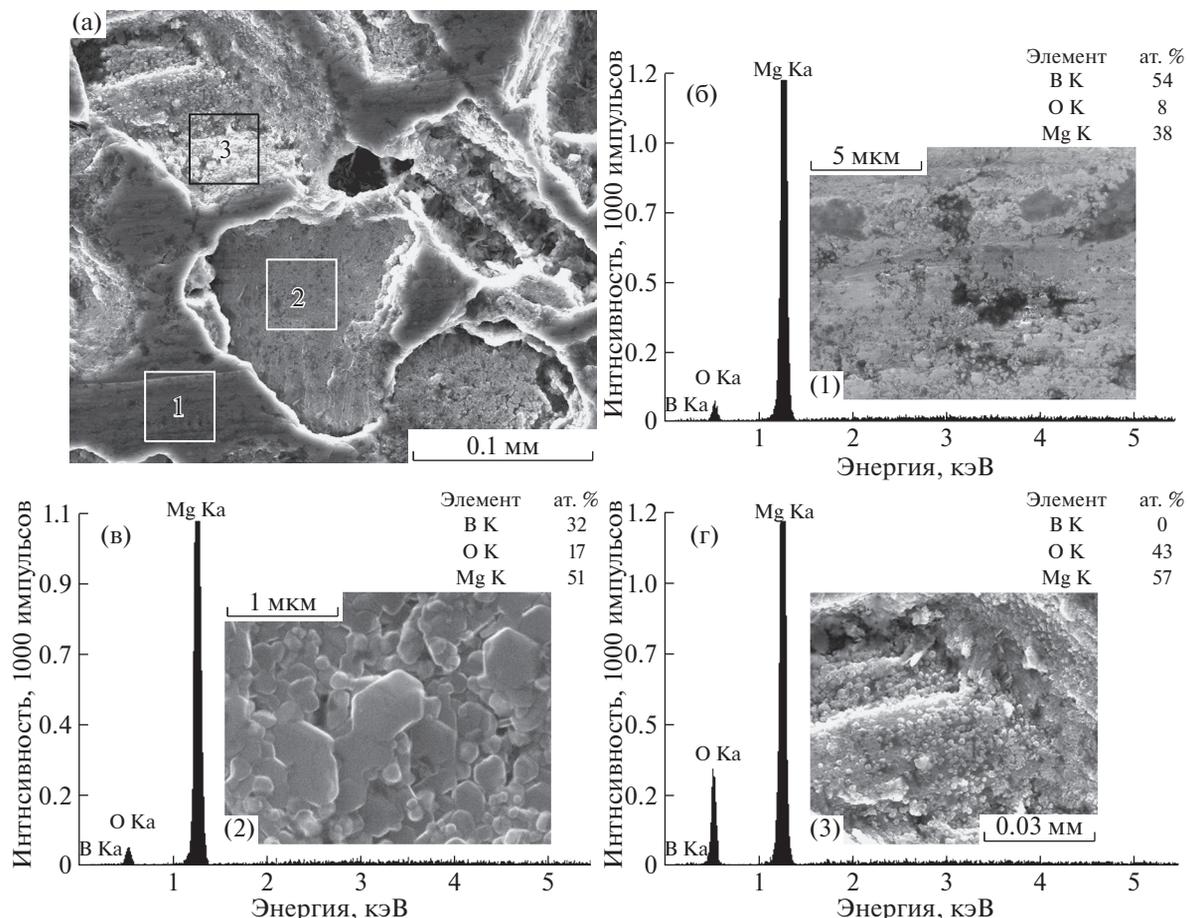


Рис. 2. SEM-изображение структуры керамики MgB_2 после синтеза (а) и энергодисперсионные спектры плотной (б), промежуточной (в) и рыхлой (г) областей.

микроанализа представлены на рис. 2б–2г. Плотная область (1) соответствует слою, образовавшемуся на быстрой стадии реакции жидкого магния и бора. Согласно микроанализу, в этой области основной фазой является фаза MgB_2 , а содержание кислорода минимально. Кристаллиты MgB_2 в плотных областях хорошо связаны между собой и образуют сплошные монолитные участки, в которых границы зерен не определяются. На стадии медленного роста формируется менее плотная структура (2), мы назвали ее “промежуточная”, в которой основной фазой является MgB_2 , а содержание кислорода больше, чем в плотной области. Эта структура характеризуется типичными для MgB_2 гексагонально фасетированными и случайным образом распределенными зернами с размерами ~ 0.1 – 0.8 мкм. Так как наши образцы были синтезированы с атомным соотношением $Mg : B = 2 : 2$, из-за избыточного магния в процессе синтеза образуется еще один тип структуры – рыхлые области (3) с большим количеством пустот и вы-

сокой концентрацией кислорода в них. Большое содержание кислорода и отсутствие бора в рыхлой области (рис. 2г) говорит о том, что структура в виде мелких сферических частиц размером ~ 1 мкм принадлежит оксиду магния.

Присутствие кислорода в соединении MgB_2 связано с тем, что кислород содержится в исходных порошках, кроме того оксидные фазы могут образоваться во время синтеза или при последующей термообработке при окислении свободного магния. Учитывая высокую реакционную способность магния связываться с кислородом даже при комнатной температуре, образование MgO является неизбежным процессом, сопровождающим синтез керамики MgB_2 . Проблема заключается в том, что в исходно синтезированном соединении включения MgO распределены неоднородно и могут, как в нашем случае, особенно сильно концентрироваться в рыхлых, содержащих пустоты областях.

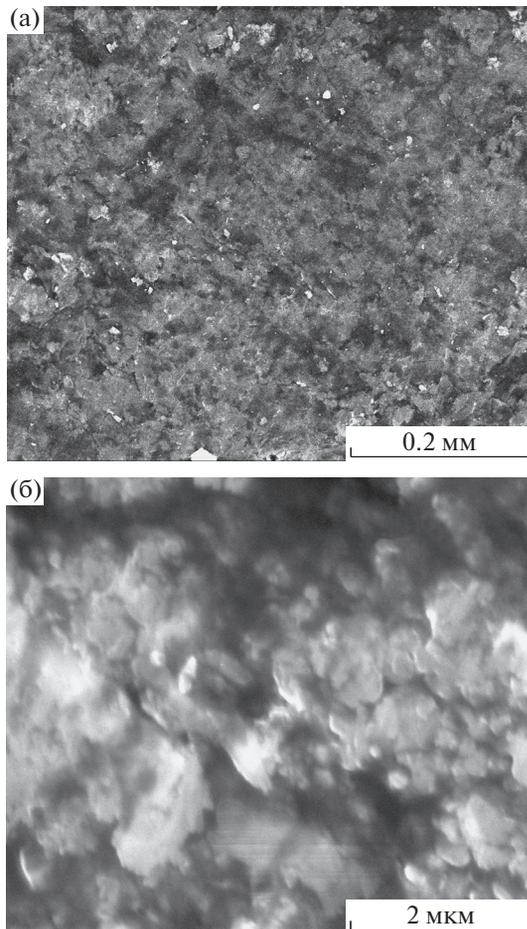


Рис. 3. SEM-изображение структуры керамики MgB_2 после деформации в наковальнях Бриджмена ($e = 0.8$) при меньшем (а) и при большем (б) увеличении.

Деформация осадкой под давлением ($e = 0.8$, $P = 1.5\text{--}4$ ГПа) способствовала эффективному уплотнению материала и привела к исчезновению рыхлых областей и пустот (рис. 3). Присутствует некоторое количество микротрещин, но видно, что не произошло грубого растрескивания материала с образованием макротрещин, наблюдавшегося в [15] в ходе аналогичной деформации керамики, не содержащей избыточный Mg. Это показывает, что избыточный магний повышает пластичность и уменьшает хрупкость керамики. На рис. 4 приведено SEM-изображение структуры керамики MgB_2 после деформации и последующего отжига при 650°C в течение 7 ч. Если исходная синтезированная керамика обладала низкой плотностью $\rho \sim 1.1$ г/см³, то после деформации и отжига ее плотность составила $\rho \sim 1.9$ г/см³. Важно отметить, что несмотря на наличие избыточного магния, термообработка при 650°C не привела к образованию разных по плотности областей, в отли-

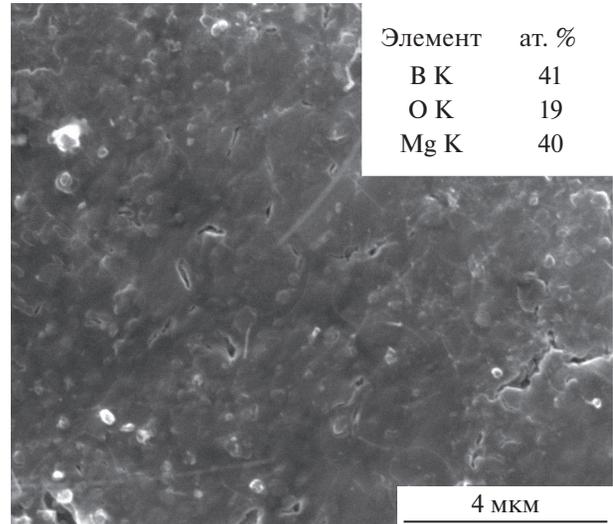


Рис. 4. SEM-изображение структуры керамики MgB_2 после деформации и отжига при 650°C в течение 7 ч и результаты микроанализа.

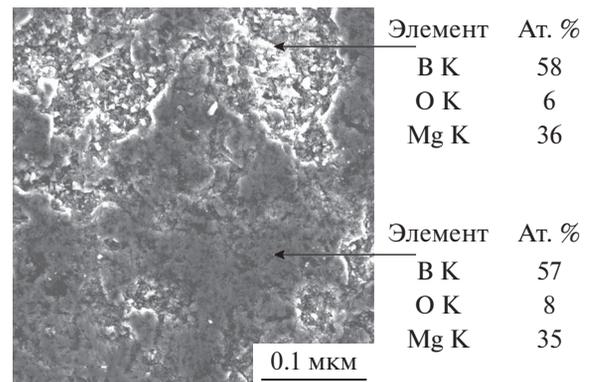


Рис. 5. SEM-изображение структуры керамики MgB_2 после двойной деформации ($e = 0.6$) с последующими отжигами при 800°C и результаты микроанализа.

чие от отжига при 800°C [16] и более высокой температуре. В работе [16] показано, что при высокотемпературном отжиге происходит не только рекристаллизация MgB_2 , но также частичное растворение фазы MgB_2 в свободном расплавленном магнии с последующей кристаллизацией с образованием плотной и рыхлой структурных составляющих. В результате соединения, к сожалению, возвращается к структуре исходного синтезированного состояния (рис. 5). С другой стороны, структурная неоднородность после деформации и отжига при более высокой (800°C) температуре не помешала, как видно из результатов микроанализа, установлению хорошей химической однородности соединения по Mg, B и O (таблицы на рис. 5).

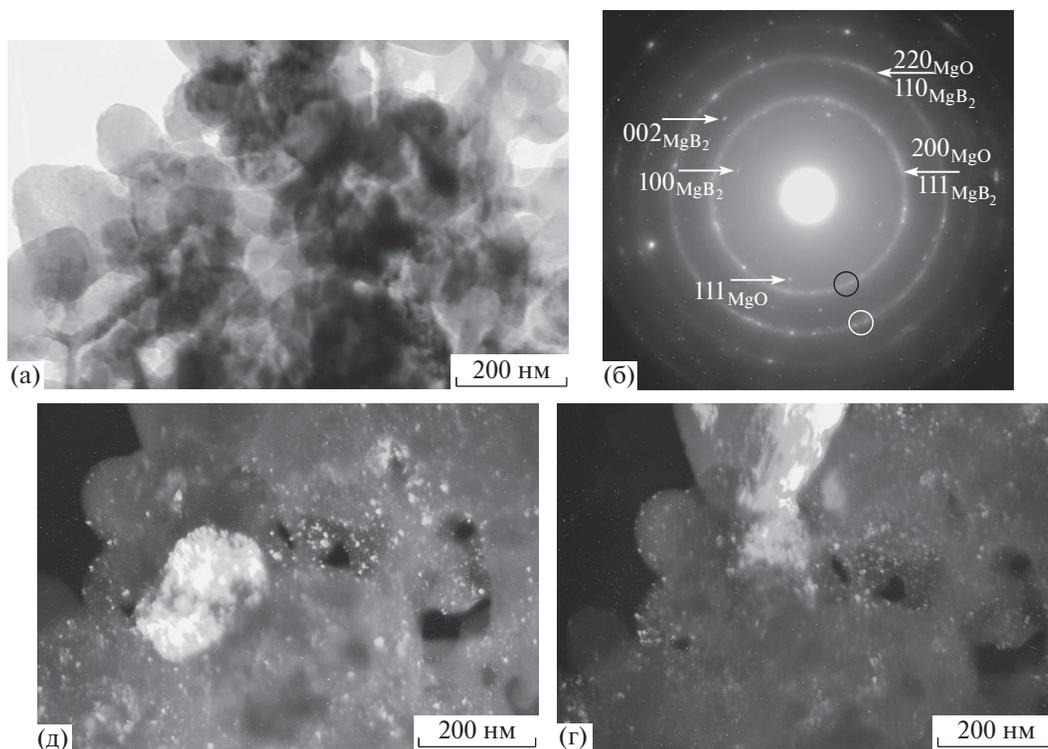


Рис. 6. ТЕМ-изображение структуры керамики MgB_2 после деформации и отжига при 650°C в течение 7 ч: а – светлорольное изображение; б – электронограмма; в – темнопольное изображение в рефлексах $(101)_{\text{MgB}_2}$ и $(200)_{\text{MgO}}$, обозначенных темной окружностью; г – темнопольное изображение в рефлексах $(110)_{\text{MgB}_2}$ и $(220)_{\text{MgO}}$, обозначенных светлой окружностью.

При электронно-микроскопическом исследовании на просвет деформированной и отожженной при 650°C керамики MgB_2 обнаружена нанокристаллическая структура с размером зерен 100–200 нм (рис. 6а). На электронограммах при этом присутствуют дебаевские кольца, образованные равномерно распределенными точечными рефлексами, которые принадлежат отражениям фазы MgB_2 (рис. 6б). Наиболее сильные отражения фазы MgB_2 соответствуют двум близко расположенным дебаевским кольцам с индексами (101), (110). С указанными рефлексами совпадают рефлексы MgO : $(200)_{\text{MgO}}$ и $(220)_{\text{MgO}}$ соответственно, а принадлежащее исключительно фазе MgO отражение с $d_{111} = 2.43 \text{ \AA}$ представлено только двумя точечными рефлексами. Поскольку наиболее сильные рефлексы фазы MgB_2 совпадают с рефлексами фазы MgO , однозначно идентифицировать каждую из этих фаз затруднительно. На темнопольном изображении (рис. 6в) в рефлексах, принадлежащих кольцам с $d = 2.13 \text{ \AA}$ $(101)_{\text{MgB}_2}$ и $d = 2.11 \text{ \AA}$ $(200)_{\text{MgO}}$ (на рис. 6б обведены темной окружностью), крупные зерна, полагаем, принадлежат фазе MgB_2 , а равномерно распределенные в

объеме керамики включения – MgO . На темнопольном изображении (рис. 6г) в совпадающих рефлексах $d = 1.54 \text{ \AA}$ $(110)_{\text{MgB}_2}$ и $d = 1.49 \text{ \AA}$ $(220)_{\text{MgO}}$ (на рис. 6б обведены светлой окружностью) также светятся и более крупные зерна, принадлежащие фазе MgB_2 , и очень маленькие ~ 10 нм включения фазы MgO .

Тонкая структура другого участка с зернами размером ~ 200 нм, плотно прилегающими друг к другу, приведена на рис. 7а. Некоторые зерна имеют характерную гексагональную форму, также наблюдается муаровый контраст, созданный перекрывающимися кристалликами. На электронограмме (рис. 7б) присутствуют рефлексы, принадлежащие фазам MgB_2 и MgO . На темнопольном изображении (рис. 7в) в рефлексе, лежащем на кольце с $d = 1.76 \text{ \AA}$ $(002)_{\text{MgB}_2}$, принадлежащем исключительно фазе MgB_2 и не совпадающим ни с каким отражением фазы MgO , светятся только крупные зерна. Это подтверждает приведенный выше анализ структуры, представленной на рис. 6. В общем случае, разделить эти фазы по размерам и контрасту методом ТЕМ довольно сложно, что неоднократно отмечается многими авторами, особен-

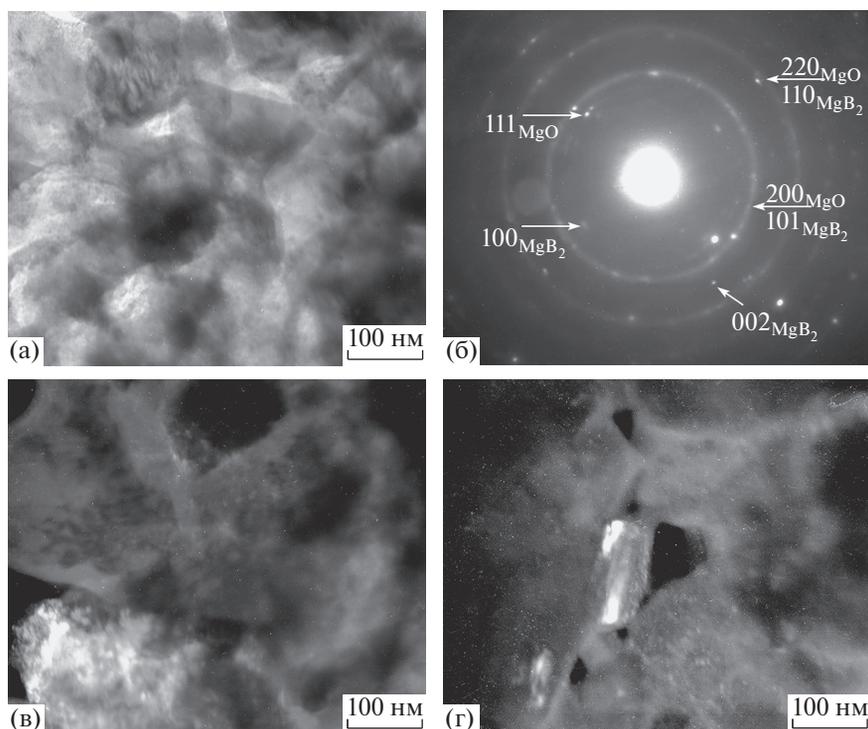


Рис. 7. ТЕМ-изображение структуры керамики MgB_2 после деформации и отжига при $650^\circ C$ в течение 7 ч: светлопольное изображение (а); электронограмма (б); темнопольное изображение в в рефлексах на кольцо $(002)_{MgB_2}$, обозначенном апертурой (в); темнопольное изображение в рефлексе $(111)_{MgO}$ (г).

но если нет явной разницы в размере зерен MgB_2 и MgO , как, например, в пленках $MgB_2/YSZ/Hastelloy$ [17]. Реализованный в настоящей работе режим деформации и отжига позволил получить дисперсную структуру с высокой плотностью равномерно распределенных центров рекристаллизации. Присутствие избыточного магния также способствует процессу рекристаллизации и образованию при отжиге наноразмерных (~ 10 нм) включений оксида магния. Крупные зерна MgO вводятся преимущественно с первичными составляющими синтеза, а реакции окисления происходят с образованием наноразмерных частиц оксида [18, 19]. На темнопольном изображении (рис. 7г) в отдельном точечном рефлексе с $d = 2.43 \text{ \AA}$ $(111)_{MgO}$ светятся мелкодисперсные включения, принадлежащие оксидной фазе, которые, в свою очередь, могут ограничивать рост зерен MgB_2 , оставляя их в наноразмерной области [17].

При относительно низкой температуре отжига, проведенного в настоящей работе, диффузия атомов кислорода затруднена, и некоторое количество кислорода, содержащееся в зернах матричной MgB_2 фазы, при частичном замещении бора в решетке MgB_2 может приводить к образованию включений типа $Mg(B,O)_2$ [20]. Такие включения

равномерно распределены по всему объему фазы MgB_2 и поэтому являются более эффективными центрами пиннинга (особенно учитывая когерентность решеток), чем те, что образуются локально при окислении свободного магния. Из-за очень малого размера (не больше 10 нм) провести микроанализ этих включений невозможно, кроме того они имеют структуру матричной фазы MgB_2 с почти не различающимися параметрами решетки. Нами был отмечен тот факт, что на дифракционных картинах усиление интенсивностей (точечные рефлексы) на кольцах, соответствующих фазе MgB_2 , сдвинуты относительно друг друга в радиальном направлении. Трудно сказать, связано ли это с когерентными матричной фазе выделениями или с наличием MgO , также имеющих хорошее соответствие с решеткой матрицы в некоторых ориентационных направлениях. В выше упомянутой работе [20] показано, что увеличение времени отжига приводит к превращению нестабильной фазы $Mg(B,O)_2$ в более стабильную фазу MgO без изменения размеров выделений, что согласуется с нашей интерпретацией формирующейся при низкотемпературном отжиге структуры.

Напротив, высокая температура отжига способствует и выходу избыточного магния, вслед-

ствие его высокой летучести, и диффузии кислорода из матрицы. При этом зерна MgB_2 становятся, конечно, чище, но теряется благотворное влияние дисперсных включений на критическую плотность тока j_c , а оксидные фазы концентрируются в межзеренном пространстве, создавая изолирующую прослойку. Таким образом, выбор температуры и времени отжига является важным фактором, позволяющим контролировать формирование структуры при получении керамики MgB_2 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обработка массивного соединения MgB_2 , синтезированного с избытком магния, включающая деформацию осадкой при комнатной температуре и отжиг значительной длительности при относительно низкой температуре (650°C , 7 ч), способствует получению структуры, состоящей из мелких зерен MgB_2 , имеющих хороший контакт друг с другом, и частиц несверхпроводящей наноразмерной фазы MgO в теле зерна, способных выступать в качестве центров пиннинга. Сверхстехиометрический магний, добавленный в исходный порошок для синтеза, компенсирует потери Mg во время синтеза, способствует повышению пластичности при деформации, процессу рекристаллизации при отжиге, улучшает связность зерен и межгранулярные контакты. Сочетание деформации и низкотемпературного отжига позволяет предотвратить образование пор, связанных с избыточным магнием, обеспечивает эффективное залечивание дефектов, внесенных деформацией, и не приводит к разделению структуры на рыхлую и плотную фракции, как это происходит при высоких температурах отжига. В результате проведенной обработки, плотность керамики увеличилась в 1.7 раза и достигла 1.9 г/см^3 .

Исследования выполнены на оборудовании центра коллективного пользования “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН.

Работа выполнена в рамках государственного задания по темам “Давление” Г.р. № АААА-А18-118020190104-3 при поддержке проектом УрО РАН № 18-10-2-24.

Авторы выражают благодарность В.П. Пилюгину за проведение деформации образцов и сотрудникам Национального научного центра “Харьковский физико-технический институт” М.А. Тихоновскому и И.Ф. Кисляку за предоставленные исходные образцы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tachikawa K., Yamada Y., Enomoto M., Aodai M., Kumakura H.* Structure and critical current of Ni-sheathed PIT MgB_2 tapes with In metal powder addition // *Physica C*. 2003. V. 392. P. 1030–1034.
2. *Serquis A., Civale L., Hammon D.L., Liao X.Z., Coulter J.Y., Zhu Y.T., Peterson D.E., Mueller F.M.* Role of excess Mg and heat treatments on microstructure and critical current of MgB_2 wires // *J. Appl. Phys.* 2003. V. 94. P. 4024–4031.
3. *Zeng R., Lu L., Li W.X., Wang J.L., Shi D.Q., Horvat J., Dou S.X., Bhatia M., Sumpston M., Collings E.W., Yoo J.M., Tomsic M., Rindfleisch M.* Excess Mg addition MgB_2/Fe wires with enhanced critical current density // *J. Appl. Phys.* 2008. V. 103. P. 083911.
4. *Perner O., Eckert J., Hassler W., Fischer C., Acker J., Gemming T., Fuchs G., Holzzapfel B., Schultz L.* Stoichiometry dependence of superconductivity and microstructure in mechanically alloyed MgB_2 // *J. Appl. Phys.* 2005. V. 97. P. 056105.
5. *Zhang H., Zhao Y., Zhang Y.* The effects of the Mg addition on the superconductivity of MgB_2 // *J. Supercond. Nov. Magn.* 2015. V. 28. P. 2711–2714.
6. *Rajput S., Chaudhary S.* On the Superconductivity and Mg Outdiffusion in Vacuum-Synthesized MgB_2 Samples // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 2010. V. 20. P. 2390–2396.
7. Кузнецова Е.И., Дегтярев М.В., Блинова Ю.В., Сударева С.В., Акшенцев Ю.Н., Пилюгин В.П. Механизм формирования структуры во время высокотемпературного отжига деформированных под давлением массивных образцов MgB_2 // *ФТТ*. 2017. Т. 59. № 9. С. 1673–1679.
8. 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.
9. Дегтярев М.В., Пилюгин В.П., Акшенцев 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. № 8. С. 800–810.
10. *Liu Y.C., Shi Q.Z., Zhao Q., Ma Z.Q.* Kinetics analysis for the sintering of bulk MgB_2 superconductor // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 20017. V. 18. P. 855–861.
11. *Ma Z.Q., Liu Y.C.* Low-temperature synthesis of MgB_2 superconductors // *Int. Mater. Rev.* 2011. V. 56. P. 267–286.
12. Кузнецова Е.И., Сударева С.В., Криницина Т.П., Блинова Ю.В., Романов Е.П., Акшенцев Ю.Н., Дегтярев М.В., Тихоновский М.А., Кисляк И.Ф. Механизм образования и особенности структуры массивных образцов соединения MgB_2 // *ФММ*. 2014. Т. 115. С. 186–197.
13. Кузнецова Е.И., Акшенцев Ю.Н., Есин В.О., Сударева С.В., Блинова Ю.В., Дегтярев М.В., Новожинов В.И., Романов Е.П. Механизмы образования массивной сверхпроводящей фазы MgB_2 при высоких температурах // *ФТТ*. 2015. Т. 57. С. 859–865.

14. *Li G.Z., Sumption M.D., Collings E.W.* Kinetic analysis of MgB_2 layer formation in advanced internal magnesium infiltration (AIMI) processed MgB_2 wires // *Acta Mater.* 2015. V. 96. P. 66–71.
15. *Кузнецова Е.И., Криницина Т.П., Дегтярев М.В., Блинова Ю.В.* Структура диборида магния после холодной деформации и низкотемпературного восстановительного отжига // *ФММ.* 2018. Т. 119. С. 1268–1273.
16. *Кузнецова Е.И., Криницина Т.П., Дегтярев М.В., Блинова Ю.В.* Механизмы холодной деформации под высоким давлением сверхпроводящей керамики MgB_2 // *ФММ.* 2018. Т. 119. С. 850–857.
17. *Hata S., Sotiati H., Kuwano N., Tomokiyo Y., Matsumoto A., Fukutomi M., Kitaguchi H., Komori K., Kumakura H.* Effects of Heat Treatments on Microstructure Formation in $\text{MgB}_2/\text{YSZ}/\text{Hastelloy}$ Film // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 20015. V. 15. P. 3238–3241.
18. *Wenzel T., Nickel K.G., Glaser J., Meyer H.-J., Eyidi D., Eibl O.* Electron probe microanalysis of Mg–B compounds: stoichiometry and heterogeneity of superconductors // *Phys. Stat. Sol. (a)* 2003. V. 198. P. 374–386.
19. *Eyidi D., Eibl O., Wenzel T., Nickel K.G., Schlachter S.I., Goldacker W.* Superconducting properties, microstructure and chemical composition of MgB_2 sheathed materials // *Supercond. Sci. Technol.* 2003. V. 16. P. 778–788.
20. *Liao X.Z., Serquis A., Zhu Y.T., Huang J.Y., Civalo L., Peterson D.E., Mueller F.M., Xu H.F.* $\text{Mg}(\text{B},\text{O})_2$ precipitation in MgB_2 // *J. Appl. Phys.* 2003. V. 93. P. 6208.