

ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ В.М.КАРАЗІНА

Малихін Сергій Володимирович

УДК 539.26:548.73:669.017.3: 621.

МЕХАНІЗМИ ФОРМУВАННЯ ТА ПРОЦЕСИ ЕВОЛЮЦІЇ
СТРУКТУРИ, НАПРУЖЕНОГО СТАНУ І ВЛАСТИВОСТЕЙ
КВАЗІ- ТА НАНОКРИСТАЛІЧНИХ ПЛІВОК МЕТАЛІВ
ПІД ВПЛИВОМ ЗОВНІШНІХ ЧИННИКІВ

01.04.07-фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня

доктора фізико-математичних наук

Харків-2008 р.

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Національному технічному університеті "Харківський політехнічний інститут" Міністерства освіти і науки України, м. Харків

Науковий консультант: доктор фізико-математичних наук, професор
Пугачов Анатолій Тарасович,
Національний технічний університет
"Харківський політехнічний інститут",
завідувач кафедри фізики металів та напівпровідників

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор,
академік НАН України
Фірстов Сергій Олексійович,
Інститут проблем матеріалознавства

імені І.М. Францевича НАН України,
заступник директора інституту

доктор фізико-математичних наук, професор

Сіренко Анатолій Федотович,

Харківський національний університет імені

В.Н. Каразіна, МОН України,

провідний науковий співробітник

науково-дослідної частини

доктор фізико-математичних наук, професор

Стасюк Зиновій Васильович,

Львівський національний університет

імені Івана Франка,

завідувач кафедри фізичної та

біомедичної електроніки

Захист відбудеться "25" червня 2008 р. о 14 годині на

засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.051.03 Харківського національного університету імені В.Н.Каразіна (61077, м. Харків, пл. Свободи, 4, ауд. ім. К. Д. Синельникова).

З дисертацією можна ознайомитись у центральній науковій бібліотеці

Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна за адресою 61077,

м. Харків, пл. Свободи, 4.

Автореферат розіслано "23" травня 2008 р.

Вчений секретар

спеціалізованої вченої ради

В.П. Пойда

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Потреба у нових матеріалах із унікальним поєднанням фізичних властивостей безперервно зростає. Кінець XX сторіччя ознаменований появою таких нових матеріалів, як високотемпературні надпровідники, фуллерени і квазікристали. У цей же час були розроблені нові методи випаровування і осадження матеріалів, а також відбувалось широке упровадження різноманітних плівкових конденсатів і плівкових систем у промисловість, здійснювались все більша мініатюризація в мікроелектроніці та перехід до нанорозмірного діапазону структурних елементів. Нові відкриття і розробки стимулюють подальший розвиток наукових і технічних напрямів. Відкриваються нові можливості отримання сукупності важливих фізичних властивостей. Все ширше використовуються методи синтезу матеріалів в екстремальних умовах. Це може бути, наприклад, загартування з великою швидкістю з рідкого стану, конденсація пари на холодну підкладку, інтенсивна та багаторазова пластична деформація, опромінювання високоенергетичними іонами або щільними квантовими потоками та інше. Особливий інтерес становить вивчення структури таких матеріалів і механізмів її формування, оскільки цей процес здійснюється при істотному відхиленні від умов термодинамічної рівноваги. У ході синтезу система, якою є зразок, є відкритою а priori. В ній можливим є одночасне існування декількох напрямів розвитку фазового складу, структури і субструктури, формування полів внутрішніх напружень. Як результат такого синтезу, як правило, отримують незвичайну, наприклад нанокристалічну, квазікристалічну або аморфну структуру, особливий набір або розподіл структурних дефектів і залишкових полів внутрішніх напружень. Такий структурний стан визначають як метастабільний. В якості технологічних параметрів, різка зміна яких при екстремальному синтезі приводить до метастабільності, виступають класичні переохолодження, пересичення і зовнішній тиск. Стабілізація стану метастабільності, який термодинамічно визначається надлишком вільної енергії, можлива також завдяки наявності внутрішніх мікродеформацій і залишкових макронапружень, що виникають через неоднорідність дії за об'ємом вказаних параметрів. Вважається, що у відкритій системі під час синтезу матеріалів зовнішні і внутрішні параметри можуть змінюватися. Спрямованість процесу визначається максимально можливим у даних умовах зниженням вільної енергії, тому можливі переходи між окремими гілками. На цей час це прийнято називати самоорганізацією системи. Внаслідок цього спостерігають неоднорідність структури і властивостей. Розрізняють такі форми неоднорідності: за товщиною (об'ємом) зразка; за характером розподілу структурних дефектів; за розміром зерен і блоків когерентності; за мікро- і макронапруженням; за структурним типом, у тому числі така аномальність симетрії, як квазікристалічність. Слід підкреслити, що частіше за все дослідники обмежуються констатацією лише окремих фактів, не завжди пов'язуючи їх між собою та без встановлення загальних механізмів формування і еволюції структурного і напруженого стану. Вивчення закономірностей

формування метастабільних структур, природи внутрішніх і залишкових напружень, механізмів зміни структурного і напруженого стану в результаті дії зовнішніх чинників є актуальним.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами та темами. Робота виконувалась на кафедрі фізики металів та напівпровідників відповідно до планових завдань науково-дослідного відділу Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут" та в рамках міжнародних проектів:

1. "Теоретична та експериментальна розробка і комплексне вивчення нових довговічних функціональних плівкових матеріалів з унікальними фізичними властивостями для використання в якості відповідальних елементів приладів і пристроїв новітньої техніки" (затверджена наказом Міністерства освіти України №78 від 21.03.91, № держреєстрації 0193V027850, 1991-1992 рр.);

2. "Розробка принципів підвищення зносостійкості лезового інструменту із твердих та надтвердих матеріалів у результаті опромінення металевими та газовими іонами" (наказ Міністерства освіти України № 78 від 21.01.1995, номер держреєстрації 0195V005684, 1995 - 1996 рр.);

3. "Розробка фундаментальних проблем фізики тонких плівок і створення стабільних в екстремальних умовах нових матеріалів" (наказ Міністерства освіти України № 37 від 13.02.97, номер держреєстрації 0197U001910, 1997 - 1999 рр.);

4. "Розробка наукових основ формування структури та напруженого стану багато функціональних покриттів із твердих та надтвердих матеріалів, що одержуються із іонно-плазмових потоків" (наказ Міністерства освіти України № 737-II від 09.07.1996, , номер держреєстрації 0197V001939, 1996 - 2001 рр.);

5. "Структура і властивості тонкоплівкових конденсованих систем з екстремальними параметрами" та "Розробка наукових основ формування структури та напруженого стану багато функціональних покриттів із твердих та надтвердих матеріалів, що одержуються із іонно-плазмових потоків" (наказ Міністерства освіти та науки України № 6 – II від 4.01.2000, номер держреєстрації 0100U001681, 2000 - 2002 рр.);

6. "Дослідження структури та властивостей іонно-плазмових покриттів керамік і рідкісних металів" (наказ Міністерства освіти та науки України № 6 – II від 4.01.2000, номер держреєстрації 0100V002696, та номер держреєстрації 0106V001513, 2001 - 2003 рр.);

7. "Розробка фізико-матеріалознавчих основ формування, самоорганізації і стабільності конденсованих та композитних систем в екстремальних умовах" (наказ Міністерства освіти та науки України № 6 – II від 4.01.2006, номер держреєстрації 0106M001513, 2006 р.);

8. Swiss National Science Foundation in ranges of Joint Research Project Nr. 7UKPJ062171

Мета і задачі дослідження. Мета дисертаційної роботи полягає у вирішенні проблеми щодо встановлення загальних закономірностей формування та механізмів еволюції під дією зовнішніх чинників фазового складу, структури, напруженого стану та властивостей нано- та квазікристалічних плівок низки металів, що отримані в екстремальних умовах за значного відхилення від рівноваги.

Для досягнення поставленої мети необхідно було розв'язати такі задачі:

1. Дослідити залежність фазового складу стрічок, що отримують швидкісним загартуванням на одному диску із розплав металевих сплавів на основі металів IVa групи, від параметрів синтезу, та визначити режими приготування однофазних квазікристалів.

2. Розробити нові та вдосконалити відомі методики рентгенографічного дослідження напруженого стану та визначення періодів кристалічної ґратки з урахуванням діючих напружень, які підходили б до різного типу структури та досконалості текстури плівкових та стрічкових зразків.

3. Впровадити класичні методи рентгенівської дифрактометрії в дослідження структурного та напруженого стану, дефектності структури та фізичних властивостей ікосаедричних Ti-Zr-Ni та Ti-Hf-Ni квазікристалів.

4. Дослідити закономірності формування в умовах сильної метастабільності фазового складу, структури, субструктури, а також залишкових макро- та мікронапружень у плівкових та у стрічкових зразках металів та сплавів.

5. Вивчити вплив фазового складу, структури, субструктури, а також залишкових макро- та мікронапружень на теплофізичні і фізико-механічні властивості, масо- та електроперенос в Ti-Zr-Ni квазікристалах.

6. Дослідити стимулюючу фізико-хімічну дію опромінення іонами He⁺, N⁺, H⁺ та електронами, квантами рентгенівськими та вакуумного ультрафіолетового (ВУФ), насичення воднем на структурний та напружений стан нанокристалічних та квазікристалічних об'єктів.

7. Встановити взаємозв'язок між змінами окремих параметрів структурного стану та внутрішніми напруженнями при формуванні структури, а також роль напружень в її еволюції при зовнішньому впливі на зразки.

Об'єкт дослідження ефекти і фізичні явища, що обумовлюють загальні закономірності формування фазового складу, структури, напруженого стану тонких наноструктурованих плівок металів Ti, Hf, W, Ni, Al, сплавів Ti-Al, сполук W₃O, WC, TiN, Cr₂N, TaSi₂ та швидко загартованих для синтезу квазікристалічних та споріднених фаз Zr-Al, Zr-V, Ti-Zr-Ni, Ti-Hf-Ni стрічок, а також механізми еволюції струк-

турного та напруженого стану зразків під впливом температури, тиску, насичення воднем, киснем, азотом та опромінення іонами та квантами ВУФ та рентгенівського випромінювання.

Предмет дослідження закономірності формування структурного та напруженого стану конденсованих матеріалів в умовах далеких від рівноваги, а також особливості їхньої структури та фізичних властивостей у вихідному стані і після зовнішнього впливу.

Методи дослідження – Дослідження проведені на зразках, якими були субмікронні тонкі плівки, виготовлені сучасними методами вакуумного осадження, поверхневі шари мікронних стрічок і масивних зразків металів, сплавів і сполук. Елементний склад визначався методами рентгенівської флуоресцентної спектроскопії (СПРУТ, АТ "УКРРЕНТГЕН", VRA-30), електронно-мікрозондовим аналізом, Оже-спектроскопії (LAS-2000) та мас-спектроскопії вторинних іонів (TOF-SIMS, модель TRIF2, Physical Electronics, USA). Вивчення структурного стану проводили на модернізованому дифрактометрі типу ДРОН з накопиченням інтенсивності розсіяння та обробкою дифракційної картини на персональному комп'ютері з використанням сучасних методик рентгеноструктурного аналізу: рентгенівська дифрактометрія, ковзна геометрія, рефлектометрія, малокутове розсіяння, тензометрія. Також використовували трансмісійну електронну мікроскопію та растрову електронну мікроскопію (PEMMA-100a). Дослідження фізичних властивостей проводили з використанням комплексу сучасних методів вимірювання механічних (Nano Indenter-II, MTS Systems Corporation, Oak Ridge, TN, USA), електричних та теплофізичних характеристик.

Наукова новизна отриманих результатів:

1. З використанням комплексу методів дослідження встановлено, що тонкі плівки і стрічки, які були сформовані в умовах значного відхилення від умов термодинамічної рівноваги, мають в поперечному перерізі градієнтний розподіл параметрів структури, субструктури, напруженого стану, текстури і властивостей. Зміна параметрів, що характеризують структуру, кваліфікується як субструктурне старіння. Вона протікає неоднорідно та таким чином, що зміна одних параметрів обов'язково пов'язана з зміною інших. Це свідчить про самоорганізацію структурного та напруженого стану безпосередньо під час виготовлення зразків.

2. Для стрічок системи Ti-Zr-Ni, які виготовлені способом швидкісного загартування на одному диску, відпрацьовані режими отримання зразків однофазних або із значним переважанням ікосаедричної квазікристалічної фази та досліджені межі стабільності *i*-фази. Надані рекомендації для синтезу квазікристалів у системі Ti-Hf-Ni.

3. У Ti-Zr-Ni квазікристалічних стрічках вперше методом дифракції рентгенівських променів досліджені залишкові напруження, а також визначені середній розмір областей когерентного розсіювання та середні мікродеформації. Встановлено, що залишкові напруження мають термоконденсацій-

ну природу, а причиною їх виникнення при синтезі є неоднорідні об'ємні зміни, які викликані наявністю градієнта температурного поля по перерізу зразків.

4. Вперше методом рентгенівської дифракції при температурах від 80 К до 300 К за положенням та інтенсивністю дифракційних відбиттів від різних кристалографічних площин визначені лінійний коефіцієнт теплового розширення, середньоквадратичне відхилення атомів і характеристична температура Дебая ікосаедричної квазікристалічної фази $Ti_{41,5}Zr_{41,5}Ni_{17}$, та встановлено що ці теплофізичні характеристики є ізотропними величинами.

5. Вперше методом наноіндентування полікристалічних стрічок Ti-Zr-Ni ікосаедричних квазікристалів визначені нанотвердість і модуль нормальної пружності Юнга ікосаедричної фази та встановлено, що вони є величинами ізотропними.

6. Знайшло подальший розвиток з'ясування суті східчастої пружно-пластичної деформації квазікристалів при наноіндентуванні зразків Ti-Zr-Ni системи при $T=298$ К та $P=1$ атм та оцінена енергія активації їх пластичної деформації. Розроблена модель механізму деформації квазікристалів, яка пояснює чергування ділянок повільної пружної деформації і ділянок дуже швидкої пластичної деформації.

7. Знайшло подальший розвиток з'ясування суті механізмів стимульованих хімічних реакцій і реакцій зміни напруженого стану, субструктури і властивостей як в межах шару поглинання, так і за його границями при опромінюванні кристалічних плівок і квазікристалічних стрічок іонами низьких і середніх енергій, квантами рентгенівського і ВУФ випромінювання. Визначено, що при спільності механізмів радіаційно-стимульованих процесів в кристалах і квазікристалах в останніх через специфіку структури при однакових дозах і енергіях масштаб змін менше.

8. Вперше встановлено, що при насиченні малими (до 0,1Н/М) концентраціями водню Ti-Zr-Ni квазікристалів відбувається зменшення залишкових напружень в ікосаедричній фазі та покращення досконалості її структури, що приводить до підвищення фазової стабільності по відношенню до споріднених кристалічних фаз та зменшує модуль Юнга на 15 %.

9. Встановлено, що направленість та кінетика формування кінцевого структурного стану при синтезі матеріалів і при радіаційному впливі залежить від співвідношення знаків та величини залишкових макронапружень і внутрішніх напружень від структурних дефектів.

Практичне значення отриманих результатів. Отримані результати доповнюють і розширюють існуючі уявлення про механізми формування структури іонно-плазмових конденсатів. Це стосується аналізу початкових стадій росту і ролі залишкових напружень та дефектів кристалічної структури у формуванні структури. Отримані результати сприяють розвитку теоретичних уявлень про формування

конденсатів з іонно-атомних потоків. Вони можуть бути використані для оптимізації технології отримання плівок із заданими властивостями. Визначені параметри синтезу та стабільність однофазних квазікристалічних стрічок. Вивчені окремі фізичні властивості Ti-Zr-Ni квазікристалів. Результати дослідження радіаційної стабільності матеріалів можуть бути використані в радіаційному матеріалознавстві. Розвинені методи отримання плівкових та квазікристалічних зразків дають можливість використовувати їх у атомному машинобудуванні та в космічному матеріалознавстві.

У роботі запропоновані та апробовані нові експериментальні методики для вивчення напруженого та структурного стану: за участю автора дисертації розроблено методику рентгенівського тензометричного визначення головних складових залишкових напружень і періодів кристалічної решітки монокристалічних та сильно текстурованих зразків матеріалів із ґратками низької симетрії;

обґрунтовано впровадження методики рентгенографічного дослідження залишкових напружень у квазікристалічних об'єктах; рентгенографічний метод дослідження середнього розміру областей когерентного розсіювання та середніх мікрODEформацій в квазікристалічних зразках; рентгенографічний метод дослідження теплофізичних характеристик квазікристалів. Низка методичних розробок стосовно вивчення структури, субструктури та напруженого стану плівкових та стрічкових зразків викладена в навчальних посібниках із грифами МОН України та Російської Федерації, які рекомендовані для використання у навчальному процесі при підготовці фахівців у галузі фізики твердого тіла [1-3].

Особистий внесок здобувача. В опублікованих працях [1-44] автор Малихін С.В. безпосередньо брав участь у формуванні напрямків досліджень, у постановці задач та проведенні експериментів. Автором виконана обробка більшості отриманих результатів, здійснений їх аналіз, виконані інтерпретація й узагальнення, сформульовані усі висновки, а також підготовлено до опублікування більшість наукових праць. У дисертацію з опублікованих у співавторстві праць включені тільки результати структурних та фізичних досліджень, що отримані безпосередньо дисертантом. У співпраці з співробітниками інших установ автор брав участь у дослідженні електричних [15,17,25] та механічних властивостей [18, 24], дифузії водню [16] та вдосконаленні параметрів синтезу квазікристалів [29,33], в дослідженні радіаційних ефектів [4-11,22,23,26,27,41-44]. Конкретний внесок автора в ці праці полягає в узагальненні та поясненні результатів, підготовці матеріалів до опублікування.

Апробація роботи дисертації. Основні результати дисертаційної роботи були представлені та доповідались на таких наукових конференціях і семінарах:

II Міжреспубліканському семінарі "Сучасні методи й апаратура рентгенівських дифрактометричних досліджень матеріалів в особливих умовах", Київ, 1991 р.; Second International Conference "New Leading-edge technologies in machinebuilding", с. Рибаче, Крим, 1992 р.; International Conference "Modification of Properties of Surface Layers of non-Semicon ducting Materials Using Particle Beams",

Sumy, 1993; Міжнародному семінарі "Радіаційна стійкість матеріалів в умовах космічного простору", Обнінськ, Росія, 1993; Міжнародній науковій конференції "Фізика тонких плівок. Формування, структура і фізичні властивості", Харків, 1999 р.; 12, 14 та 15 Міжнародному симпозиумі "Тонкі плівки в електроніці", Харків, 2001, 2002 та 2003 рр.; 8-го та 9-ому Міжнародному симпозиумі "Надчисті металеви і напівпровідникові матеріали", Харків, 2002 та 2003 рр.; 3, 4 та 5-й Міжнародних конференціях "Устаткування та технології термічної обробки металів і сплавів" Харків, 2002, 2003 та 2004 рр.; 3-rd Solid State Surfaces and Interfaces, Smolenice Castle, Slovak Republic, 2002; The First South-East European Symposium on "Interdisciplinary Approaches in Fractal Analysis", Bucharest, Romania, 2003; International symposium on physics of materials, Prague, Czech Republic, 2003; VII International Conference "Hydrogen Materials Science&Chemistry of Carbon Nanomaterials", Феодосія, Крим, 2003 р.; V та VI Міжнародних конференціях "Нелінійні процеси та проблеми самоорганізації в сучасному матеріалознавстві", Вороніж, 2004 та 2007 рр.; X Ювілейної Міжнародної конференції "Фізика і технологія тонких плівок", Івано-Франківськ, 2005 р.; Міжнародній конференції "Сучасне матеріалознавство: досягнення і проблеми", Київ, 2005 р.; International conference "Crystal materials'2005", Kharkov, 2005; 7-ої Міжнародної конференції "Фізичні явища у твердих тілах", Харків, 2005 р.; "23rd European crystallographic meeting", Leuven, Belgium, 2006 р.; Міжнародній конференції "Фізика конденсованого стану речовини при низьких температурах", Харків, 2006 р.; XVII Міжнародній конференції по фізиці радіаційних явищ і радіаційного матеріалознавства", Алушта, Крим, 2006 р.; 45 Міжнародній конференції "Актуальні проблеми міцності", Белгород, Росія, 2006 р.; III Всеросійській конференції "Фізико-хімічні процеси в конденсованому стані та на міжфазних межах", Вороніж, Росія, 2006 р.

Публікації. За темою та матеріалами дисертації опубліковано 68 праць. З них 31 стаття у спеціалізованих наукових журналах, 34 тез доповідей на конференціях, 3 навчальних посібники.

Структура дисертації. Дисертація складається зі вступу, 7 розділів, висновків, списку використаних джерел (405 джерел). Вона містить 324 сторінки, 9 таблиць і 116 рисунків.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

Вступ містить обґрунтування актуальності обраної теми дослідження та необхідності його проведення. У ньому сформульована проблема та визначена мета і задачі роботи, вказані об'єкт та предмет дослідження, методи синтезу та дослідження зразків. Визначено зв'язок роботи з науковими планами та програмами, наукова новизна та практичне значення отриманих результатів.

У першому розділі "Структура та властивості матеріалів, отриманих в екстремальних умовах. Літературний огляд" наведено огляд публікацій, з яких слідує що, якщо в багатокомпонентних системах цілеспрямовано змінювати склад, режими синтезу та обробки, то можна формувати різний дальній та ближній топологічний (координатний) і композиційний (хімічний) порядок в розташуванні атомів та отримувати різні стани речовини: кристал, квазікристал або скло (аморфний стан), а від цього широкий спектр фізичних властивостей. Було продемонстровано якою специфічною можуть бути структура та властивості матеріалів, що синтезуються в екстремальних умовах, або піддаються сильному зовнішньому впливу, що виводить цю систему, якою є зразок, з рівноваги. Окремим питанням стоїть формування залишкових внутрішніх напружень в матеріалах, їх вплив на дифузію, протікання фазових перетворень, фізичні властивості, а також методи їх дослідження. Тому основним напрямком даної роботи було вивчення закономірностей формування структури, субструктури, фазового складу та напруженого стану тонких плівок і стрічок, пліткових систем і поверхневих шарів, а також механізмів зміни структурного та напруженого стану зразків під дією чинників зовнішнього середовища.

У другому розділі "Об'єкти та методи дослідження" описані об'єкти дослідження, методики їх отримання, види та режими зовнішнього впливу, а також методи дослідження. Об'єктами дослідження були зразки металів, металевих сплавів та структур на їх основі, що розділяються на три групи. До першої входять тонкі плівки Al, Ti, Ni, Hf, W та сплавів Ti-Al, Ti-N, Ti-Cr-N, Cr-N, W-C, які виготовляли методом вакуумного осадження із пари. Наважки-мішені обирали високої та надвисокої (99,9 та 99,99) чистоти. У якості підкладок використовували сколи монокристалів Si, лейкосапфіру α -Al₂O₃, синтетичної слюди фторфлогопіт K₂Mg₃[Si₃AlO₁₀]F₂, SrTiO₃, а також поліровані поверхні полікристалічних сталі, міді, ситалу та скла. Плівки були виготовлені за допомогою принципово різних методів. Одна частина плівок була осаджена в умовах близьких до рівноважних при електронно-променевому випаровуванні у надвисокому вакуумі зі швидкістю ω від 0,1 до 2 нм·с⁻¹ на підігрітих підкладках та остаточному тиску $P \sim 10^{-5} \dots 10^{-7}$ Па. Друга частина плівок була отримана при $P \sim 10^{-1} \dots 10^{-3}$ Па та суттєво більш високій швидкості осадження методами іонно-плазмового розпилення за допомогою оригінальних вакуумних установок та "Булат-5", "Sputron-II" (Balzers). У якості розпиляючого газу використовували аргон або ксенон. До другої групи зразків віднесені стрічки товщиною від 10 до 100 мкм систем Ti-Zr-Ni, Ti-Hf-Ni, Zr-Al та Zr-V, які виготовляли на установці "Стрічка-1" (ННЦ "ХФТІ") методом швидкого загартування із розплаву, до якого компоненти брали чистотою не гірше 99,95 %. Плавлення шихти проходило в атмосфері очищеного аргону під тиском 10⁻⁵ Па. Затвердіння заготовок масою 10-20 г після ретельного перемішування проводили в мідному охолоджуваному водою кристалізаторі. Після повторного їх плавлення розплав видавлювався на поверхню мідного диску, що охолоджувався проточною водою і обертався з лінійною швидкістю на поверхні V від 10 до 30 м·с⁻¹. Третю групу об'єктів становили поверхневі шари масивних зразків у квазікристалічному та нанокристалічному

стані. Нанокристалічні структури міді у масивному стані формували методом рівноканального пресування заготовок.

Як фактори зовнішнього впливу використовували вакуумний відпал, насичення воднем – електрохімічне або з газової фази, насичення атомарним воднем та киснем під дією резонансного опромінення вакуумним ультрафіолетом, опромінення іонами H^+ , N^+ , He^+ , електронами, квантами вакуумного ультрафіолету та рентгенівськими квантами.

Дослідження виконували методами рентгеноструктурного аналізу (рентгенівська дифрактометрія, ковзна геометрія, рефлектометрія, малокутове розсіяння, тензометрія), а також використовували трансмісійну електронну та растрову електронну мікроскопію. Елементний склад вивчали методами рентгенівської флуоресцентної спектроскопії, електронного мікрозондового аналізу, Оже-спектроскопії та мас-спектроскопії вторинних іонів. Дослідження фізичних властивостей проводили за допомогою комплексу сучасних методів вимірювання механічних, електричних та теплофізичних характеристик.

Третій розділ "Особливості структурного та напруженого стану субмікrokристалічних та нанокристалічних зразків" присвячено аналізу особливостей формування структури, субструктури та залишкових напружень тонких плівок нано- та мікророзмірної товщини, а також масивних зразків нанокристалів. Для розділення ефектів зміни розміру кристалічної ґратки через легування або наявність дефектів структури, а також внаслідок дії залишкових напружень була розроблена оригінальна методика рентгенівських тензометричних досліджень. Вона передбачає аналіз поверхні еліпсоїда деформації у різних (≥ 6) напрямках за допомогою спеціальної комп'ютерної програми. У результаті для будь якого типу решітки роздільно визначаються компоненти головних нормальних напружень σ_1 , σ_2 , σ_3 , а також значення параметрів кристалічної решітки a_0 , b_0 , c_0 в ізотропному (що не деформується) перетині.

Експериментальна перевірка методики була апробована на епітаксійних плівках гексагонального α -Ті, структура яких раніше вивчалась у кандидатській дисертації. Були відібрані плівки різні за чистотою, а також плівки, структура яких була змінена легуванням алюмінієм, або внаслідок імплантації N^+ та He^+ . Завдяки впровадженню нової методики отримані нові дані. Встановлено, що діючі залишкові напруження розтягу величиною 90...120 МПа є симетричними, а параметри кристалічної решітки $a_0 = 0,29500$ нм та $c_0 = 0,46831$ нм співпадають з табличними в зразках, що отримані у надвисокому вакуумі. При підвищенні тиску залишкових газів параметр a_0 залишається незмінним, а параметр c_0 збільшується до 0,46897 нм. Залежність останнього від тиску залишкової атмосфери є логарифмічною, що свідчить про дифузійне насичення об'єму плівок киснем у концентрації до 1 ат. %. Характер зміни параметрів a_0 і c_0 при формуванні твердого розчину заміщення Al в α -Ті теж цілком узгоджується з літературними даними. Після імплантації іонів в плівках відзначається складний характер

еволюції початкової структури, субструктури плівок далеко за шаром проективного пробігу іонів. В об'ємі зразків конкурентно протікають два процеси – процес відпалу початкових дефектів і процес накопичення вторинних дефектів. Використання нової методики рентгенівської тензометрії дозволило уточнити деталі цього "ефекту далекодії". Він проявляється у насиченні об'єму зразків вакансіями, формуванні дислокаційних петель віднімання в базисних площинах і збільшенні залишкових напружень на 50...70 % за шаром проективного пробігу іонів. Підсумовуючи результати можна констатувати, що перевірка розробленої методики виявилась вдалою, а її впровадження підвищує достовірність результатів досліджень.

При переході до іонно-плазмових методів осадження змінюються вакуумні умови, склад і енергетичний спектр атомно-іонних потоків, що конденсуються. Зміна вакуумних умов в першу чергу впливає на фазовий склад. Встановлено, що для забезпечення бажаного фазового складу потрібно якісне очищення мішені, залишкової атмосфери та робочого газу. Особливо це стосувалось плівок Ti, Hf та W. Присутність в потоках, що осаджуються, іонної компоненти з низькою енергією істотним чином змінює структурний стан, знак і величину внутрішніх напружень, фізичні властивості покриттів. Структурі іонно-плазмових плівок характерна наявність однієї або двох фракцій: текстурованої та нетекстурованої, в залежності від товщини, складу і режиму осадження. Текстура, як правило, є текстурою аксіального типу. Найчастіше реалізується випадок, коли найбільш щільно упаковані кристалічні площини розташовуються переважно перпендикулярно, або під кутом до поверхні плівок. Це спостерігалось для плівок α -Ti, α -WC, β -WC, TiN, Cr₂N, W₃O та TaS₂. Виняток становлять плівки W, α -Hf, що осаджували в дуже "чистих" умовах або з великою швидкістю. Відзначена особливість текстури залежить також від величини потенціалу зміщення $U_{\text{зміщ.}}$ прикладеного до підкладки.

Так при дослідженні вакуумно-дугових плівок α -Ti встановлено, що перехід від "плаваючого потенціалу" 27 В до більш високих значень $U_{\text{зміщ.}}$ призведе до зміни текстури "зародження" з віссю [110] на текстуру "росту" з віссю [100] (рис.1). Кількість текстурованої фракції досягає ~85...90 об.%, а полюсна густина відбиття (100) зростає до $P_{(100)} \sim 0,8$. Зростає також досконалість текстури – зменшується до 6 град ширина кривої гойдання - $\Delta\omega$. У плівках формуються макронапруження стиснення. Їх рівень, а також рівень мікродеформації і мікротвердість із збільшенням $U_{\text{зміщ.}}$ змінюються симбатно і немонотонно. Це свідчить про визначальну роль іонної компоненти потоків, що осаджуються. При рентгентензометричних дослідженнях відзначена характерна нелінійність $\sin^2 \psi$ - графіків (рис.2). Вона обумовлена тим, що в нетекстурованій фракції по товщині конденсатів α -Ti макронапруження, а також значення параметрів кристалічних решіток не є постійними. У поверхневих шарах параметри кристалічної ґратки близькі до табличних, а в глибині є суттєво більшими. У шарах біля підкладки напруження не є значними, а до середини зразків вони підвищуються в середньому до -600 МПа. Зазначимо той факт, що розраховані термічні напруження (обумовлені різницею в коефіцієнтах теплового розширення) не перевищують -300 МПа.

Рис.1. Вплив потенціалу зміщення $U_{\text{зміщ.}}$ на рівень залишкових макронапружень σ в не текстурованій фракції, рівень мікродеформацій ε , півширину кривої гойдання $\Delta\omega$ та полюсну густину P відбиттів 1–(110) та 2–(100).

Рис.2 Експериментальні $\alpha\text{-sin}^2\psi$ –графіки, що побудовані за наслідками зйомки відбиття (300) поза текстурними шапками для двох зразків із:

1 – $U_{\text{зміщ.}}=27$ В ;

2 – $U_{\text{зміщ.}}=50$ В .

На підставі вищесказаного можна зробити висновок про те, що виміряні напруження є "структурними" за своєю природою. Вони обумовлені низько енергетичним бомбардуванням конденсату. Напруження в текстурованій фракції, що досліджували за розробленою методикою, виявились вищими, ніж в нетекстурованій фракції на 40...60 %, та несиметричними в площині плівки. Уздовж кристалографічної вісі [001] діють напруження стиснення величиною ~ -1000 МПа, а уздовж осі [100] – напруження розтягування величиною ~ 100 МПа. Із збільшенням кількості текстурованої фракції та підвищенням досконалості текстури спостерігається зниження рівня макронапружень та величини параметрів структури.

Розроблена методика тензометрії ще раз успішно втілена при дослідженні магнетроноосаджених плівок $\alpha\text{-Hf}$. При тиску $(1...5)\cdot 10^{-1}$ Па, швидкості осадження $0,1...0,4$ $\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$ та температурі підкладок 300...800 К вони були однофазними та текстурованими. Реалізується аксіальна текстура з

віссю [001] по нормалі до поверхні та шириною текстурної шапки ≤ 15 град. У плівках виявлені симетричні $\sigma_1 = \sigma_2$ залишкові макронапруження стиснення величиною -200 МПа (на Si) та -900 МПа (на сіталі), що перевищують напруження "термічні" за природою. Параметри кристалічної ґратки a_0 та c_0 з урахуванням напружень виявляються підвищеними порівняно з табличними даними. Аналіз зміни ширини та інтенсивності відбиттів свідчить, що згідно з теорією М.Я.Кривоглаза це обумовлено накопиченням в об'ємі плівок дислокаційних петель проникнення.

Характер залежності від умов осадження фазового складу, структурного і напруженого стану, текстури в плівках вольфраму, його карбідів і оксидів виявляється аналогічним до плівок титану та гафнію. Структура покриттів могла не мати переважної орієнтації зерен, могла бути текстурованою або містити обидві фракції. Як і раніше текстура відноситься до аксіального типу. Паралельно поверхні розташовуються переважно площини (110) в α -W (стр.тип A2), (100) в W_3O (куб., стр.тип A15), (100) в WC (прост. гекс.) та (110) в WC (куб., стр.тип B1). Досконалість текстури виявляється тим вищою, чим нижче тиск і вища швидкість осадження, а саме більше густина енергетичного потоку, що приноситься падаючими атомами до поверхні, що росте. Напруження, які виникають в цих плівках, є також напруженнями стиснення. Найбільші напруження (до -9 ГПа) зафіксовані в плівках β -WC. У залежності від типу кристалічної структури матеріалу та вісі текстури напруження виявляються симетричними або несиметричними в площині плівки. З товщиною покриттів підвищується досконалість текстури та зростають залишкові напруження.

Закономірності початкових стадій формування структури магнетронних вольфрамових плівок, структура надтонких шарів і перехідних зон на границях досліджені рентгенографічно за допомогою багат шарових періодичних структур (БПС) системи W-Si. Встановлено, що структура вольфрамових шарів із ефективною товщиною $t > 10$ нм в багат шарових композиціях ідентична структурі одношарових мікронних плівок, що отримані при аналогічних параметрах розпилення. Основною фазою в композиції є α -W, а зміст оксиду W_3O не перевершує 5 %. Вольфрамова фаза має дві фракції: текстуровану (з переважною орієнтацією кристалітів площинами (110) паралельно поверхні плівки) і нетекстуровану. Ширина кривої гойдання досягає 19° , в той час, як в одношарових плівках вона не перевершувала 10° . У шарах вольфраму реєструються залишкові напруження стиснення $\sigma \approx (-2,7)$ ГПа. Із зменшенням періоду МПС ($d_{БПС}$) і, відповідно, товщини шару, що містить вольфрам, до < 10 нм в плівках стабілізуються метастабільні аморфні фази. При $d_{БПС}$ більше 6 нм металеві прошарки містять вольфрам і рентгеноаморфний оксид, в інтервалі періодів до 2,5 нм – аморфні W_3O і WSi_2 , а коли $d_{БПС}$ стає $\leq 2,5$ нм і товщина $t \leq 0,5$ нм утворюється тільки аморфний дисиліцид.

Зростання залишкових напружень при підвищенні досконалості текстури характерне і для товстих плівок TiN та Cr_2N . При збільшенні товщини від 1 до 10 мкм ширина полюсної текстурної шапки зменшується від 20 до 12 град та спостерігається закономірне відхилення від лінійності $\sin^2 \psi$ -графіків, що помітно перевищує похибку вимірювання. Відхилення тим істотніше, чим досконаліша

текстура покриттів та більше товщина. Рис. 3 ілюструє характер зміни $a\text{-sin}^2\psi$ - графіків на прикладі плівок TiN.

Рис. 3. Експериментальні $a\text{-sin}^2\psi$ - графіки для плівок TiN, отриманих вакуумно-дуговим розпиленням мішені, при товщині покриття 1,9 мкм (1); $\approx 3,2$ мкм (2); ≥ 5 мкм (3).

Із збільшенням товщини спостерігається спочатку зниження параметрів кристалічних решіток, причому суттєво нижче, ніж їх значення для стехіометричного складу сполуки, похибка вимірювання та сумарна кривизна графіків. Згідно з оцінками при малій товщині плівок максимальне зниження періоду решітки обумовлено накопиченням вакансій в підрешітці азоту та відповідає складу $\text{TiN}_{0.92}$. Із збільшенням товщини конденсату > 4 мкм період a_0 збільшується настільки, що переважає дані стехіометричного складу, що означає накопичення міжвузлових атомів. Також спостерігаються характерні зміни ширини та інтенсивності рентгенівських максимумів, згідно з якими густина дислокацій, зібраних у стінки, зростає з товщиною, наприклад в TiN від $9 \cdot 10^{10}$ до $25 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$, а густина хаотично розподілених дислокацій зменшується від $2,8 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ до $1,6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$. Така саме зміна кривизни $\text{sin}^2\psi$ - графіків спостерігається і при дослідженні конденсатів Cr_2N .

Аналіз експериментальних результатів свідчить про те, що нелінійний характер $\text{sin}^2\psi$ - графіків обумовлений, в першу чергу, неоднорідним за товщиною напруженим станом. Увігнутое прогинання характерне для більш тонких плівок з недосконалою текстурою. Напруження стиснення, що є суттєвими всередині плівок зменшуються при наближенні до поверхні (із збільшенням кута ψ). У шарах, близьких до підкладки, в деяких зразках вони відсутні, а в плівках на основі вольфраму діють напруження розтягу. Опукле прогинання, характерне для товстих плівок, свідчить про збільшення напружень стиснення при наближенні до поверхні покриття. Слід підкреслити, що величина середніх напружень у всіх досліджених плівках перевищує "температурні напруження".

Для нанокристалічної міді виявлено зниження періоду ґратки на $2 \cdot 10^{-4}$ нм і зміну характеристик субструктури при збільшенні кількості проходів рівно-канального пресування. Сумарна густина дислокацій практично не змінюється, а відбувається їх перерозподіл в об'ємі так, що кількість хаотично розподілених дислокацій знижується, а зібраних в стінки росте і трохи зменшується розмір ОКР.

Проаналізувавши для всіх плівок дані про характер структурного та напруженого стану можна констатувати таке. Характер зміни текстури, макронапружень, мікродеформацій, розміру ОКР і параметрів кристалічної решітки свідчить про протікання в плівках субструктурного старіння. Воно, як правило, є неоднорідним за товщиною. Градієнтний з глибиною характер зміни структурного та напруженого стану дозволяє стверджувати, що зміна параметрів, які характеризують стан структури та напружень, відбувається у їх взаємному зв'язку та залежно одне від одного. Зроблено висновок про те, що загальний напружений стан обумовлений дією макронапружень, орієнтованих мікронапружень та

напружень всебічного стискання, при чому основний внесок дають так звані "структурні напруження". Вони обумовлені перебудовою структури глибинних шарів плівок безпосередньо при та після осадження. Причиною перебудови структури є енергетичний вплив радіації або зовнішнього механічного деформування. Процес формування структури та напружень можна описати в моделі самоорганізації відкритої багатопараметричної термодинамічної системи, що прагне до рівноваги та підкоряється узагальненому закону Гіббса-Дюгема.

Четвертий розділ "Формування квазікристалічних структур". Квазікристали є новими матеріалами з незвичайними структурою і відповідно фізичними властивостями. Їх розглядають як перспективні дисперсійно-зміцнюючі добавки, а також як ефективні накопичувачі водню ємністю вище, ніж у гідридів. Дані рентгено-флюоресцентного аналізу свідчать про те, що хімічний склад Ti-Zr-Ni, Ti-Hf-Ni, Zr-V і Zr-Al зразків відповідав номінальному складу шихти з похибкою не вище $\pm 0,5$ ат.%. Рентгенівський аналіз масивних Ti-Zr-Ni зразків, отриманих рівноважною кристалізацією у виливниці, показав, що зразки є полікристалічними і містять ікосаедричну квазікристалічну фазу з Р-коміркою, фазу Лавеса (Ti,Zr)Ni (*L*, структурний тип C14) та твердий розчин α -Ti(Zr). Кількість кожної фази залежить від елементного складу вихідної шихти. Зразки у вигляді тонких стрічок, що виготовлені швидкісним загартуванням, також є полікристалічними (рис. 4). Розмір їх зерен коливається від ≤ 1 мкм до ≈ 20 мкм. Окремі зерна мають вид п'ятикутників, або трикутників, що характерно для граней монозерен ікосаедричних квазікристалів. Встановлено, що фазовий склад і досконалість структури стрічок визначаються такими параметрами синтезу, як склад шихти і швидкість обертання диску *V*. Так стрічки складу Ti₅₃Zr₂₇Ni₂₀ при $V = 20 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$ містять кристалічну фазу 1/1-аппроксиманта (*W*-фаза) і α -Ti(Zr) твердий розчин.

Рис.4. Растрові електронні зображення поверхні швидкозагартованих стрічок складу Ti_{41,5}Zr_{41,5}Ni₁₇ від поверхні, протилежної гартівному диску ("вільна сторона" - BC).

Для стрічок сплаву Ti₄₅Zr₃₈Ni₁₇ основними фазами є *i*-фаза і *L*-фаза. При незмінному складі збільшення швидкості обертання диску (швидкості гартування) призводить до суттєвого підвищення вмісту *i*-фази. При складі Ti_{41,5}Zr_{41,5}Ni₁₇ за даними дифракції електронів і рентгенографічно в стрічках виявляються *i*-фаза та *W*-фаза. *W*-фаза є текстурованою. Переважна більшість її відбиттів відсутня, а ті, що є, накладаються на відбиття *i*-фази. У наявності фази 1/1-аппроксиманта остаточно переконаємося завдяки трансмісійній електронній мікроскопії стоншених стрічок та дифрактометрії порошків, виготовлених шляхом подрібнення стрічок в середовищі спирту. Встановлено, що вміст *W*-фази зменшується від 34 % об практично до нуля при збільшенні швидкості *V* від 10 до 30 $\text{м}\cdot\text{с}^{-1}$. Фрагмент типової дифрактограми від монофазного зразка наведена на рис. 5.

Всі відбиття ідентифікуються як ті, що належать ікосаедричній фазі з примітивною коміркою, оскільки параметр квазікристалічності a_q , розрахований згідно формули,

$$a_q = \frac{\lambda}{4 \sin \vartheta} \cdot \sqrt{\frac{N + M\tau}{1 + \tau^2}} = \frac{d}{2} \cdot \sqrt{\frac{N + M\tau}{1 + \tau^2}},$$

де N, M – індекси відбиттів; d – міжплощинна відстань; $\tau=1,618034\dots$ "золоте число" за багатьма відбиттями співпадає.

Рис.5. Фрагмент дифрактограми, знятої у випромінюванні мідного аноду, від стрічки складу $\text{Ti}_{41,5}\text{Zr}_{41,5}\text{Ni}_{17}$, яка отримана методом швидкого загартування при $V=19 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$.

При дослідженні Ti-Zr-Ni квазікристалічних стрічок вперше впроваджений метод рентгенівської тензометрії для вивчення залишкових макронапружень, а також метод апроксимації для визначення параметрів субструктури: розмірів ОКР і величини мікродеформацій. Встановлено, що як і фазовий склад напружений стан і субструктура стрічок, параметр квазікристалічності i -фази a_q та мікротвердість H_μ залежать від швидкості V (див. табл.). Чим менше вміст домішкових фаз, тим більш досконалою є структура квазікристалічної фази – більше L розмір ОКР та параметр квазікристалічності.

Після заміни цирконію на гафній при складі $\text{Ti}_{41,5}\text{Hf}_{41,5}\text{Ni}_{17}$ в стрічках спостерігається двофазний стан, коли разом з i -фазою присутня істотна кількість W -фази. У стрічках сплавів Zr-V і Zr-Al квазікристалічна фаза не виявляється, а виявляються кристалічні фази Лавеса структурних типів C14 або C15 (в Zr-V) та фаза Zr_3Al_2 із параметром решітки $a = 0,5110\dots 0,5120 \text{ нм}$.

Тривалий (до 35 годин) відпал масивних зразків і стрічок Ti-Zr-Ni у безмасляному вакуумі при тиску не гірше 10^{-6} Па і температурах від 673 К до 823 К сприяв підвищенню вмісту i -фази за рахунок L -фази Лавеса та α -Ti(Zr). Зі збільшенням часу відпалу досконалість структури i -фази підвищується, а параметр квазікристалічності зростає від 0,51600 до 0,51910 нм (в масивних) і до 0,52100 нм у стрічкових зразках. При температурах $\geq 900 \text{ К}$ відмічено перетворення i -фази в кристалічні – фазу Лавеса або W -фазу. Можна стверджувати, що ікосаедрична фаза є стабільною при температурах нижче за 900 К. Таким чином, в результаті комплексних досліджень для системи Ti-Zr-Ni відпрацьовані оптимальні параметри синтезу однофазних квазікристалів, та розроблені рекомендації щодо інших систем.

Таблица

Залежність фазового складу, параметрів структури, макронапружень та мікротвердості від хімічного складу та швидкості обертання гартівного диску за даними аналізу вільної сторони стрічок

	Ti _{41,5} Zr _{41,5} Ni ₁₇	Ti _{41,5} Zr _{41,5} Ni ₁₇	Ti ₄₅ Zr ₃₈ Ni ₁₇	Ti ₅₃ Zr ₂₇ Ni ₂₀
V, м/с	25	19,5	25	20
фазовий склад	i-QC	i-QC	i-QC + "сліди" фази Лавеса	тв.розчин α-Ti(Zr)+ i-QC
a _q , нм	0,52226	0,52092	0,51866	0,51180
L, нм	150±3	50±3	30±3	16±3
ε·10 ³	1,1±0,1	1,4±0,1	1,6±0,1	1,3±0,1
σ, МПа	48±5	10±5	80±5	50±5
H _н , ГПа	6,9±0,2	7,1±0,2	5,5±0,2	3,9±0,4

У п'ятому розділі "Особливості структури тонких стрічок квазікристалів" викладено результати, які свідчать про те, що елементний і фазовий склад, параметри структури і субструктури фаз, розподіл макронапружень та окремих властивостей є неоднорідними по об'єму Ti-Zr-Ni стрічок. Розмір зерен в латеральному напрямку з ВС більш ніж на порядок перевищує розмір із контактуючої сторони (КС) стрічок. З КС розподіл зерен за розмірами є неоднорідним (рис.6а). Области дуже дрібних зерен (≤1 мкм) чергуються з областями крупних (до 10 мкм) зерен. У поперечному перерізі виявляються три характерні зони: перша (периферійна) зона, що безпосередньо контактувала з диском - зона дрібних кристалітів; друга – зона кристалітів витягнутих в нормальному до поверхні напрямку і третя - зона крупних огранованих рівнобічних кристалітів (рис.6б). Відомо, що такий розподіл є характерним для кристалізації в виливниці та осадженню тонких плівок, коли має місце градієнт температури по нормалі до поверхні. Загальною рисою процесів є також формування текстури. В стрічках виявляється така орієнтація площин, коли осі 2^{го} та 5^{го} порядку переважно нормальні до поверхні. Ширина кривої гойдання з ВС становить 4...6 град, а з КС у 2...4 рази більше. Згідно даними ВІМС та РЕММА розподіл Ti, Zr і Ni по ВС є однорідним. З КС склад дрібних зерен відповідає номінальному, а в серцевині великих зерен концентрація нікелю на 4,5 % нижча. Це обумовлює контраст на рис. 6в.

На РЕМ-зображеннях в сумарному режимі вторинних і відбитих електронів спостерігається складний контраст з чергуванням світлих, сірих і темних областей (рис 6г). Він обумовлений варіацією провідності в точці падіння електронного пучка через зміну в середньому атомному складі. Світлі області, де більше частка пружно відбитих електронів, приписуються квазікристалічній фазі, оскільки по

провідності теоретично і експериментально вона наближається до напівпровідників. Металевий тип провідності відповідає темним областям.

Припускається, що в об'ємі стрічок існують декілька фаз із близьким елементним складом, але різними за властивостями. Це побічно підтверджується складним характером температурної залежності електроопору: від 300 К до 20...50 К спостерігається металевий, а в низькотемпературному інтервалі до $\sim 1,5$ К – напівпровідниковий тип провідності, а при $T < 1,5$ К, як це вперше було виявлено співавторами дисертанта [15,17], спостерігається перехід в надпровідний стан. Хід кривих $\rho(T)$ при $T < 2$ К виявляється східчастим. Аналіз показав, що кількість ступенів на температурної залежності електроопору та їх висота узгоджуються з кількістю та вмістом фаз, що виявляються рентгенографічно при розкладанні асиметричних дифракційних профілів на складові максимуми, що моделюються функціями Коші (рис.7). Спираючись на результати власних досліджень та літературні дані винайдено, що склади фаз, які дають максимуми 2, 3 та 4 на рис.7 є відповідно $Ti_{40}Zr_{42,5}Ni_{17,5}$; $Ti_{40}Zr_{40}Ni_{20}$ та $Ti_{43,5}Zr_{43,5}Ni_{13}$. З них дві перші є ікосаедричними, а третя ототожнюється з 1/1-аппроксимантом. Вважається, що причиною неоднорідності фазового складу є неоднорідність температурного поля по поверхні диска і по нормалі розплаву.

Рис.7. Розподіл інтенсивності дифракційного піку (18,29) квазікристалічної ікосаедричної фази стрічки $Ti_{41,5}Zr_{41,5}Ni_{17}$, що отримана з $V=25$ м·с⁻¹, за результатами зйомки в $\lambda_{K\alpha}$ -Fe випромінюванні:

- 1- експериментальний (загальний) розподіл інтенсивності;
- 2, 3, 4 – складові максимуми за даними повнопрофільного комп'ютерного моделювання.

Зроблено висновок про те, що різні шари розплаву уздовж перетину зазнають кристалізацію при різних величинах переохолодження і з різною швидкістю. Це може призводити до формування в стрічках залишкових макронапружень. Вони дійсно встановлені методом рентгенівської тензометрії. З ВС діють напруження розтягування величиною до 150 МПа, а з контактуючої сторони вони врівноважуються напруженнями стиснення (рис.8). При дослідженні з КС деякі $\alpha_q \cdot \sin^2 \psi$ - графіки виявляються нелінійними. Розрахований розподіл напружень по перетину плівок узгоджується з розмірами відзначених вище зон і залежить від швидкості загартування. В перерізі стрічок виявляється градієнтний характер зміни параметрів, що характеризують структуру, та напруженого стану. Параметр квазікристалічності з урахуванням напружень α_{q0} з ВС стрічок більше, ніж з контактуючої. Крім того з КС він практично не залежить від швидкості V і складає 0,5200...0,5205 нм, тоді як з протилежної сторони параметр із зростанням швидкості від 10 до 25 м·с⁻¹ лінійно зростає до 0,5223 нм. Збільшення значен-

ня a_{q0} при істотному зниженні кількості домішко-вих фаз свідчить про входження всіх елементів у ікосаедричну структуру. Причиною цього вважається відносно більш висока температура вільної сторони стрічки. Це сприяє дифузійному відпалу, ліквідації внутризереної ліквідації нікелю. Крім того слід відзначити, що досконалість структури з ВС вище ніж протилежної. Про це свідчить і більш високе значення розміру ОКР, який зростає до 150 нм при збільшенні швидкості V . Це відповідає зниженню густини дислокацій, що зібрані в стінки та паралельні поверхні, приблизно на порядок. Рентгенівські дані неоднорідності напружень, структури та субструктури корелюють з таким же неоднорідним розподілом по перетину зразків значень мікро- та нанотвердості. Примітний той факт, що мікродоформації, а тобто і густина дислокацій, хаотично розподілені всередині ОКР, вище з вільної сторони. Із збільшенням швидкості V мікродоформації змінюються немонотонно: спочатку зростають приблизно в 1,5 рази, а потім дещо знижуються. Оскільки при $V=10\text{м}\cdot\text{с}^{-1}$ різниця $\Delta\varepsilon=\varepsilon_{\text{BC}} - \varepsilon_{\text{КС}}$ мала, можна вважати, що внесок частинок W-фази в сумарну деформацію ікосаедричної матриці є малим. Різниця $\Delta\varepsilon$ безперервно зростає (Рис.9), і це свідчить про накопичення деформації від структурних дефектів.

За даними розрахунків з ВС зразків сильніше (на 20...60%) збільшується густина дислокацій, розподілених хаотично всередині ОКР. Завбачено припущення, що така поведінка залежностей $L(V)$ та $\varepsilon(V)$ обумовлена існуванням ще однієї фізичної причини розширення рентгенівських відбиттів. У результаті проведення аналізу залежності положення, ширини і інтенсивності відбиттів від довжини перпендикулярної компоненти вектора зворотного простору $Q_{\text{перп.}}$ встановлено, що в об'ємі зерен з КС завдяки швидкісному загартуванню накопичуються хаотично розподілені фазонні дефекти. Цей тип дефектів вносить топологічний та хімічний безпорядок, і є специфічним для структури квазікристалів.

Рис.9 Залежність різниці величини мікродоформації з вільної та контактуючої сторін стрічок від швидкості обертання охолоджуючого диску.

Саме фазонні деформації визначають немонотонний вид залежності $\varepsilon(V)$. На вільній стороні, завдяки більш високій температурі, дислокації переміщуються в полі залишкових напружень, біля них із первинних "фазонів" формуються дискретні дилатаційні шнури та вводяться "власні" фазонні дефекти. Сумарна густина фазонних дефектів зростає, утворюється доменна структура. Деформація структури стає просторово неоднорідною. Слід зазначити, що дифрактометричний прояв фазонних дефектів є подібним до ефектів від дислокаційних петель згідно з теорією М.Я.Кривоглаза.

Шостий розділ "Дослідження окремих фізичних властивостей квазікристалів системи Ti-Zr-Ni". Атестація фазового складу та структури завжди передувала вивченню фізичних властивостей. Це стосується дослідження дифузії водню в стрічкових і об'ємних зразках складу Ti₄₅Zr₃₈Ni₁₇, вивчення температурної залежності електроопору стрічок Ti_{41,5}Zr_{41,5}Ni₁₇ в інтервалі 0.3–300 К. Рентгенографічно визначався і вміст водню в квазікристалах. Виявлений градієнтний характер зміни структури та напруженого стану стрічок дозволили пояснити поведінку фізичних властивостей ікосаедричної фази. Це стосується немонотонної зміни по перетину стрічок мікротвердості (H_{μ}), нанотвердості (H) і модуля Юнга (E), оскільки механічні властивості твердого тіла визначаються

саме загальним рівнем макронапружень і ступенем мікродеформацій. Найбільше значення H_{μ} до 550 МПа припадає приблизно на середину стрічок. Залежність механічних характеристик від швидкості загартування, зміна їх з товщиною закономірно пов'язані з кількістю домішкових фаз, досконалістю структури i -фази, розподілом дислокацій і фазонних дефектів. Так, найбільші значення нанотвердості $H=8$ ГПа та модуля Юнга $E=113\pm 4$ ГПа спостерігається в однофазних Ti_{41,5}Zr_{41,5}Ni₁₇ зразках з найдосконалішою структурою. Відзначимо, що розмір відбитка при випробуваннях не перевищував розміру зерна. У неодноразових випробуваннях, що припадають на різні зерна полікристала, відзначено, що всі лінійні початкові ділянки розвантаження паралельні між собою з відносною похибкою до 1% (рис.10).

Рис. 10. Експериментальні залежності навантаження-переміщення індентору Берковіча для чотирьох випробувань зразка Ti_{41,5}Zr_{41,5}Ni₁₇.

Такий результат дозволяє стверджувати, що модуль Юнга, який розраховується з нахилу початкової ділянки розвантаження, є величиною ізотропною для ікосаедричних квазікристалів. Встановлено, що ступінь пружного відновлення H/E квазікристалічної фази є більш високим, ніж для кристала, та залежить від досконалості ікосаедричної структури. Обробка експериментальних графіків навантаження-переміщення на другому ступені пружно-пластичного деформування дозволила встановити, що енергія активації пластичної деформації Ti-Zr-Ni квазікристала при кімнатній температурі становить $\approx 0,70\pm 0,5$ еВ/ат. Ця величина є близькою до енергії термічної активації пластичної деформації для квазікристалів на основі алюмінію. Досконалість і склад визначають також механізм деформації квазікристалів. Визначено, що пластична деформація квазікристала на стадії контактного деформування із зростанням навантаження протікає східчасто. Чергуються області повільної пружно-пластичної та дуже швидкої пластичної деформації. Особливості деформації квазікристала в порівнянні з кристалом відображені на рис.11. Ґрунтуючись на літературних даних із високотемпературної

деформації, запропонована якісна модель пластичної деформації квазікристалів при кімнатній температурі. Початковий етап деформації пов'язаний з дифузійним переповзанням дислокацій і накопиченням фазонних дефектів. Збільшення густини фазонних дефектів сприяє "деформаційному знеміцненню". Кожний наступний етап пластичної деформації проходить при все меншому значенні контактного тиску та більш швидко. Сплеск швидкості деформації обумовлений "ковзанням" розщеплених дислокацій по полю "фазонів" з формуванням одиничної смуги ковзання.

Рис.11. Графіки залежності швидкості відносної деформації $\dot{\epsilon}$ від величини навантаження P для еталонного кристалічного зразка $W+12\%Ta$ (1) і найдосконалішого стрічкового $Ti_{41,5}Zr_{41,5}Ni_{17}$ зразка (2), де

I – ділянка пружної деформації,

II – ділянка пластичної деформації.

Не зважаючи на значний прогрес в дослідженні квазікристалів, їх теплофізичні властивості залишаються однією з маловивчених сторін. У першу чергу це стосується до характеристик, що визначаються динамікою решітки. Для однофазних зразків $Ti_{41,5}Zr_{41,5}Ni_{17}$ зроблено аналіз положення та інтенсивності декількох дифракційних максимумів від площин, розвернутих одне до одного, при зміні робочої температури у вакуумній камері від 80 К до 300 К. Слід зазначити, що з пониженням температури було подавлено накопичення фазонів, які могли би внести похибку в експеримент. У результаті отримані дані про коефіцієнт термічного розширення, середньоквадратичні відхилення атомів і характеристичну температуру квазікристала. Еталоном в експериментах служила надчиста (99,95) мідь. Визначено, що вказані теплофізичні характеристики квазікристала є величинами ізотропними. У вказаному температурному інтервалі середній лінійний коефіцієнт термічного розширення α складає $(8 \pm 0,5) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, а величина середньоквадратичних відхилень атомів $\overline{U^2}$ складає при кімнатній температурі $4,2 \cdot 10^{-4} \text{ nm}^2$. Рентгенівська характеристична температура Дебая оцінена рівною $\Theta_D = 340 \pm 20 \text{ K}$. Це значення практично співпадає з Θ_D , яке використовували як параметр підгонки при моделюванні температурній залежності електроопору. Про достовірність отриманих даних свідчить той факт, що визначене для міді значення $\Theta_D = 310 \pm 20 \text{ K}$ добре узгоджується з літературними даними ($\Theta_D = 315 \pm 10 \text{ K}$).

Сьомий розділ "Еволюція структурного и напруженого стану тонких плівок та поверхневих шарів кристалів і квазікристалів унаслідок зовнішнього впливу". З результатів досліджень, викладених у попередніх розділах, виходить, що квазірівноважні структури, що сформовані в умовах відхи-

лення від рівноваги, характеризуються існуванням гетерофазності, залишкових макро- і мікро-напружень, підвищеною дефектністю. В умовах зовнішньої дії система прагнучиме перейти до нового квазірівноважного стану. Характеристиці особливостей даного процесу в квазі- і нанооб'єктах присвячений даний розділ.

Спочатку розглядаються наслідки теплового впливу на структурний стан однофазних $Ti_{41,5}Zr_{41,5}Ni_{17}$ стрічок. Для цього проводився ізохронний відпал у безмасляному вакуумі при 10^{-10} Па з $T \geq 673$ К. У результаті виявлено тристадійний характер стимульованих температурою змін. На першій стадії відбувається відпал ростових дефектів структури. На другій – часткове $i' \rightarrow i + W$ фазове перетворення. Воно полягає у розпаді при температурі $T \approx 723$ К неупорядкованої первинної пересиченої квазікристалічної фази i' на дві рівноважні фази: кристал-апроксимант та ікосаедричну фазу. Запропонований механізм перетворення полягає в ковзному переміщенню дислокацій в полі залишкових напружень, відпалі останніх максимально на 80%, дифузійному зібранню початкових "заморожених" фазонних дефектів біля дислокацій та накопиченню скоррельованих фазонних стінок, що є механізмом формування зародка W -фази. Третя стадія характеризується удосконаленням атомної структури квазікристала.

Інтерес до проблеми водню в Ti-Zr-Ni квазікристалах обумовлений їх здатністю завантажувати водень до співвідношення $H/Me=1,9$ у вигляді твердого розчину, що значно перевищує здібності кристалічних $LaNi_5$, ZrV_2 , $ZrNi$ і ін. Рентгенографічно насичення воднем проявляється в зсуві дифракційних максимумів, зміні їх інтенсивності та ширини на половині висоти. По величині зсуву максимальний вміст водню в i -фазі оцінений для наших зразків як $H/M \leq 0,4$. Виявлено, що в масивних зразках водень вже при малих концентраціях стимулює фазове перетворення фази Лавеса в ікосаедричну фазу $L \xrightarrow{H} i$. Це проявляється через збільшення інтенсивності ліній i -фази по відношенню до ліній фази Лавеса. Є припущення, що визначальну роль тут відіграє електронний чинник – водень розташовується в тетраедричних міжвузлях та віддає частково електрон. Електронна концентрація підвищується від 1,9 ел/ат (характерне для $C14$) до 2,1 ел/ат, тим самим посилює стабільність i -фази. Введення водню в стрічкові зразки в малих ($<0,1$ H/M) кількостях приводить до вдосконалення структури і субструктури ікосаедричної фази: збільшується розмір ОКР і знижуються мікродеформації. При $H/M > 0,15$ знижується концентрація однорідних фазонних деформацій, але починає збільшуватися густина дислокацій і в стінках і хаотично розподілених. Встановлено, що входження водню до структури квазікристала призводить до зміни механічних властивостей: знижуються модуль Юнга на $\approx 15\%$, а мікротвердість на 30%, а H/E збільшується на 30 % незалежно від вихідного фазового складу. Приблизно на стільки ж послаблюється температурна залежність електроопору на металоподібній ділянці. Всі ці данні свідчать про вдосконалення ікосаедричної структури при розчиненні в структурі квазікристала малої кількості водню.

Оскільки структура квазікристалів не має трансляційної інваріантності, то квазікристали розглядають як перспективні радіаційностійкі матеріали. Експерименти в цьому напрямку на цей час є одиничними. У даній роботі використано опромінювання квазікристалічних стрічок $Ti_{41,5}Zr_{41,5}Ni_{17}$ квантами ВУФ (τ до 17 годин), рентгенівським гальмівним випромінюванням ($h\nu_{\max}=1$ МеВ, D до 4000 рад.), а також потоками електронів і протонів з енергією (100 кеВ і D до $1,3 \cdot 10^{17}$ см⁻²), що моделювало тривале перебування в умовах відкритого космічного простору. Разом з квазікристалічними опромінювалися також швидкозагартовані стрічки Zr-V, Zr-Al, тонкі плівки металів Ti, Al, Ni. Згідно експериментальним даним в об'ємі всіх зразків далеко за межами проєктивних пробігів або скін-шару відбуваються структурні перетворення, які полягають в зміні рівня початкових макронапружень, зміні параметрів структури і субструктури кристалічних і квазікристалічних фаз. Так, ВУФ-опромінення квазікристала стимулює зниження на 60...90 % залишкових макронапружень, збільшення параметра квазікристалічності з урахуванням напружень на $(9...12) \cdot 10^{-5}$ нм, зростання розміру ОКР і величини мікродеформацій на 20%. При електрон-протонному опроміненні параметр квазікристалічності і рівень мікродеформації, як правило, зменшуються. Також зменшується параметр решітки фази Лавеса в стрічках сплаву Zr-V при рентгенівському опроміненні. Визначено, що масштаб стимульованих змін визначається досконалістю вихідної структури і її однорідністю. Так, зміни субструктурних характеристик тим вище, чим вище дефектність у вихідному стані. Стимульовані структурні зміни пояснюються в рамках теорії радіаційної повзучості. Зміна параметрів структурного стану пов'язана із зниженням густини початкових точкових дефектів гартівної природи, і в окремих випадках з накопиченням в об'ємі зразків дислокаційних петель. Зменшення величини мікродеформацій і зростання розміру областей когерентного розсіяння обумовлено переміщенням дислокацій в полі початкових макронапружень і відпалом їх в результаті ефективної сорбції точкових дефектів. Немонотонність процесів свідчить про послідовність стадій відпалу первинних дефектів і накопичення вторинних радіаційних дефектів при великих дозах опромінювання.

Методом рентгенівської рефлектометрії за зміною осциляцій на експериментальних кривих кутової залежності рентгенівського коефіцієнта віддзеркалення $R(\theta)$ досліджено кінетику твердофазних реакцій, які відбуваються на поверхні нанорозмірної системи з шарів NiO/ Ni/Si- підкладки (з ефективною товщиною нікелю 15 та 45 нм) під впливом при ВУФ-опромінення з енергією $8 \leq h\nu \leq 11,8$ еВ. Встановлено, що шари нікелю та його оксиду не змінюються а ні за товщиною, а ні за густиною. ВУФ опромінення стимулює дифузію кремнію з підкладки та з'єднання кремнію з азотом на поверхні нікелевої плівки, формується шар силіциду кремнію густиною $3,2...3,4$ г·см⁻³ та товщиною $\approx 1,5$ нм. Цей

процес має найбільший тепловий ефект реакції та випереджає всі ймовірні інші. Реакція формування силіциду кремнію, у якій нікель бере участь у якості каталізатора, кінетично має нульовий порядок, характерний для радіаційно- та фотохімічних процесів, тому що приріст маси зовнішнього шару є пропорційним поглиненій дозі (рис.12). Кінетика такої реакції не залежить від доставки реагентів в зону реакції. Зміна довжини хвиль ВУФ дещо змінює фазовий напрямок та вихід реакції стимульованого процесу.

Рис.12 Лінійний характер наростання питомої маси зовнішнього шару при ВУФ-опроміненні системи NiO/ Ni/Si- підкладка.

Наростання шару переривається при досягненні товщини 1,5 нм, коли зовнішній шар стає суцільним. При витримці на повітрі має місце зменшення густини поверхневого шару до $2,3 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ та збільшення товщини до $\approx 2,5$ нм, що є наслідком більш термодинамічно вигідної в нормальних умовах реакції окислення. Повторні цикли опромінення та окислення ведуть до деградації системи плівка-підкладка із-за порушення адгезії плівки на підкладці.

Для тонких плівок Ni, Al, Ti досліджений комплекс радіаційних ефектів при опромінюванні сепарованими потоками іонів He^+ і N^+ з енергіями 1- 40 кеВ і дозою до $5\cdot 10^{20} \text{ м}^{-2}$. Вивчені основні закономірності накопичення власних і домішкових радіаційних дефектів в шарах проєктивних пробігів іонів і за межами цих шарів. В шарах проєктивних пробігів іонів в епітаксійних плівках ГЦК металів при $T= 300 \text{ К}$ утворюються гелій-вакансійні комплекси He_mV_n , структура яких визначається рівнем і знаком макронапружень, досконалістю плівок, типом решітки і концентрацією гелію, що імплантується. За межами шару проєктивних пробігів спостерігаються зміни досконалості структури і рівня напружень, що обумовлені далекопробіжною дифузією розділених потоків СМА і вакансій, – ефектом далекодії. При малих дозах ефект полягає у відпалі за межами шару поглинання іонів або випромінювання первинних дефектів, а при великих – в накопиченні дефектів. Ефект далекодії має місце при опромінюванні і кристалів, і квазікристалів. Найбільшою мірою він виявляється за наявності недосконалості структури і залишкових напружень.

Висновки

У дисертаційній роботі вирішено наукову проблему щодо встановлення загальних закономірностей формування фазового складу, структури, напруженого стану тонких наноструктурованих плівок металів Ti, Hf, W, Ni, Al, сплавів Ti-Al, сполук W_3O , WC, TiN, Cr_2N , $TaSi_2$ та швидко загартованих для синтезу квазікристалічних та споріднених фаз Zr-Al, Zr-V, Ti-Zr-Ni, Ti-Hf-Ni стрічок, а також механізмів еволюції структурного та напруженого стану зразків під впливом температури, насичення воднем, киснем, азотом опромінення квантами рентгенівського та вакуумного ультрафіолетового діапазонів, а також іонів He^+ і N^+ низької та середньої енергії. Результати проведених комплексних і систематичних досліджень зводяться до таких основних висновків:

1. Проаналізовано розподіл залишкових напружень, рівень мікродеформацій, розмір областей когерентного розсіювання, тип та густину структурних дефектів, текстуру та фазовий склад кристалічних наноструктурних і квазікристалічних плівок, які одержують в екстремальних умовах сильного відхилення від рівноваги. Встановлено, що формування вказаних складових структурного і напруженого стану, а також їх зміна під дією зовнішніх чинників відбувається взаємопов'язано.

2. Показано, що структурний стан тонкопліткових і стрічкових зразків безперервно змінюється в ході конденсації або кристалізації при сильному відхиленні від умов термодинамічної рівноваги, яке обумовлено переохолодженням, пересиченням за компонентах і структурними дефектами, критичним зовнішнім навантаженням або виникаючими внутрішніми напруженнями. Внаслідок цього формуються об'єкти, які характеризуються зміною по глибині фазового складу, параметрів структури, субструктури, залишкових напружень та орієнтації зерен.

3. Розроблена та використана для дослідження структури та напружень у монокристалічних та високо текстурованих зразках методика рентгенівської тензометрії кристалів гексагональної сингонії. Вона дає можливість в моделі плоско-напруженого стану незалежно обчислювати значення двох складових головних напружень σ_1 та σ_2 , а також значення параметрів кристалічної решітки a_0 і c_0 за винятком напружень. Це дозволяє достовірно аналізувати легування, концентрацію точкових та площинних дефектів. Методика може бути поширена і на менш симетричні ґратки.

4. Встановлено що при іонно-плазмових методах осадження кристалічних плівок нерівноважність обумовлена високою швидкістю термалізації адатомів та "забиттям" атомів в решітку конденсату, що є причиною переходу від макронапружень розтягу до напружень стиску, при чому суттєвий внесок в напружений стан вносять "структурні" напруження, які виникають через формування закономірно орієнтованих по відношенню до площини плівок дислокаційних петель проникнення безпосередньо під час конденсації. Зі збільшенням товщини конденсату залишкові та внутрішні напруження накопичуються. При переході через деяку межу, що залежить від температури плавлення та пружних констант, напруження релаксують із формуванням (або зміною типу) текстури, зміною густини та розподілу дислокацій та дислокаційних петель.

5. Для стрічок систем Ti-Zr-Ni, Ti-Hf-Ni, Zr-V і Zr-Al, отриманих швидкісним загартуванням, досліджена залежність фазового складу і структури від елементного складу і режимів синтезу. Винайдені оптимальні параметри синтезу однофазних ікосаедричних квазікристалів в Ti-Zr-Ni системі. Визначені межі температурної стабільності квазікристалічної фази. Досліджено залежність від режимів синтезу досконалості ікосаедричної структури – її параметру квазікристалічності, розміру областей когерентного розсіяння рентгенівських променів, величини середніх мікродеформацій, густини фазонних дефектів, залишкових напружень та окремих фізичних властивостей.

6. Вперше для вивчення особливостей напруженого стану квазікристалічних зразків рентгенівськими методами впроваджено методику багаторазових зйомок з нахилом, а для отримання характеристик субструктури: середнього розміру областей когерентного розсіяння і середніх мікродеформацій - спосіб апроксимації. Встановлено, що діючі в стрічках залишкові макронапруження врівноважуються в поперечному перетині зразків. Напруження стиснення діють із сторони, що контактувала з поверхнею охолоджуючого диску, а напруження розтягу ($\sigma_{\max} \approx 140 \pm 10$ МПа) - на протилежній поверхні стрічок.

7. При дослідженні загартованих на одному гартівному диску стрічок встановлено, що по перетину відбувається поступова зміна фазового складу, розміру зерен та областей когерентного розсіяння, густини дислокацій та фазонних дефектів, макро- та мікронапружень, мікротвердості, нанотвердості та модулю Юнга, що можна вважати проявою процесу самоорганізації структури при синтезі.

8. Вперше методом наноіндентування визначені значення модуля Юнга і нанотвердості для квазікристалічних стрічок, які виготовлені способом швидкісного загартування. Встановлено, що ці властивості є величинами ізотропними і зростають із підвищенням досконалості структури ікосаедричної фази і досягають значення 113 ± 1 ГПа і $7,1 \pm 0,2$ ГПа відповідно. Запропонований механізм деформації ікосаедричних квазікристалів системи Ti-Zr-Ni при кімнатній температурі, який істотно відрізняється від деформації кристалів. Винайдено, що енергія активації пластичної деформації Ti-Zr-Ni квазікристалу дорівнює приблизно $0,70 \pm 0,5$ еВ/ат.

9. Методом дифракції рентгенівських променів за зміною інтенсивності та положення відбиттів від різних кристалографічних площин при температурах від 80 до 300 К досліджені теплофізичні властивості $Ti_{41,5}Zr_{41,5}Ni_{17}$ квазікристалів та встановлено, що їх температура Дебая та коефіцієнт лінійного розширення становлять відповідно $\Theta_D = 315 \pm 10$ К та $\alpha = (8,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ і є величинами ізотропними.

10. Показано, що при низько- та середньо енергетичному опроміненні частками або квантами і в тонких кристалічних плівках і в квазікристалічних стрічках далеко за межами поглинання відбувається суттєва зміна параметрів структури, густини структурних дефектів та напруженого стану. При

збільшенні дози ефект полягає в початковому підвищенні досконалості вихідної структури, а потім в накопиченні вторинних радіаційних дефектів.

11. Показано, що механізми необоротних процесів формування і еволюції структурного і напруженого стану тонких плівок при значному відхиленні від рівноваги підкоряються узагальненому рівнянню Гиббса-Дюгема, окремі складові якого змінюються взаємозалежно при прагненні системи до рівноваги.

СПИСОК ПРАЦЬ ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Методы исследования атомной структуры и субструктуры материалов: [Учебн. пособие] / В.М.Иевлев, А.Т.Косилов, Ю.К.Ковнеристый, А.И.Лебедев, Э.П.Домашевская, А.В.Евтеев, С.В.Малыхин, С.С.Борисова, Е.К.Белоногов; под ред. В.М.Иевлева.- [1-е изд.]- Воронеж: Воронеж.гос.тех.ун-т, 2001.- 446 с.

2. Методы исследования атомной структуры и субструктуры материалов: [Учебн. пособие] / В.М.Иевлев, А.Т.Косилов, Ю.К.Ковнеристый, А.И.Лебедев, Э.П.Домашевская, А.В.Евтеев, С.В.Малыхин, С.С.Борисова, Е.К.Белоногов; под ред. В.М.Иевлева.- [2-е изд.]- Воронеж: Воронеж.гос.тех.ун-т, 2003.- 484 с.

3. Гладких Л.И., Малыхин С.В., Пугачёв А.Т. Дифракционные методы анализа остаточных напряжений. Теория и эксперимент: Учебн. пособ.-Х.: НТУ "ХПИ", 2006.-304 с.

4. Особенности структуры монокристаллических пленок α -Ti , конденсированных в сверхвысоком вакууме / Е.Н.Зубарев, А.А.Козьма, С.В. Малыхин, С.Т. Рощенко // Поверхность. Физика, химия, механика.- 1991.- № 5.- С.124-132.

5. Эффект дальнего действия при облучении поверхности / А.А.Козьма, С.В.Малыхин, О.В.Соболь, А.В.Аринкин, Л.С.Палатник, В.И. Пинегин, П.Г. Черемской //Физика металлов и металловедение.- 1991.- № 7.- С.168-175.

6. Генерация и эволюция радиационных дефектов в тонких пленках титана при подпороговом облучении / А.А.Козьма, С.В.Малыхин, Л.П.Тищенко, Т. И.Перегон, С.Т.Рощенко // Физика и химия обработки материалов. – 1991.- №4.-С.13-20.

7. Особенности накопления дефектов за пределами проективных пробегов ионов в зависимости от энергии, дозы и температуры облучения / О.В.Соболь, А.А.Козьма, С.В.Малыхин, Н.В. Плешив-

цев, Л.П.Тищенко, Т.И. Перегон // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение.- 1992.- Вып. 1 (58), 2 (59).- С. 12-17.

8. Особенности накопления дефектов за пределами проективных пробегов ионов / О.В.Соболь, А.А.Козьма, С.В.Малыхин, Н.В.Плешивцев, Л.П. Тищенко, Т.И. Перегон // Известия Российской Академии наук. Сер. Физическая.- 1992.- Т. 56, № 6.- С.182-187.

9. Козьма А.А., Решетняк Е.Н., Малыхин С.В. Роль радиационного фактора в формировании напряженного состояния ионно-плазменных конденсатов // Вестник Харьковского государственного политехнического университета: Новые решения в современных технологиях. –1998.- Вып. 17. - С. 83-86.

10. Особенности формирования вольфрамовых пленок, полученных методом ионно-плазменного распыления / А.А.Козьма, С.В.Малыхин, О.В.Соболь, С.С.Борисова, А.А.Подтележников // Физика и химия обработки материалов.-1998.- №3, С.49-55.

11. The effect of ion-plasma sputtering regimes on structure formation in tungsten-carbon based coatings / A.A.Kos'ma, O.V.Sobol', E.A.Sobol', S.V. Malykhin, A.A. Podtelezchnikov // Functional Materials.- 1999.- Vol.6, №2. - P. 267-272.

12. Kos'ma A.A., Malykhin S.V. Radiation stimulated effect in films and surface layers// Functional Materials .- 1999.- Vol.6, №2. -P. 262-266.

13. Pugachov A.T., Reshetnyak E.N., Malykhin S.V. Lattice parameter determination in stressed hexagonal structure films using X-ray tensometry // Functional Materials.- 1999.-Vol.6, №5.-P. 863-867.

14. Козьма А.А., С.В.Малыхин, Соболь О. В. Структура и напряженное состояние покрытий, полученных распылением вольфрама в тлеющем разряде // Физика металлов и металловедение.- 1999.-Т.87, №3.-С. 30-33.

15. Azhazha V., Grib A., Khadzhay G., Malykhin S., Merisov B., Pugachov A. Superconductivity of Ti-Zr-Ni Alloys Containing Quasi-Crystals // Physics Letters A.- 2002.-V. 303.- P.87-90.

16. Diffusion of hydrogen in Ti-Zr-Ni quasicrystals / V.Azhazha, A.Grib, G.Khadzhay, S.Malykhin, B.Merisov, A. Pugachov // J. Phys.: Condens. Matter.- 2003.- Vol. 15.-P. 5001-5008.

17. The electrical resistivity of Ti-Zr-Ni quasicrystals in the interval 1.3-300 K / V.Azhazha, A.Grib, G.Khadzhay, S.Malykhin, B.Merisov, A. Pugachov // Physics Letters A.- 2003.-№349.- P.539-543.

18. Structure and peculiarities of nanodeformation in Ti –Zr –Ni quasi-crystals / V.Azhazha, S.Dub, G.Khadzhay, S.Malykhin, B.Merisov, A. Pugachov // Phil. Mag.- 2004.- Vol.84, № 10.- P.983–990.

19. Остаточные напряжения и структура покрытий нитридов титана и хрома, полученных методом ионно-плазменного напыления / Л.И. Гладких, С.В.Малыхин, А.Т.Пугачев, Е.Н.Решетняк, Д.Б.Глушкова, С.С.Дьяченко, Г.П. Ковтун // *Металлофизика и новейшие технологии*. - 2003. - Т.25, №6. - С. 763-776.

20. Residual stresses and structure in titanium films obtained by vacuum-arc depositions / E.N.Reshetnyak, A.T.Pygachov, S.V.Malykhin, V.D. Ovcharenko // *Functional materials*. - 2003. - V.10, №3. - P. 402-406.

21. Рентгенографический анализ периодических композиций W/Si / Е.Н. Решетняк, С.В. Малыхин, Ю.П.Першин, А.Т. Пугачев // *Вопросы атомной науки и техники, Сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*. - 2003. - №3. - С. 161-166.

22. Изменение структуры, субструктуры и физических свойств Ti-Zr (Hf)-Ni квазикристаллов при насыщении водородом / В.М.Ажажа, А.Т.Пугачёв, С.С.Борисова, А.Н.Гриб, С.В.Малыхин, Б.А.Мерисов, Г.Я.Хаджай, С.Н.Дуб // *Вестник Воронежского государственного технического университета.. Сер. Материаловедение*.- 2004.- Вып.1.15.-С.7-11.

22. Генезис пористости в конденсированных системах / П.Г.Черемской, А.Т.Пугачев, О.В.Соболь, С.В. Малыхин, А.Л. Топтыгин, А.С. Паникарский // *Вестник Воронежского государственного технического университета. Сер. Материаловедение*.- 2004.- Вып.1.15.- С.12-17.

23. Condensation-dependent porosity in film nanostructures / P.G.Cheremskoy, A. T.Pugachov, O.V.Sobol, S.V.Malykhin, A.L.Toptygin, A.S.Panikarsky // *Functional materials*.- 2005.- Vol.12, №3.-P.539-547.

24. Mechanical behavior of Ti-Zr-Ni quasicrystals during nanoindentation / V.Azhazha, S.Borisova, S.Dub, S.Malykhin, A.Pugachov, B.Merisov, G.Khadzhay // *Physics of the Solid State*.-2005.- Vol. 47, № 12.- P. 2262–2267.

Механическое поведение Ti-Zr-Ni-квазикристаллов при nanoиндентировании / В.М.Ажажа, С.С.Борисова, С.Н.Дуб, С.В.Малыхин, А.Т.Пугачёв, Б.А. Мерисов, Г.Я. Хаджай // *Физика твердого тела*.- 2005.- Т.47, №12.- с.2170-2175.

25. The electrical resistivity of $Ti_{41.5}Zr_{41.5}Ni_{17}$ quasicrystals in the temperature region 0.3–300 K / V.M.Azhazha, G.Ya.Khadzhay, S.V.Malykhin, B.A.Merisov, H.R. Ott, A.T.Pugachov, A.V. Sologubenko // *Fizika Nizkikh Temperatur*.- 2005.- Vol. 31, № 6.- P. 629-633.

26. Mikhailov I.F., Borisova S.S., Fomina L.P., Malykhin S.V., Babenko I.N. Structure changes in nickel on silicon nano-layers under vacuum ultraviolet irradiation // *Functional Materials*.-2006.-Vol.13, №1.-P.85-89.

27. VUV Stimulated Solid-Phase Reactions on the Surface of Ni Nano-Layers on Si Substrate / I.F.Mikhailov, S.V.Malykhin, S.S.Borisova, L.P.Fomina // *Functional Materials*.-2006.-Vol.13, №3. -P. 381-386.
28. Malykhin S.V., Pugachov A.T., Chernokhvestenko E.E. Thermal Expansion and Debye Temperature of Ti-Zr-Ni Quasicrystal // *Functional Materials*.-2006.-Vol.13, №4.-P.596-599.
29. Синтез, структура, субструктура, остаточные напряжения и отдельные физические свойства Ti-Zr-Ni квазикристаллов / В.М.Ажажа, С.М.Дуб, О.М. Гриб, Б.А. Мерисов, Г.Я.Хаджай, С.В.Малыхин, А.Т.Пугачёв, Л.И. Гладких // *Вісник Харківського національного університету. Сер. Фізика*.- 2006.-№ 9, № 739.- С.103 -107.
30. Effect of microstructure on plastic deformation of Cu at low homologous temperatures / Y.Estrin, N.Isaev, S.Lubenets, S.Malykhin, A.Pugachov, V.Pustovalov, E.Reshetnyak, V.Fomenko, L.Fomenko, S.Shumilin, M.Janecek, R.Hellmig // *Acta Materialia*.- 2006.-V. 54.- P.5581-5590.
31. Structure and stress condition of ion-plasma hafnium condensates / A.S.Vus, S.V.Malykhin, A.T.Pugachov, E.N. Reshetnyak, R.V.Azhazha, K.V. Kovtun // *Functional Materials*.-2007.-Vol.14, №2.-P.204-207.
32. Malykhin S. Residual stresses in $Ti_{41,5}Zr_{41,5}Ni_{17}$ quasi-crystalline ribbons measured by X-ray diffraction // *Functional Materials*.-2007.-Vol.14, №2.-P.223-227.
33. Синтез и стабильность Ti-Zr-Ni квазикристаллов / В.М.Ажажа, А.М.Бовда, С.Д.Лавриненко, Л.В.Онищенко, С.В.Малыхин, А.Т.Пугачёв, М.В. Решетняк, А.Н.Стеценко, Б.А.Савицкий // *Вопросы атомной науки и техники. Сер. Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники*.- 2007.- вып. 4(16), С.82-87.
34. Synthesis, structure, substructure, residual stresses and properties of Ti-Zr-Ni and Ti-Hf-Ni icosahedral quasicrystals / V. Azhazha, S. Malykhin, A. Pugachov, S. Dub, A. Grib, G. Khadzhay, B. Merisov // *Crystal materials'2005.ICCM'2005. Kharkov, Ukraine, 30 May-2 June 2005.- Kharkov.-2005.- P.26*.
35. Структура, субструктура и напряженное состояние Ti-Zr-Ni квазикристаллов / В.М.Ажажа, С.В.Малыхин, А.Т.Пугачёв, Е.Н. Решетняк, М.В. Решетняк // *Современное материаловедение: достижения и проблемы : Международная конференция MMS-2005. Киев, 26-30 сент. 2005 г.-К., 2005.-Т.1.- С.414-415*.
36. Влияние насыщения водородом на структуру, субструктуру и физические свойства Ti-Zr-Ni квазикристаллов / В.М. Ажажа, С.С.Борисова, О.М. Гриб, С.Н.Дуб, С.В.Малыхин, Б.А.Мерисов,

А.Т.Пугачёв, Г.Я. Хаджай // Современное материаловедение: достижения и проблемы : Международная конференция MMS-2005. Киев, 26-30 сент. 2005 г.-К., 2005.-Т.1.- С.416-417.

37. Изучение дефектной структуры квазикристаллов методами рентгеновской дифракции / С.В.Малыхин, А.Т.Пугачев, Л.И.Гладких, Е.Н. Решетняк // Фізичні явища в твердих тілах. Матеріали 7-ої Міжнародної конференції. Харків, 14-15 грудня 2005 р.- Харків: ХНУ.- 2005.- С. 83.

38. Механические свойства и пластичность $Ti_{41.5}Zr_{41.5}Ni_{17}$ квазикристаллов по данным наноструктурирования / С.В. Малыхин, А.Т. Пугачев, С.С. Борисова, В.М. Ажажа, С.Н. Дуб // Физика конденсированного состояния вещества при низких температурах. Международная конференция. Харьков, 20-22 июня 2006 г. – Харьков, 2006.-С.239-241.

39. Low temperature plastic deformation of structurally various copper polycrystals / V. Pustovalov, Y. Estrin, L. Fomenko, N. Isaev, M. Janecsek, S.Lubenets, S. Malykhin, A. Pugachov, E. Reshetnyak, V. Fomenko, S. Shumilin, R. Hellmig // The Book of Abstracts for "23rd European crystallographic meeting".- Leuven, Belgium, 6-11 Aug. 2006.- Vol.1.- P.63.

40. Ажажа В.М., Лавриненко С.Д., Лонин Ю.Ф., Пилипенко Н.Н., Серeda Б.В., Малыхин С.В., Пугачёв А.Т. Решетняк Е.Н., Топтыгин А.Л., Кузьменко Н.А. Структурные изменения в быстрозакаленных лентах металлических сплавов при радиационном воздействии // XVII Международная конференция по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению. Алушта, Крым, 4-9 сент.2006 г.- Алушта, 2006.- С.76.

41. Влияние облучения на структуру и субструктуру $Ti_{41.5}Zr_{41.5}Ni_{17}$ квазикристаллов / Н.А.Кузьменко, С.В.Малыхин, Ю.А.Похил, А.Т. Пугачёв, М.В.Решетняк, А.Л.Топтыгин // Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах: III-Всероссийская конференция ФАГРАН-2006. Воронеж, Россия, 8-14 окт. 2006 г.- Воронеж, 2006.- Т.1.-С.562-565.

42. Структура, субструктура и физико-механические свойства $Ti-Zr-Ni$ квазикристаллов / В.М.Ажажа, А.Т.Пугачев, С.В. Малыхин, С.Н. Дуб // Сб. тез. 45 Международной конференции "Актуальные проблемы прочности".- Белгород.-2006.- С.64.

43. Влияние радиационного фактора открытого космического пространства на структурное и напряженное состояние эпитаксиальных пленок титана / В.В. Гайворонская, С.В. Малыхин, Ю.А. Похил, А.Т. Пугачёв, Е.Н. Решетняк, А.Л. Топтыгин // Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах: III-Всероссийская конференция ФАГРАН-2006. Воронеж, Россия, 8-14 окт. 2006 г.- Воронеж, 2006.- Т.1.-С.513-515.

Малихін С.В. Механізми формування та процеси еволюції структури, напруженого стану і властивостей квазі- та нанокристалічних плівок металів під впливом зовнішніх чинників. - Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. - Харківський національний університет імені В.Н.Каразіна, Харків, 2008.

Дисертація присвячена вирішенню проблеми встановлення загальних закономірностей формування фазового складу, структури, напруженого стану та властивостей нано- та квазікристалічних плівок, що виготовлені в екстремальних умовах значного відхилення від рівноваги, та механізмів їх еволюції під дією зовнішніх чинників.

Розроблено нові та вдосконалено відомі методи дослідження напруженого стану, а також параметрів структури з урахуванням пружної деформації. З використанням комплексу методів встановлено, що тонкі кристалічні плівки і квазікристалічні стрічки мають градієнтний з товщиною розподіл параметрів структури, субструктури, напруженого стану і властивостей. Для стрічок системи Ti-Zr-Ni, які виготовлені способом швидкісного загартування, визначені режими отримання зразків однофазних або з переважним вмістом ікосаедричної квазікристалічної фази. Визначені межі її стабільності, досліджені теплофізичні та механічні властивості. Запропоновано механізм пластичної деформації квазікристалів при кімнатній температурі; на підставі експериментальних даних зроблено висновок про ізотропність модуля Юнга, коефіцієнта лінійного розширення та температури Дебая. Досліджені стимульовані хімічні реакції та зміни структурного та напруженого стану і властивостей кристалів і квазікристалів при опромінюванні іонами, квантами ВУФ, рентгенівськими променями та при насиченні воднем.

Ключові слова: рентгенівська дифрактометрія, тонкі плівки, квазікристали, стабільність, структура, структурні дефекти, залишкові напруження, опромінення, модуль Юнга, температура Дебая, насичення воднем.

Малыхин С.В. Механизмы формирования и процессы эволюции структуры, напряженного состояния и свойств квази- та нанокристаллических пленок металлов под влиянием внешних факторов.- Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела.- Харьковский национальный университет имени В.Н.Каразина, Харьков, 2008.

Диссертация посвящена решению проблемы установления общих закономерностей формирования фазового состава, структуры, напряженного состояния и свойств нано- и квазикристаллических образцов, которые получаются в экстремальных условиях значительного отклонения от равновесия и механизмов их эволюции под действием внешних факторов.

В ней разработана и внедрена в исследование напряженного состояния кристаллов со сложной решеткой методика рентгеновской тензометрии в модели плосконапряженного состояния. Она позволяет независимо вычислять значения двух составляющих главных напряжений и значения параметров кристаллической решетки за вычетом напряжений в монокристаллических и высокотекстурных образцах различной симметрии. Для лент систем Ti-Zr-Ni, Ti-Hf-Ni, Zr-V и Zr-Al, полученных скоростной закалкой, исследована зависимость фазового состава и структуры от элементного состава и режимов синтеза. Найдены оптимальные параметры синтеза однофазных икосаэдрических квазикристаллов в Ti-Zr-Ni системе. Определены границы температурной стабильности квазикристаллической фазы. Исследована зависимость совершенства икосаэдрической структуры: ее параметра квазикристалличности, размера областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей, величины средних микродеформаций и плотности фазонных дефектов от режимов синтеза. Для изучения напряженного состояния квазикристаллических образцов впервые внедрена методика рентгеновских многократных наклонных съемок, а для получения характеристик субструктуры: среднего размера областей когерентного рассеяния и средних микродеформаций – метод аппроксимации. Установлено, что действующие в лентах остаточные макронапряжения уравниваются в поперечном сечении образцов. Напряжения сжатия действуют со стороны, что контактировала с поверхностью охлаждающего диска, а напряжения растяжения (≈ 140 МПа) действуют на противоположной поверхности лент. По изменению интенсивности и положения дифракционных максимумов от различных кристаллографических плоскостей при температурах от 80 до 300 К исследованы теплофизические свойства $Ti_{41,5}Zr_{41,5}Ni_{17}$ квазикристаллов и установлено, что их температура Дебая и коэффициент линейного расширения составляют соответственно $\Theta_D = 315 \pm 10$ К и $\alpha = (8,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$ К⁻¹ и являются величинами изотропными.

Методом наноиндентирования исследованы физико-механические свойства и механизм деформации икосаэдрических квазикристаллов системы Ti-Zr-Ni. Определено, что для икосаэдрической фазы с высоким совершенством структуры модуль нормальной упругости и нанотвердости составляют соответственно 113 ± 1 ГПа и $7,1 \pm 0,2$ ГПа, и являются величинами изотропными. Показано, что характер деформации *i*-фазы при комнатной температуре существенно отличается от деформации кристаллов. Разработана модель процесса деформации квазикристаллов при $T=300$ К. Установлено, что энергия активации пластической деформации Ti-Zr-Ni квазикристалла равна $0,70 \pm 0,5$ эВ/ат.

Исследованы стимулированные химические реакции, изменения структуры, напряженного состояния и свойств кристаллов и квазикристаллов при низко- и среднеэнергетическом облучении ионами, квантами ВУФ и рентгеновскими лучами, насыщении водородом. Показано, что в объеме образцов далеко за пределами поглощения происходит существенное изменение параметров структуры, плотности структурных дефектов и напряженного состояния. При увеличении дозы эффект состоит в начальном повышении совершенства исходной структуры, а затем в накоплении вторичных радиационных дефектов.

Изучены закономерности формирования и механизмы изменения при внешнем воздействии фазового состава и текстуры, величины и распределения остаточных напряжений, уровня микродеформаций и размера областей когерентного рассеяния, типа и плотности структурных дефектов в кристаллических наноструктурированных и квазикристаллических объектах. Установлено, что тонкие кристаллические пленки и квазикристаллические ленты имеют градиентное по толщине изменение параметров структуры, субструктуры, напряженного состояния и свойств. Сделан вывод о том, что формирование и изменение структурного и напряженного состояния в условиях отклонения от условий равновесия происходит во взаимной связи параметров характеризующих структуру и внутренние напряжения, приводя к снижению согласно принципу Ле Шателье-Брауна начального неравновесия, и подчиняется обобщенному уравнению Гиббса-Дюгема.

Ключевые слова: рентгеновская дифрактометрия, тонкие пленки, квазикристаллы, стабильность, структура, структурные дефекты, остаточные напряжения, облучение, модуль Юнга, температура Дебая, насыщение водородом.

Malykhin S.V. Formation mechanisms and evolution processes of structure, stress state, and properties changes in quasi-and nano-crystalline metal films under external factors.- Manuscript.

Thesis on the scientific degree of doctor of physical and mathematical sciences on the specialty of 01.04.07 – solid state physics - Kharkov National University named by V.N. Karazin, Kharkov, 2008.

The thesis is devoted to the problem of establishing general regularities of phase composition, structure, stress state, and properties in nano- and quasi-crystalline samples prepared under extreme conditions significantly deviated from equilibrium, and mechanisms of their evolution under external factors.

Some new methods have been developed, and the known ones have been modified for studying the stress state, and structure parameter determination taking elastic strain in account. Using a complex of the methods, thin crystalline films and quasi-crystalline ribbons have been established to have a gradient depth distribution of the structure and substructure parameters, stress state, and properties. The prepara-

tion regimes of quasi-crystalline single-phase samples or the ones with prevailing icosahedral phase have been determined for rapidly quenched Ti-Zr-Ni ribbons. The stability range has been defined for the icosahedral phase, and its thermo-physical and mechanical properties have been studied. A mechanism of room temperature plastic deformation is proposed. Based on the experimental data, Young modulus, linear expansion coefficient, and Debye temperature were concluded to be isotropic over the quasi-crystals. The stimulated chemical reactions as well as structural, stress state, and property changes caused by ion-, VUV-, and X-ray irradiation and hydrogen saturation in crystals and quasi-crystals were investigated.

Key words: X-ray diffraction, thin films, quasi-crystals, stability, structure, structure defects, residual stress, irradiation, Young modulus, hydrogen saturation.