
Ю.В. МІЛЬМАН, М.О. ЄФІМОВ

КВАЗІКРИСТАЛИ – НОВА АТОМНА СТРУКТУРА ТВЕРДОГО ТІЛА І МАТЕРІАЛИ З КОМПЛЕКСОМ НЕЗВИЧАЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

Нобелівську премію 2011 року в галузі хімії одержав Даніель Шехтман (Dan Shechtman), професор Техніону – Ізраїльського технологічного інституту (Хайфа), за відкриття квазікристалів. Результати його досліджень стали новою парадигмою в науці, змінивши традиційні уявлення про кристали.

Даніель Шехтман (Dan Shechtman) народився в Тель-Авіві 24 січня 1941 року. Навчався в Техніоні – Ізраїльському технологічному інституті, де 1972 року здобув ступінь PhD. Наступні три роки Шехтман працював в США у Дослідницькій лабораторії ВВС при авіабазі Райта–Паттерсона (штат Огайо), вивчаючи мікроструктуру та властивості алюмінідів титану. Повернувшись у 1975 році на батьківщину, він влаштувався на факультет матеріалознавства в Техніоні, де і працює до цього часу.

Важливу роль у науковій кар'єрі професора Шехтмана відіграли дві трирічні творчі відпустки в Сполучених Штатах. Упродовж 1981–1983 років він перебував в Університеті Джонса Хопкінса (Балтимор), де спільно з Національним інститутом стандартів і технологій займався вивченням швидкоохолоджених сплавів алюмінію з перехідними металами. Результатом цих досліджень стало відкриття ікосаедричної фази і подальше відкриття квазіперіодичних кристалів. У 1992–1994 роках Шехтман у Національному інституті стандартів і технологій досліджував вплив дефектних структур у кристалах, вирощених методом хімічного осадження з газової фази, на їхні ріст і властивості.

Наукові досягнення Шехтмана було відзначено численними нагородами, зокрема міжнародною премією Американського фізичного товариства за дослідження в галузі нових матеріалів (1987), премією Ротшильда з інженерії (1990), премією Х. Вейцмана за досягнення в галузі науки (1993), Державною премією Ізраїлю з фізики (1998), премією Вольфа з фізики (1999).

1996 року Шехтмана обрано членом Ізраїльської академії наук, 2000 року – членом Національної технічної академії США, 2004 року – членом Європейської академії наук.

Квазікристали (КК) є твердими тілами. Як правило, це інтерметалідні фази, в яких існує чітка впорядкована упаковка атомів і дальній орієнтаційний порядок, але відсутня періодичність у розташуванні атомів. КК характеризуються ротаційною симетрією 5-го, 8-го, 10-го або 12-го порядку, яка заборонена в кристалах. Незважаючи на порівняно нещодавнє відкриття, квазікристали поступово завойовують місце серед матеріалів з широким спектром експлуатаційних властивостей, що використовуються в промисловості.

Д. Шехтман відкрив КК у ході вивчення сплаву $Al_{0,86}Mn_{0,14}$, який одержували після швидкого загартування з рідкого стану (швидкість охолодження з розплаву близько 1 млн град/с). Зразок сплаву розсіював пучок електронів і рентгенівські промені,



Даніель ШЕХТМАН

утворюючи чітку дифракційну картину, але при цьому вона мала точкову симетрію п'ятого порядку. Фігури травлення на поверхні так само мали симетрію п'ятого порядку. Опублікувати отримані результати вдалося лише після тривалої спільної роботи (2 роки) з відомим кристалографом Джоном Каном (John Sahn), Іланом Блехом (Ilan Blech) і Денісом Гратіасом (Denis Gratias) [1]. За пропозицією Дж. Кана квазікристали спочатку назвали «шехтманітами».

Ці результати були незвичайними, оскільки вони експериментально доводили наявність у матеріалі симетрії 5-го порядку, за якої існування періодичної тривимірної кристалічної ґратки виявляється неможливим, бо не можна замостити площину і тривимірний простір, використовуючи лише фігури з симетрією п'ятого порядку. Згодом з'ясувалося, що хоча в нових матеріалах немає періодичності в розташуванні атомів, в математичному сенсі там є квазіперіодичність. Це стало підставою для впровадження терміна «квазікристали» після публікації статті Д. Левіна та П. Штейнхардта «Квазікристали: новий клас упорядкованих структур» [2].

Минуло чимало часу, доки наукова громадськість сприйняла реальність існування

КК. Так, 1985 року в журналі Nature з'явилася стаття Л. Паулінга, в якій він припускав, що дифракційна картина з симетрією 5-го порядку, отримана Д. Шехтманом, була просто результатом певного розташування атомів внаслідок двійникування [3].

Структура більшості кристалів заснована на таких простих геометричних фігурах, як куб, тетраедр та октаедр. Було встановлено, що на відміну від них структура КК заснована, головним чином, на іншій геометричній фігурі — ікосаедрі. Ікосаедр — це багатогранник, що має 20 граней, кожна з яких є правильним трикутником (рис. 1).

У тривимірному просторі 4 атоми, якщо їх зобразити у вигляді сфер, щільно упаковуються в тетраедр. З невеликими спотвореннями 20 тетраедрів повністю упаковуються в ікосаедр, що складається з 13 атомів, один з яких розташований у центрі, а 12 — на поверхні. Однак ікосаедр має осі п'ятого порядку, і при заповненні ними простору виникає неузгодженість. Власне, і сам ікосаедр недосконалий, оскільки між 12 атомами (що відображуються як сфери) на поверхні є невеликі проміжки. Відстань між атомами на поверхні приблизно на 5% більша, ніж відстань до центрального атома. Додавання нових атомів у вигляді атомного шару поверх ікосаедра лише збільшує таку неузгодженість. Тому КК зазвичай утворюються ікосаедричними кластерами, між якими розташовуються «склеювальні» атоми, які можуть мати інший розмір,



що зменшує або компенсує неузгодженість. Розрахунки за методами молекулярної динаміки свідчать, що невеликі ділянки з ікосаедричною симетрією можуть траплятися в щільних переохолоджених рідинах. Якщо така холодна рідина утворює до кристалізації скло (аморфний стан), воно складається з кількох невеликих ікосаедричних кластерів. У цих аморфних сплавах спостерігається ближній ікосаедричний порядок у багатьох малих ділянках. Низка теоретичних моделей, зокрема дисклінаційна модель структури аморфних сплавів, пояснює наявність локальної симетрії п'ятого порядку в аморфних матеріалах. За дещо меншої швидкості охолодження, ніж необхідно для формування аморфного стану, в деяких інтерметалідних розплавах утворюється квазікристалічна структура, що складається з ікосаедричних кластерів розміром 1 нм і більше. При цьому деяке неузгодження між кластерами частково або повністю компенсується «склеювальними» атомами в інтерметалідних сплавах з оптимально підібраним складом.

Дещо пізніше від роботи Шехтмана, у 1985 році було відкрито декагональну симетрію [4], в якій є осі симетрії 10-го порядку. Існують також октагональні КК з осями симетрії 8-го порядку та додекагональні КК з осями симетрії 12-го порядку. Дека-, окта- та додекагональні КК квазіперіодичні у двох вимірах з одним періодичним напрямом, що збігається з осями симетрії 8-го, 10-го або 12-го порядку. Ікосаедричні КК квазіперіодичні у всіх трьох вимірах і мають 12 поворотних осей симетрії 5-го порядку.

Сьогодні відкриття КК розглядають як найвизначніше досягнення матеріалознавства ХХ століття, поряд з відкриттям аморфних металевих сплавів, високотемпературних надпровідників і нанокристалічних матеріалів. Робота, розпочата Д. Шехтманом та його колегами, ініціювала інтенсивні теоретичні й експериментальні дослідження КК. До неї були залучені найвідоміші вчені в галузі фізики та хімії твердого тіла. З позицій застосовності для опису КК переглядалися статті, написані раніше.

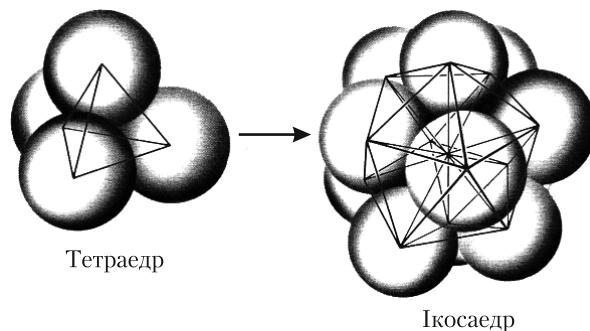


Рис. 1. Упаковка атомів у квазікристалі

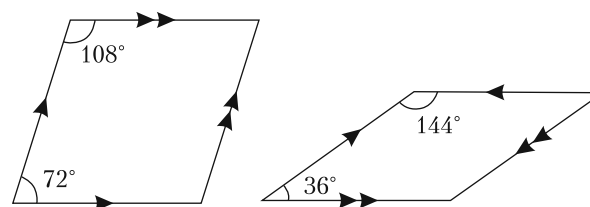


Рис. 2. Два ромби («товстий» і «тонкий»), з яких складається двовимірна мозаїка Пенроуза

Вдалою знахідкою виявилось використання для опису квазікристалічної структури відомої на той час мозаїки («паркету») Р. Пенроуза. За допомогою мозаїки Пенроуза можна щільно замостити плоску поверхню атомною структурою, в якій є дальній орієнтаційний порядок і симетрія п'ятого порядку, але немає трансляційної симетрії. Якщо вузлові точки мозаїки замінити атомами, мозаїка Пенроуза стає прийнятним аналогом двовимірного квазікристала. Пенроуз знайшов мозаїку, яка утворюється всього 2 ромбами. Внутрішні кути одного ромба дорівнюють 36 і 144° («тонкий ромб»), а другого – 72 і 108° («товстий ромб») (рис. 2). Ромби збираються разом за певними правилами, за якими вони підганяються один до одного так, що забезпечується узгодження стрілок на їхніх сторонах (рис. 2).

У мозаїці Пенроуза відношення числа «товстих» ромбів до числа «тонких» дорівнює значенню золотого перетину ($\tau = \frac{1+\sqrt{5}}{2} \approx 1,618$). Оскільки це число ірраціональне, то в мозаїці Пенроуза не можна виділити елементарну

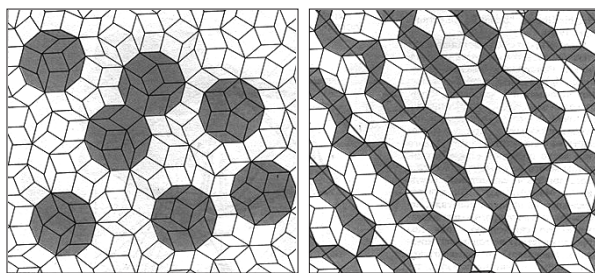


Рис. 3. Мозаїка Пенроуза

комірку, яка містила б ціле число ромбів кожного виду і забезпечувала б формування всієї ґратки.

Мозаїку Пенроуза зображено на рис. 3. Видно, що в ній справді немає напрямків, у яких спостерігалася б періодичність розташування атомів (вузлів ґратки). У «паркеті» Пенроуза неможливо виділити елементарну комірку, отже безліч «товстих» і «тонких» ромбів аперіодичні. Разом з тим у цій мозаїці можна вирізнити велику кількість десятикутників, причому всі вони матимуть цілком однакові орієнтації. Це свідчить про наявність дальнього орієнтаційного порядку.

Якщо в мозаїці Пенроуза заштрихувати всі ромби, сторони яких паралельні заданому напрямку, то утворюються системи паралельних квазіплощин, віддалених одна від одної на приблизно однакову відстань. Таких систем квазіплощин виявляється 5, і вони перетинаються під кутами, кратними 72° ($1/5$ повного кута в 360°) (рис. 3). Множину квазіплощин можна уподібнити множині вузлових площин у «справжньому» кристалі. Такі квазіплощини, як і кристалографічні площини звичайного кристала, розсіюватимуть пучки рентгенівських променів або електронів, створюючи дифракційну картину, що відповідає поворотній симетрії п'ятого порядку.

Існує інший, проекційний, спосіб одержання КК структур. Якщо до кожної з трьох ортогональних осей КК додати змінні величини x_1^1, x_2^2, x_3^3 , то в 6-вимірному просторі, що описується трьома ортогональними осями x_1, x_2, x_3 і трьома змінними x_1^1, x_2^2, x_3^3 , КК матимуть періодичну структуру куба. Усі розрахунки проводять у періодичній 6-ви-

мірній ґратці, а потім проектують у 3-вимірний простір.

Електронна структура КК зазвичай характеризується близькістю поверхні Фермі до мінімуму на кривій густини станів. Через це міжатомні зв'язки в КК мають переважно ковалентну природу, що зумовлює специфічний і часто унікальний характер фізико-хімічних властивостей КК.

Саме завдяки ковалентному міжатомному зв'язку і наявності псевдощільнини в енергетичному спектрі КК мають високий електроопір, який знижується з підвищенням температури та збільшенням дефектності, як це відбувається у напівпровідниках. Наприклад, у відпаленому КК Al-Cu-Fe питомий електроопір досягає $\rho_{0,4K} = 0,01 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, що відповідає рівню електроопору напівпровідників. Теплопровідність КК-фази Al-Cu-Fe становить $1-2 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1}\text{К}^{-1}$, тобто є дуже низькою і близькою до теплопровідності оксидної кераміки ZrO_2 [5].

Роботу Е. Хорнбогена і М. Шендла [6] можна вважати одним з перших досліджень, присвячених механічним властивостям КК. Її автори дійшли висновку, що реальне напруження зсуву КК τ дорівнює 4 ГПа , що наближається до теоретичної міцності. При індентуванні навколо відбитка твердості можна спостерігати навали, як у пластичному металі. На жаль, коли було одержано масивні зразки КК, виявилось, що за кімнатної температури вони крихкі і пластичність з'являється лише за температур, вищих від $0,8 T_{пл}$. Однак пластичність при локальному навантаженні виявилася дуже важливою властивістю КК, що зумовило їх ефективне застосування, зокрема для дисперсного зміцнення металів.

На відміну від кристалічних матеріалів, де нормальним є процес деформаційного зміцнення, а відпал, що зумовлює зменшення дефектності структури, знижує напруження текучості, у КК вдосконалення структури при відпалі призводить до підвищення напруження текучості, а пластична деформація — до його зниження (рис. 4).

Пряме спостереження деформованого КК методом просвічуючої електронної мікроско-

пії (ПЕМ) свідчить, що деформація КК має переважно дислокаційний характер [8, 9]. Дислокації в КК мають фононну і фазонну складові спотворень, а вектор Бюргерса дислокації містить фононну і фазонну компоненти: $\mathbf{b} = \mathbf{b}_{\text{фон}} + \mathbf{b}_{\text{фаз}}$. Фононна компонента — це звичайна трансляційна складова. Фазонна компонента призводить до формування фазонних дефектів (ФД), які є локальними порушеннями атомної структури КК. Інше кажучи, головною особливістю досконалих дислокацій в КК є те, що кожна з них створює навколо себе як звичайні пружні викривлення, так і незвичайні (відсутні у кристалах) локальні порушення атомної структури КК — ФД. Фазонні дефекти можуть переміщуватися лише внаслідок дифузії, що поряд з високим значенням напруги Пайерлса, властивим ковалентним кристалам, зумовлює високі значення межі текучості й твердості. Саме наявність ФД і збільшення їхньої щільності під час деформації призводять до того, що на кривій деформації за стадією зміцнення спостерігається стадія інтенсивного знеміцнення внаслідок локального зниження потенційних бар'єрів Пайерлса в найбільш дефектних ділянках. Завдяки відпалу вдосконалюється квазікристалічна структура, знижується щільність ФД, підвищується межа текучості і твердість. Таке поведження КК протилежне звичайному поведженню кристалів під час деформації та відпалу.

Розрізняють стабільні й метастабільні КК. Більшість КК метастабільні, і їх можна одержати лише при швидкому охолодженні розплаву (хоча критична швидкість охолодження зазвичай нижча, ніж для отримання аморфних станів). Нині відомо понад 200 метастабільних КК. Стабільні КК виявлені в системах Al-Fe-Cu, Al-Cu-Li, Al-Cu-Mg, Al-Pd-Mn та інших і можуть бути отримані у вигляді моноквазікристалів. Найбільш відомі й вивчені КК на основі Al, однак існують також КК на основі V, Nb, Mn, Zn, Ti, Zr, Mg та інших металів.

Дослідження структури КК істотно розширило уявлення вчених про будову твердих тіл. Відзначимо, наприклад, новий тип

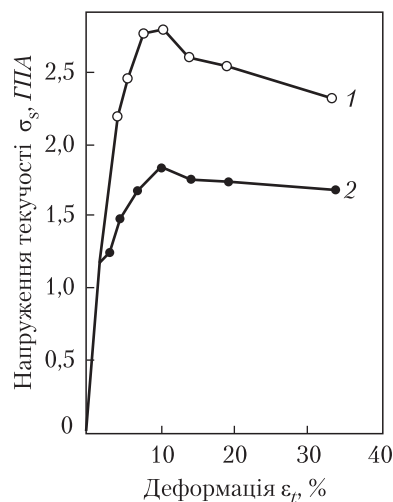


Рис. 4. Криві деформації КК $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ за кімнатної температури, отримані методом інденування, у відпаленому (1) і деформованому (2) станах [7]

матеріалів — наноквазікристали (НКК), які за своїми механічними властивостями істотно відрізняються як від нанокристалів, так і від КК. Наноквазікристали, на відміну від квазікристалів, можуть поєднувати дуже високу міцність з пластичністю за кімнатної температури. Енергія дислокації пов'язана з фазонним дефектом у КК: $E_{\text{фаз}} \sim d$, де d — розмір зерна, тоді як пружна енергія дислокації і в кристалі, і в КК становить $E_{\text{п}} \sim \ln d$. При цьому $E_{\text{п}} < E_{\text{фаз}}$, тобто енергія дислокації в КК переважно визначається величиною $E_{\text{фаз}}$. Отже, зменшення розміру зерна і, особливо, створення нанорозмірних зерен призводить до значно різкішого зниження енергії дислокації в КК ($\sim d$), ніж у кристалі ($\sim \ln d$). У НКК істотно зростає рухливість дислокацій і зменшується енергія їх утворення; ФД легше виходять на межі нанозерен, ніж у звичайних КК.

Разом з тим НКК значно відрізняються і від нанокристалів (НК). У НКК, на відміну від НК, рухливість дислокацій нижча, і дислокації можуть існувати всередині зерен, оскільки вони не так швидко, як в НК, виходять на межі за рахунок сил зображення. Ці особливості НКК і зумовлюють деяку їхню пластичність за кімнатної температури [10], на

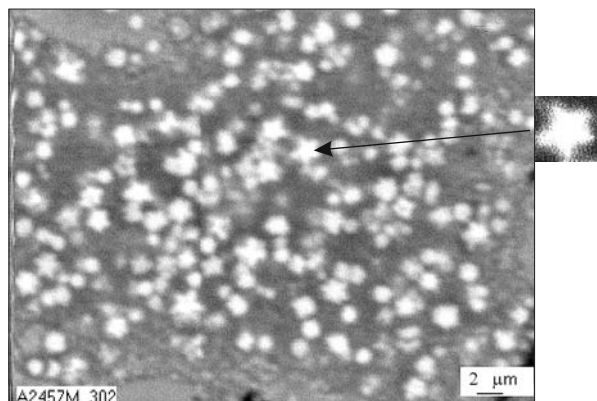


Рис. 5. Квазікристалічні частинки у сплаві $\text{Al}_{94}\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{3.5}$, який одержано водним розпиленням [14]

відміну від КК. У той же час пластичність кристалічних матеріалів зі зменшенням розміру зерна і переходом до НК знижується. Фізика деформування наноквазікристалів є принципово новим напрямом матеріалознавства.

Відкриття КК поставило питання про організацію та стабільність конденсованого стану матеріалу. Наприклад, дослідження КК дало змогу істотно розвинути уявлення про кластерну структуру матеріалів.

З'ясувалося, що КК можуть стати корисними матеріалами з унікальними фізико-хімічними властивостями. Потенційне застосування КК було зрозуміле відразу після відкриття, а реальне технологічне впровадження стало можливим пізніше, після систематичного вивчення унікальних фізико-хімічних властивостей КК, серед яких слід відзначити такі:

- низька щільність;
- висока твердість, що зберігається за підвищених температур;
- високий модуль Юнга;
- низька теплопровідність (на рівні оксидної кераміки);
- висока корозійна стійкість;
- низька поверхнева енергія;
- низький коефіцієнт тертя;
- коефіцієнт термічного розширення, близький за значенням до коефіцієнта термічного розширення металів;
- широкий діапазон електроопору ρ і типу залежності $\rho(T)$, в тому числі матеріа-

лів з низькою електропровідністю на рівні напівпровідників.

Застосування КК як конструкційного матеріалу без в'язкої зв'язки обмежене їхньою крихкістю. Проте як покриття КК мають широке застосування і великі перспективи. Пластичність КК за кімнатної температури, оцінена за методом індентування [11], становить $\delta_H \approx 0,7$. Матеріали набувають пластичності під час стандартних механічних випробувань на розтяг, якщо $\delta_H \geq 0,9$. Однак як покриття матеріали можна використовувати при $\delta_H > 0,4$. Зазначимо також, що більшість керамічних матеріалів мають $\delta_H = 0,4 \div 0,5$, але їх використовують як покриття.

Отже, з добре відпрацьованою технологією нанесення (відсутність мікроруйнування й низький рівень внутрішніх напружень) мала пластичність не є перешкодою для застосування КК як покриття. Так, у Франції вже широко використовують Al-Cu-Fe(-Cr) покриття у предметах домашнього побуту (сковороди, праски тощо) [12], в Іспанії проведено стендові випробування авіаційних двигунів з Al-Co-Fe-Cr покриттями в ролі термічних бар'єрів [13]. У США передбачається використовувати КК, завдяки їхній високій твердості та зносостійкості за підвищених температур, для покриттів на корпусах ракет. Слід також зазначити, що намічається використання КК матеріалів для акумулювання водню у водневій енергетиці. Цей напрям зумовлений як хімічним складом КК, так і нещільною упаковкою атомів.

Поєднання високих значень твердості, пружних характеристик і низької щільності й деякої пластичності зробило НКК вельми перспективним матеріалом для дисперсійного зміцнення металів і сплавів. Часто у структурі дисперсно-зміцнених сплавів, що містять КК, симетрія 5-го порядку виявляється навіть у формі частинок (рис. 5).

Мартенсито-старіючу сталь (складу Fe-12%Cr-9%Ni-2%Cu-1%Ti) також було зміцнено наночастинками КК 1–50 нм у діаметрі. Було досягнуто міцності 3 ГПа, і відтепер така сталь може використовуватись у

Застосування квазікристалічних матеріалів

Галузь застосування	Властивість	Склад КК
Акумулявання водню	Висока адсорбційна здатність до водню	На основі Ti
Термічні бар'єри (авіаційні турбіни, турбіни електрогенераторів, дизелі, автомобільна індустрія)	Низька теплопровідність і коефіцієнт термічного розширення, близький за значенням до коефіцієнта термічного розширення металів	Al–Co–Cr–Fe, Al–Cu–Fe
Селективні поглиначі світла	Поглинання світлового випромінювання певних довжин хвиль	Al–Cu–Fe, Al–Cu–Fe–Cr
Антипригарні покриття для хімічних реакторів, кухонного посуду тощо	Опір корозії, висока твердість, низька поверхнева енергія (відсутність прилипання)	Al–Cu–Fe–Cr
Покриття для інструменту	Опір зносу, низький коефіцієнт тертя	Al–Cu–Fe–B, Al–Pd–Mn
Каталізатори в хімічних реакціях	Каталітична активність	Al–Pd, Al–Pd–B, Al–Pd–Fe, Al–Pd–Mn, Al–Pd–Cr, Al–Cu–Fe, Al–Cu–Co, Al–Pd–Co
Дисперсійно-зміцнювальні частинки в алюмінієвих сплавах і сталях	Твердість і високі механічні властивості за підвищених температур	Системи на основі Al–Fe–Cr, мартенсито-старіючі сталі

виробництві хірургічних інструментів і лез для електробритв.

Основні галузі застосування КК матеріалів різних типів наведено в таблиці.

Таким чином, нові КК і НКК матеріали надзвичайно перспективні для застосування в різних галузях промисловості. Немає сумніву, що потенційні можливості КК будуть розкриватися і надалі, в міру вивчення їх електронної будови та фізико-хімічних властивостей.

Квазікристали вносять деяку таємничість у фізику твердого тіла. Це пов'язано з відсутністю трансляційної симетрії в розташуванні атомів і наявністю ротаційної симетрії 5-го порядку, що зумовлює необхідність використовувати для опису їхньої структури ірраціональні числа, зокрема золотий перетин, а також багатовимірний простір. Електронна теорія матерії стосовно КК також підлягає суттєвому розвитку. Вивчення властивостей КК потребує нових досліджень у галузі фізики і хімії твердого тіла, кристалографії і навіть математики.

Українські вчені посідають гідне місце серед дослідників квазікристалів у світі. Один з авторів цієї статті (Ю.В. Мільман) ознайо-

вився з роботами групи Д. Шехтмана ще в 1992 році, коли читав лекції в Ізраїлі. З того часу у відділі фізики висококомічних і метастабільних сплавів Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича (ІПМ) виконано значний обсяг досліджень у галузі фізики міцності КК (за участю Д.В. Лоцко, М.О. Єфімова та О.І. Сірка). Нині в ІПМ розроблено методики одержання квазікристалічних порошків, покриттів і масивних виробів. Серед наукових результатів співробітників Інституту відзначимо такі [15, 16].

1. Отримано нові дані про механізм деформації КК і вперше одержано криві деформації цих кристалів за кімнатної температури (рис. 4).

2. Розвинено наукові уявлення і спільно зі співробітниками Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона (ІЕЗ) отримано експериментальні дані про механічні властивості наноквазікристалів [10].

3. Розроблено нові висококомічні алюмінієві сплави, зміцнені нанодисперсними частинками КК, для підвищених температур і технологію їх отримання [14].

4. Під керівництвом проф. Т.Я. Великанової розвинено уявлення про фазову рівновагу

і побудовано діаграми стану в системах з КК фазами.

В Інституті металофізики ім. Г.В. Курдюмова (ІМФ) вивчено особливості дифузії в КК (проф. Л.Н. Ларіков). У відділі д.ф.-м.н. Г.І. Прокопенка винайдено метод отримання зміцнених КК частками поверхневих шарів у металах (методом ультразвукової ударної обробки). Ці роботи виконуються спільно з ІПМ.

В ІЕЗ ім. Є.О. Патона розроблено склади КК покриттів і технології їх нанесення як газотермічними методами (проф. Ю.С. Борисов), так і методом швидкісного електронно-променевого випаровування (проф. А.І. Устинов). А.І. Устинов зі співробітниками розробили також технологію одержання наноквазікристалів.

У Харківському фізико-технічному інституті (ХФТІ) під керівництвом проф. В.М. Ажажі розроблено технологію отримання КК на основі титану і досліджено фізико-механічні властивості таких квазікристалів.

Ці та інші роботи українських учених створили значний науковий доробок для впровадження квазікристалів з їхніми унікальними властивостями у промисловість України.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Shechtman D., Blech I., Gratias D., Cahn J.W.* Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry // *Phys. Rev. Lett.* — 1984. — V. 53. — P. 1951–1953.
2. *Levine D., Steinhardt P.J.* Quasicrystals: a new class of ordered structures // *Phys. Rev. Lett.* — 1984. — V. 53. — P. 2477–2480.
3. *Pauling L.* Apparent icosahedral symmetry is due to directed multiple twinning of cubic crystals // *Nature.* — 1985. — V. 317. — P. 512–514.
4. *Bendersky L.* Quasicrystal with one-dimensional translational symmetry and a tenfold rotation axis // *Phys. Rev. Lett.* — 1985. — V. 54. — P. 1461–1463.
5. *Адеева Л.И., Борисова А.Л.* Квазикристаллические сплавы как новый перспективный материал для защитных покрытий // *Физика и химия твердого тела.* — 2002. — Т. 3, № 3. — С. 454–465.
6. *Hornbogen E., Schandl M.* Probing Mechanical Properties of Quasicrystalline Aluminium Alloys // *Z. Metallkunde.* — 1992. — V. 83. — P. 128–131.
7. *Белоус А.Н., Мильман Ю.В., Лоцко Д.В. и др.* Исследование методом индентирования механических свойств квазикристаллического компакта системы Al-Cu-Fe, полученного горячим прессованием под высоким давлением // *Электронная микроскопия и прочность материалов.* — К.: ИПМ НАНУ, 1998. — Вып. 9. — С. 198–213.
8. *Brunner D., Plachke D., Carstanjen H.* The strain-softening phenomenon of icosahedral Al-Pd-Mn single quasicrystals // *Mater. Sci. Eng. A.* — 2000. — V. 294–296. — P. 773–776.
9. Effect of plastic deformation on the electrical conductivity in single-quasicrystals of icosahedral Al-Pd-Mn // *Proc. 6th Int. Conf. Quasicrystals (26–30 May 1997, Tokyo, Japan)* — P. 545–548.
10. *Milman Yu.V., Ustinov A.I., Dub S.N. et al.* Mechanical properties of quasicrystalline Al-Cu-Fe coatings with submicron-sized grains // *Surf. Coat. Technol.* — 2007. — V. 201. — P. 5937–5943.
11. *Milman Yu.V., Galanov B.A., Chugunova S.I.* Plasticity characteristic obtained through hardness measurement // *Acta Met. Mater.* — 1993. — V. 41, № 9. — P. 2523–2532.
12. *Dubois J.-M., Proner A., Bucaille B. et al.* Quasicrystalline coatings with reduced adhesion for cookware // *Ann. Chim. Fr.* — 1994. — V. 19. — P. 3–25.
13. *Sanchez A., Garcia de Blas F.J., Algaba J.M. et al.* Application of quasicrystalline materials as thermal barriers in aeronautics and future perspectives of use for these materials // *Quasicrystals: MRS Symp. Proc.* — V. 553. — Warrendale: MRS, 1999. — P. 447–458.
14. *Milman Yu.V., Sirko A.I., Iefimov M.O. et al.* High strength aluminum alloys reinforced by nanosize quasicrystalline particles for elevated temperature application // *High Temp. Mater. Processes.* — 2006. — V. 25, № 1–2. — P. 19–29.
15. *Мильман Ю.В.* Квазикристаллы. Структура и свойства. Неорганическое материаловедение (энцикл. изд.). Основы науки про материалы. — К.: Наук. думка, 2008. — Т. 1. — С. 382–404.
16. *Мильман Ю.В., Гончарова И.В.* Наноквазикристаллы. Структура, механические свойства и применение // *Перспективные материалы / под ред. Д.Л. Мерсона.* — Т. 3. — Тольятти, Москва: ТГУ, МИСИС, 2009. — С. 5–54.