

На правах рукописи



Галияхметова Лейсан Халиловна

**Устойчивость и механические свойства трехмерных  
углеродных наноматериалов с  $sp^2$  и  $sp^3$  гибридизацией**

Специальность: 01.04.07 – физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Уфа – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте проблем сверхпластичности металлов Российской академии наук (ИПСМ РАН).

Научный руководитель: **Баимова Юлия Айдаровна**  
доктор физико-математических наук, профессор  
РАН, ведущий научный сотрудник ИПСМ РАН

Официальные оппоненты: **Косевич Юрий Арнольдович**  
доктор физико-математических наук, главный  
научный сотрудник, Федеральное государственное  
учреждение науки Федеральный исследовательский  
центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

**Маслов Михаил Михайлович**  
кандидат физико-математических наук, доцент,  
Институт нанотехнологий в электронике,  
спинтронике и фотонике Федерального  
государственного автономного образовательного  
учреждения высшего образования «Национальный  
исследовательский ядерный университет «МИФИ»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Челябинский государственный университет»

Защита состоится « 27 » мая 2021 г. в 16.00 часов на заседании  
диссертационного совета Д 002.080.03 при Федеральном государственном  
бюджетном учреждении науки Институт проблем сверхпластичности металлов  
Российской академии наук, расположенном по адресу: РБ, 450001, г. Уфа, ул.  
Степана Халтурина, 39.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИПСМ РАН по  
адресу: <http://www.imsp.ru/>

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2021 г.

Отзывы и замечания по автореферату в двух экземплярах, заверенные  
печатью, просьба высылать на имя ученого секретаря диссертационного  
совета по адресу: 450001, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Степана  
Халтурина, 39.

Ученый секретарь диссертационного  
совета Д.002.080.03,  
кандидат технических наук



Саркеева Айгуль Анваровна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Развитие современной науки и новых технологий невозможно без разработки и изучения свойств новых наноматериалов [1-3]. Интерес к наноматериалам на основе полиморфов углерода можно объяснить их уникальными электронными, физическими, механическими, оптическими и химическими свойствами, что делает их перспективными для будущих применений.

Существует большое количество наноразмерных углеродных  $sp^2$  структур, например, фуллерены, чешуйки или наноленты графена, углеродные нанотрубки (УНТ) [4-6]. Слабые межатомные силы Ван-дер-Ваальса, соединяющие структурные элементы, ответственны за формирование большого разнообразия трехмерных углеродных наноматериалов, таких как графит, фуллерит, системы УНТ [7-9]. При больших давлениях и температурах может происходить частичная или полная полимеризация углерода  $sp^2$ -типа, приводящая к формированию алмазоподобных фаз, содержащих углерод  $sp^3$ -типа, которые также представляют большой интерес для практических приложений. Подобные объемные углеродные наноматериалы находят применение при создании композитов, в области хранения и транспортировки водорода, в разработке сверхтвердых покрытий, устройств получения возобновляемой энергии, в медицине, электронике и пр. Рассматриваются возможности использования данных материалов для создания суперконденсаторов или электродов в устройствах преобразования энергии. В настоящее время активно разрабатываются достаточно экономичные и экологически чистые способы получения углеродных наноматериалов. Перспектива их применения может быть раскрыта в результате изучения их структуры и механических свойств.

Прежде чем приступить к трудоемким и дорогостоящим экспериментальным методам исследования углеродных наноматериалов целесообразно сначала провести изучение этих материалов методами компьютерного моделирования, позволяющее отобрать наиболее перспективные наноструктуры, а также ускорить процессы их изучения и разработки. Одним из распространенных методов, используемых в исследовании углеродных материалов, является метод молекулярной динамики, опирающийся на использование эмпирических межатомных потенциалов.

Таким образом, представляет интерес изучение методами молекулярной динамики различных типов объемных углеродных наноматериалов, их устойчивости и структурных характеристик, механических свойств, а также деформационного поведения.

В работе рассмотрено два вида объемных углеродных наноматериалов:  $sp^2$ -структуры на основе молекул фуллерена (фуллериты) и  $sp^3$  углеродные алмазоподобные фазы (УАФ) на основе фуллереноподобных молекул, графена и УНТ.

**Степень разработанности темы исследования.** Несмотря на большое число работ, проводимых во всем мире по изучению структуры и свойств

углеродных наноматериалов, существует множество нерешенных проблем, обусловленных большим разнообразием возможных структур и способов воздействия на эти структуры, что указывает на актуальность темы и необходимость продолжения исследований в данном направлении.

**Целью диссертационной работы** является изучение методами молекулярной динамики объемных углеродных наноматериалов на основе полиморфов углерода с  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизацией, определение их устойчивости, исследование их механических свойств и деформационного поведения.

Для достижения поставленных целей решались **следующие задачи**:

- создание молекулярно-динамических моделей для изучения трехмерных углеродных материалов с различными структурными элементами;
- поиск среди фуллеритов и УАФ устойчивых равновесных трехмерных углеродных наноструктур;
- анализ кристаллов фуллерита с различной структурой, расчет констант упругости и выявление фуллеритов с ауксетическими свойствами (отрицательность коэффициента Пуассона);
- расчет констант упругости углеродных наноматериалов, в частности, полный анализ ауксетических свойств УАФ, полученных сшивкой фуллереноподобных молекул, листов графена или УНТ;
- анализ изменения структуры и свойств трехмерных наноматериалов на основе листов графена, фуллереноподобных молекул и УНТ при гидростатической деформации растяжения и сжатия.

**Научная новизна** результатов работы заключается в следующем:

1. Разработана модельная схема построения структуры углеродных материалов, состоящих из атомов углерода в  $sp^2$  (фуллериты) или  $sp^3$  гибридном состоянии (УАФ), на основе которой проводилось исследование их устойчивости и механических свойств.
2. Предложены критерии устойчивости УАФ на основе применения метода молекулярной динамики с реалистичным межатомным потенциалом: сохранение структуры в процессе минимизации энергии и в процессе деформации, а также соблюдение термодинамических критериев устойчивости.
3. Найдены устойчивые конфигурации фуллеритов и УАФ путем приложения малых деформаций, проведения аналитических расчетов и анализа технических констант упругости.
4. Исследованы несколько типов трехмерных наноструктур на основе фуллеренов и фуллереноподобных молекул, УНТ и листов графена. Впервые сделан полный анализ их модулей упругости (коэффициент Пуассона, модуль Юнга, модуль сдвига и объемный модуль) в зависимости от направления приложенного растяжения.
5. Впервые установлено, что некоторые УАФ и фуллериты являются частичными ауксетиками, то есть при определенном выборе оси растяжения они показывают отрицательный коэффициент Пуассона. Среди изученных углеродных структур найдено восемь новых ауксетиков. Рассчитаны

экстремальные значения модуля сдвига и модуля Юнга исследованных углеродных наноматериалов.

6. Впервые полностью описано деформационное поведение УАФ при положительном и отрицательном гидростатическом давлении. Выявлены критические значения напряжений/деформаций и рассмотрены структурные изменения в процессе деформирования устойчивых УАФ. Описаны механизмы деформации на основании анализа изменения валентных углов и длин ковалентных связей.

**Теоретическая значимость** данной диссертационной работы заключается в следующем:

- найдены трехмерные гибридные  $sp^2$ - и  $sp^3$ -наноструктуры на основе сшитых валентными связями аллотропов углерода, демонстрирующие аномальные упругие свойства, например, отрицательный коэффициент Пуассона;

- обнаружены новые, ранее не исследованные свойства фуллерита, а именно, найдены конфигурации с отрицательным коэффициентом Пуассона;

- показано, что среди УАФ, созданных на основе УНТ и листов графена, существуют конфигурации с отрицательным коэффициентом Пуассона;

- получены закономерности деформирования УАФ и выявлены основные структурные механизмы деформации при гидростатическом сжатии и растяжении.

Кроме того, полученные в работе результаты, позволяют подтвердить данные уже существующих теоретических исследований.

**Практическая значимость** работы заключается в том, что результаты, изложенные в диссертации, могут быть использованы для подготовки рекомендаций по синтезу новых углеродных алмазоподобных материалов с ранее не известными свойствами и расширению области применения УАФ.

**Методы исследования.** Исследования проводились методом молекулярной динамики с использованием стандартного, свободно распространяемого пакета программ LAMMPS. Межатомные взаимодействия описывались хорошо апробированным потенциалом AIREBO [10]. Также учитывались слабые Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия между  $sp^2$  полиморфами углерода, описываемые потенциалом Леннард-Джонса. Были разработаны собственные коды, позволяющие создавать трехмерные углеродные наноструктуры из заданных структурных элементов. С целью нахождения (мета)стабильных фаз решалась задача на минимизацию полной потенциальной энергии системы для различных начальных конфигураций атомов углерода. С использованием известных соотношений теории упругости проводился анализ ауксетических свойств УАФ [11-14]. По известным правилам пересчета упругих констант в новой системе координат, определялись оси одноосного растяжения и направления поперечной деформации, для которых коэффициент Пуассона принимает максимальные и минимальные значения, а также рассчитывался средний коэффициент Пуассона для поликристалла.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Установленные критерии устойчивости УАФ на основе полиморфов углерода (три критерия), согласно которым из 35 теоретически предложенных фаз, выделены четырнадцать, которые после минимизации энергии и приложения малых внешних воздействий сохраняют свою топологию.

2. Рассчитанные методом молекулярной динамики константы жесткости и податливости фуллеритов различного состава и УАФ, на основе которых был проведен детальный анализ технических коэффициентов упругости аналитическими методами.

3. Анализ технических коэффициентов упругости в различных направлениях кристаллической решетки, который позволил обнаружить среди УАФ на основе фуллереноподобных молекул, УНТ и листов графена новые материалы-ауксетики, а также фуллериты-ауксетики на основе фуллереноподобных молекул  $C_{48}$  с простой кубической (ПК) укладкой и фуллеренов  $C_{60}$  с (гранцентрированной кубической) ГЦК укладкой.

4. Закономерности деформационного поведения фуллеритов и УАФ при положительном и отрицательном гидростатическом давлении.

**Достоверность результатов**, изложенных в диссертационной работе, обеспечена использованием современных методов исследования, хорошо апробированных не только соискателем, но и другими известными авторами, работающими в области изучения углеродных наноструктур; сравнением полученных результатов, где это возможно, с известными литературными данными; физической непротиворечивостью результатов моделирования.

**Апробация работы и публикации.** Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на следующих конференциях: Школа-конференция стран СНГ «Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы» (Уфа, 2014, 2016, 2018, 2020); Международная школа-конференция для студентов, аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании» (Уфа, 2014, 2015, 2017, 2018); Международная школа-семинар «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах» (Барнаул, 2014, 2018, 2020); Международный семинар «Effect of external influences on the strength and plasticity of metals and alloys» (Барнаул, 2015); Международная молодежная научная конференция «ХЛП Гагаринские чтения» (Москва, 2016, 2017, 2018, 2019); 22 Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-22) (Ростов-на-Дону, 2016); Международная научная конференция «Актуальные проблемы прочности» (Севастополь 2016, Витебск 2018); Российская школа-симпозиум «Фундаментальные основы атомистического многомасштабного моделирования» (Новый Афон, Абхазия, 2017); Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (Екатеринбург, 2017); Российская конференция «Графен. Молекула и 2D кристалл» (Новосибирск, 2017); Международная научно-практическая конференция «Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение» (Тамбов, 2017); V Международная конференция СНО ЕГУ (Ереван, Армения, 2018), XII Всероссийский съезд по фундаментальным проблемам теоретической и прикладной механики (Уфа, 2019), II международная

конференция молодых ученых работающих в области углеродных материалов (Троицк, Москва, 2019).

Материалы диссертационной работы опубликованы в 13 печатных работах, из них 13 статей в журналах, входящих в перечень ВАК, а также 8 статей в сборниках трудов конференций и 20 тезисов докладов.

**Личный вклад автора.** Содержание диссертационной работы и основные положения, выносимые на защиту, отражают персональный вклад автора. Все изложенные в работе оригинальные результаты получены либо автором лично, либо при его непосредственном участии. Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад соискателя был определяющим.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения и библиографии. Общий объем диссертации 163 страниц, из них 144 страницы текста, включая 68 рисунков. Библиография включает 202 наименований на 19 страницах.

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и аргументирована научная новизна исследований, показана практическая значимость и достоверность полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные положения.

### ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Имеет обзорный характер. Приведен обзор имеющейся литературы по теме углеродных наноструктур, охватывающий известные экспериментальные работы, способы синтеза новых материалов, а также теоретические исследования. Описаны основные модификации углерода, изучаемые в диссертационной работе, а также некоторые их свойства и потенциал использования для развития нанотехнологий. На основе обзора литературы определены актуальные нерешенные проблемы, что позволило сформулировать цели и задачи диссертационной работы.

### ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МОДЕЛИ СТРУКТУР

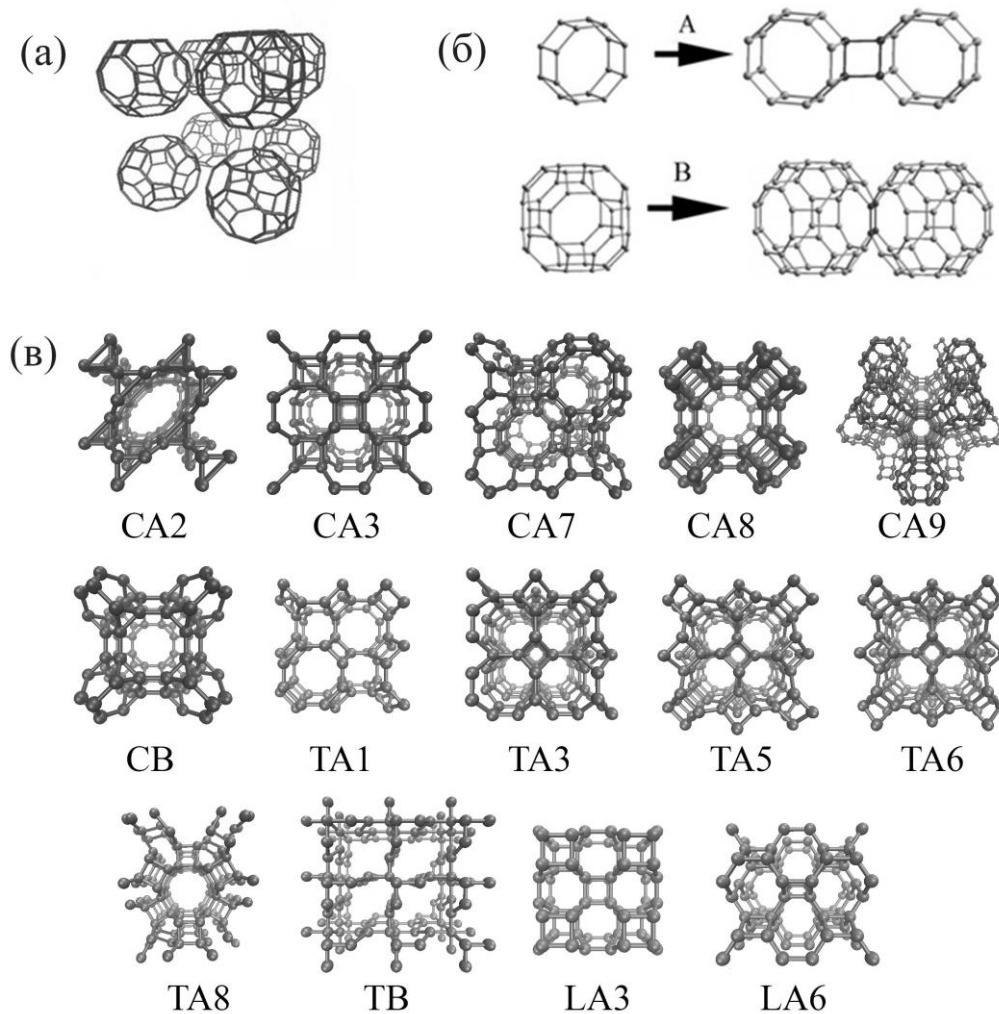
Посвящена описанию компьютерных моделей, используемых в работе. Приведен обзор основных методов компьютерного моделирования на атомарном уровне в физике конденсированного состояния вещества, показаны этапы развития молекулярно-динамического моделирования и проблемы, связанные с ними. Приводится описание применяемых потенциалов межатомного взаимодействия при моделировании углеродных структур, используемых при решении поставленных задач, и их сравнительный анализ.

Для решения поставленных задач применялся потенциал межатомного взаимодействия AIREBO. При сравнении с данными, полученными несколькими методами моделирования, а также эксперимента, было показано,

что этот потенциал позволяет получить достоверные результаты при изучении механических свойств углеродных структур.

Далее представлено описание элементарных ячеек исследуемых структур: фуллерены и фуллереноподобные молекулы, УНТ и графен, а также объемные наноструктуры на их основе (см. рис. 1). В работе изучены фуллериты и УАФ на основе фуллереноподобных молекул, УНТ и листов графена. Устойчивость предложенных наноструктур была показана на основе компьютерного моделирования с реалистичным межатомным потенциалом.

Фуллерит – это трехмерная углеродная  $sp^2$  структура на основе молекул фуллерена (рис. 1 а). В данной работе было рассмотрено несколько типов молекул, а именно  $C_{60}$ ,  $C_{240}$  и фуллереноподобная молекула  $C_{48}$ , уложенные в ГЦК и ПК укладки. Все фуллериты имеют кубическую анизотропию.



**Рис. 1.** (а) Фуллерит. (б) Пример сшивки (А) и совмещения (В) двух фуллереноподобных молекул с образованием УАФ. (в) Устойчивые фазы с их условным обозначением: фуллераны, построенные на основе фуллеренов (CA2, CA3, CA7, CA8, CA9, CB), тубулары, построенные на основе нанотрубок (TA1, TA3, TA5, TA6, TA8, TB) и УАФ на основе графена (LA3, LA6).

Углеродные алмазоподобные фазы – это фазы, состоящие из атомов углерода, где все или часть атомов, как в алмазной структуре имеют четырех соседей. Структурные характеристики УАФ были подробно рассмотрены в



работах [15,16]. УАФ могут быть построены на основе трех полиморфов углерода – фуллерена, нанотрубки и листа графена, соединенных между собой различным способом.

На рис. 1 б показаны два способа формирования УАФ на основе отдельного структурного элемента, где в качестве примера выбраны фуллереноподобные молекулы: в первом случае (А) – происходит сшивка двух молекул с образованием ковалентных связей, а во втором (В) – совмещение двух молекул с замещением атомов в месте соединения. Далее название фаз соответствует типу соединения между собой, то есть, УАФ с обозначением А образуется сшивкой, а с обозначением В – совмещением. Отдельные структурные элементы могут быть развернуты друг относительно друга и, следовательно, из одной и той же структурной единицы можно получить разные УАФ. Кроме того, для построения исходной структуры использовались разные типы фуллереноподобных молекул и разные типы УНТ.

На рис. 1 в показаны рассмотренные в данной работе устойчивые УАФ: фуллераны, тубуляны и УАФ на основе листов графена. При этом условное обозначение структуры зависит от типа структурного элемента следующим образом: L – слоевая (“layer” – слой), то есть фаза на основе листов графена; T – трубчатая (“tube” – трубка), на основе УНТ; C – кластерная (“cluster” – кластер) на основе фуллереноподобных молекул. Таким образом, далее используются условные обозначения данных УАФ, например, обозначение CA2 говорит о том, что фаза была создана на основе фуллереноподобных молекул посредством их сшивки с образованием ковалентных связей между отдельными молекулами. Цифра соответствует порядковому номеру УАФ. Теоретически было предложено 35 устойчивых УАФ [15], соответственно, 13 фаз на основе фуллереноподобных молекул (CA1-CA12, CB), 9 – на основе УНТ (TA1-TA8, TB), 10 – на основе слоев графена (LA1-LA9) и 4 фазы на основе трехмерных графитов (в рамках данной работы не рассматриваются).

Помимо структур во второй главе описан способ расчета коэффициентов податливости  $s_{ij}$  и жесткости  $c_{ij}$ , в зависимости от анизотропии исследуемой углеродной фазы.

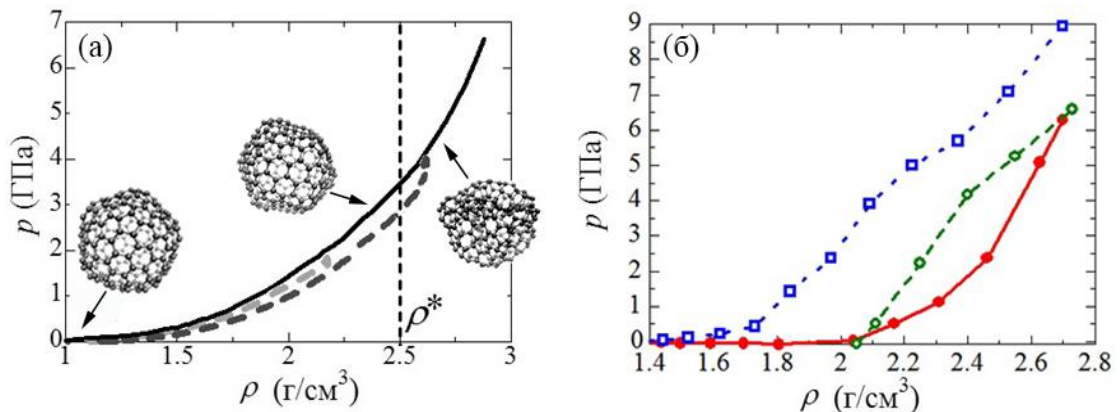
### ГЛАВА 3. ФУЛЛЕРИТЫ

Представлены результаты численного моделирования фуллеритов различного состава, описано их деформационное поведение и механические свойства, в частности, приведен расчет констант упругости. Расчет проводился совместно с коллегами из Института проблем механики РАН д.ф.-м.н. Лисовенко Д.С. и д.ф.-м.н. Городцовым В.А.

Начальная ячейка моделирования фуллерита приводилась к состоянию с минимумом потенциальной энергии (релаксировалась) и далее рассчитывались модули податливости и жесткости. Для этого прикладывалось одноосное растягивающее или сдвиговое напряжение, так, чтобы деформация не превышала 1%. По известным изменениям деформаций и напряжений рассчитывались модули податливости и жесткости из закона Гука. Был проведен расчет технических констант упругости (модуль Юнга  $E$ , модуль

сдвига  $G$ , коэффициент Пуассона  $\nu$  и объемный модуль  $B$ ). Среди фуллеритов были обнаружены структуры-ауксетики: фуллерит на основе фуллереноподобной молекулы  $C_{48}$  с ПК укладкой ( $\nu_{\min} = -0,28$ ) и на основе фуллерена  $C_{60}$  с ГЦК укладкой ( $\nu_{\min} = -0,26$ ).

Далее изучалось гидростатическое сжатие фуллеритов различного состава. Как показали исследования, фуллерит имеет высокую жесткость на сжатие. На рис. 2 а представлена зависимость давления от плотности кристалла при комнатной температуре для кристалла фуллерита на основе фуллерена  $C_{240}$ . Фуллерит подвергался нагрузке (сплошная линия на рис. 2а) с последующей разгрузкой от разных степеней деформации (пунктирные линии на рис. 2а). При превышении критической плотности  $\rho^* = 2,5 \text{ г/см}^3$  происходят необратимые изменения в структуре, однако при меньших значениях плотности разгрузка приводит к восстановлению исходной структуры. То есть до критической плотности фуллерит деформируется упруго, о чем свидетельствует совпадение хода кривой нагружения (сплошная линия) и кривой разгрузки (серая пунктирная линия). При  $\rho > \rho^*$  кривые нагружения и разгрузки перестают совпадать, что свидетельствует о необратимом изменении формы фуллеренов (структура отдельного фуллерена показана на рис. 2 а).



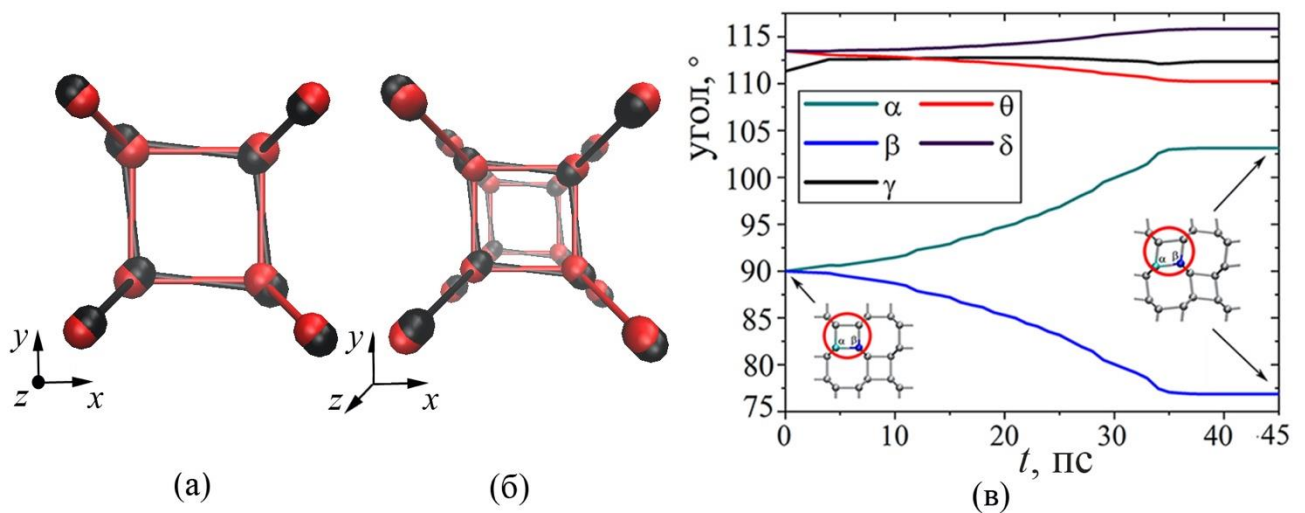
**Рис. 2.** (а) Зависимость давления от плотности для фуллерита  $C_{240}$  при нагружении (сплошная кривая) и разгрузке (пунктирные кривые). (б) Зависимость давления от плотности для ПК фуллерита  $C_{60}$  (синяя кривая), ГЦК фуллерита  $C_{60}$  (красная кривая) и ПК фуллерита  $C_{48}$  (зеленая кривая). Во всех случаях  $T = 300 \text{ К}$ .

На рис. 2 б представлены кривые зависимости гидростатического давления от плотности для фуллеритов ПК  $C_{60}$ , ГЦК  $C_{60}$  и ПК  $C_{48}$ . Зависимость давления от плотности для ПК фуллерита  $C_{48}$  характеризуется самым крутым подъемом, поскольку молекулы меньшего диаметра имеют большую жесткость. ПК фуллерит  $C_{60}$  деформируется практически линейно вплоть до высоких значений плотности, в то время как ГЦК фуллерит  $C_{60}$  показывает увеличение жесткости по мере деформации. Участок нулевых давлений при малых плотностях показывает момент, когда деформация шла за счет удаления пор и свободного пространства между фуллеренами.

## ГЛАВА 4. УСТОЙЧИВОСТЬ И КОНСТАНТЫ УПРУГОСТИ УГЛЕРОДНЫХ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ФАЗ

Рассматривается устойчивость и рассчитываются константы упругости УАФ. Устойчивость фазы определяется по трем критериям: (1) минимизация энергии не должна приводить к разрыву валентных связей; (2) УАФ, приведенная к минимуму потенциальной энергии, должна оставаться устойчивой и по отношению к малой деформации (до 1%); (3) УАФ должны быть термодинамически устойчивы, то есть имеет положительные коэффициенты жесткости (соблюдается критерий Борна). УАФ считается устойчивой, если она удовлетворяет всем трем критериям.

В процессе минимизации энергии начальной структуры происходит изменение длин связей и валентных углов в системе, как это видно на рис. 3, где показан пример изменения положения атомов в процессе минимизации энергии структурного элемента фазы LA3 (а,б) и изменение величины углов (в). В начальной структуре фазы LA3 некоторые валентные углы составляли  $90^\circ$ , однако в процессе минимизации энергии их величина меняется: угол  $\alpha$  увеличивается до  $103^\circ$ , а угол  $\beta$  уменьшается до  $76^\circ$ . Для многих исследованных фаз происходят аналогичные изменения. Если в процессе минимизации потенциальной энергии наблюдается такая перестройка валентных связей, которая приводит к их разрыву, фаза считается неустойчивой. Именно с этим связан первый критерий устойчивости – невозможность выдержать минимизацию энергии в рамках данной модели.



**Рис. 3.** Структурный элемент фазы LA3 в процессе минимизации энергии в проекции на плоскость  $xy$  (а), в перспективе (б): красным цветом обозначено исходное состояние атомов, черным – состояние с минимальной энергией. (в) Изменение значений валентных углов в процессе минимизации энергии.

Величина валентных углов и длина связей в ходе минимизации энергии и перехода к равновесному состоянию, изменяется для всех исследованных УАФ. Установлено, что две фазы (TA2 и LA2) начинают разрушаться уже в процессе поиска конфигурации с минимальной энергией, что свидетельствует о неравновесности начальных параметров фаз, поэтому далее они не могут

быть исследованы предложенным методом моделирования.

При определении деформационной устойчивости УАФ к расчетной ячейке прикладывалось растягивающее или сдвиговое напряжение, так, чтобы итоговая деформация не превышала 1%. Устойчивые фазы при деформации до 1% демонстрируют линейную зависимость напряжение-деформация, по наклону которой из закона Гука рассчитывались константы податливости  $s_{ij}$ . Фазы СА1, СА4, СА5, СА6, ТА4, ТА7, LA4, LA5, LA7 и LA8 неустойчивы при приложении даже малых деформаций, а, следовательно, предложенный метод не может быть использован для расчета констант упругости этих фаз.

В теории упругости найдены условия, налагаемые на коэффициенты жесткости  $c_{ij}$ , обеспечивающие термодинамическую устойчивость кристалла, с учетом его симметрии [11]. Фаза LA1 единственная, которая не удовлетворяет условию термодинамической устойчивости. В таблицах 1-3 приведены данные по выполнению трех критериев устойчивости.

Таблица 1. Устойчивость УАФ на основе фуллереноподобных молекул

УАФ	Сингония	Критерий I	Критерий II	Критерий III	Результат
СА1	кубическая	уст.	-	-	не уст.
СА2	гексагон.	уст.	есть обл. упр.	уст.	уст.
СА3	кубическая	уст.	есть обл. упр.	уст.	уст.
СА4	кубическая	уст.	не деф. упр.	не уст.	не уст.
СА5	тетрагон.	не уст.	-	-	не уст.
СА6	кубическая	уст.	не деф. упр.	не уст.	не уст.
СА7	кубическая	уст.	есть обл. упр.	уст.	уст.
СА8	кубическая	уст.	есть обл. упр.	уст.	уст.
СА9	кубическая	уст.	есть обл. упр.	уст.	уст.
СВ	кубическая	уст.	есть обл. упр.	уст.	уст.

Таблица 2. Устойчивость УАФ на основе нанотрубок

УАФ	Сингония	Критерий I	Критерий II	Критерий III	Результат
ТА1	тетрагон.	уст.	есть обл. упр.	уст.	уст.
ТА3	тетрагон.	уст.	есть обл. упр.	уст.	уст.
ТА4	гексагон.	уст.	не деф. упр.	не уст.	не уст.
ТА5	тетрагон.	уст.	есть обл. упр.	уст.	уст.
ТА6	тетрагон.	уст.	есть обл. упр.	уст.	уст.
ТА7	гексагон.	уст.	не деф. упр.	не уст.	не уст.
ТА8	тригон.	уст.	есть обл. упр.	уст.	уст.
ТВ	гексагон.	уст.	есть обл. упр.	уст.	уст.

Таблица 3. Устойчивость УАФ на основе листов графена

УАФ	Сингония	Критерий I	Критерий II	Критерий III	Результат
LA1	кубическая	уст.	есть обл. упр.	не уст.	не уст.
LA3	тетрагон.	уст.	есть обл. упр.	уст.	уст.
LA4	кубическая	уст.	не деф. упр.	не уст.	не уст.
LA5	ромбич.	уст.	не деф. упр.	не уст.	не уст.
LA6	ромбич.	уст.	есть обл. упр.	уст.	уст.
LA7	ромбич.	уст.	не деф. упр.	не уст.	не уст.
LA8	тетрагон.	уст.	не деф. упр.	не уст.	не уст.

Всем трем критериям устойчивости удовлетворяют: шесть фуллеранов (CA2, CA3, CA7, CA8, CA9, CB), шесть тубуланов (TA1, TA3, TA5, TA6, TA8, TB) и две фазы на основе листов графена (LA3, LA6). Поэтому на рис.16 показаны только 14 УАФ из 35 теоретически предложенных.

Далее для устойчивых УАФ исследовалась зависимость модулей податливости  $s_{ij}$  и технических констант упругости (модуль Юнга, коэффициент Пуассона и модуль сдвига). Упругие характеристики зависят от ориентации оси растяжения относительно кристаллографических осей ввиду анизотропии УАФ. В случае линейной упругости модуль Юнга  $E(\mathbf{n})$  и коэффициент Пуассона  $\nu(\mathbf{n}, \mathbf{m})$  зависят от тензорных модулей податливости  $s_{ijkl}$ , единичного вектора  $\mathbf{n}$ , направленного вдоль оси растяжения, и единичного вектора  $\mathbf{m}$ , перпендикулярного направлению растяжения [12]:

$$E^{-1}(\mathbf{n}) = s_{ijkl} n_i n_j n_k n_l$$

$$\nu(\mathbf{n}, \mathbf{m}) = - \frac{s_{ijkl} m_i m_j n_k n_l}{s_{\alpha\beta\lambda\mu} n_\alpha n_\beta n_\lambda n_\mu}.$$

Модуль сдвига  $G(\mathbf{n}, \mathbf{m})$  определяется вектором  $\mathbf{n}$ , который является единичным вектором, нормальным к плоскости сдвига, и единичным вектором  $\mathbf{m}$ , показывающим направление сдвига [12]

$$G^{-1}(\mathbf{n}, \mathbf{m}) = 4s_{ijkl} n_i m_j n_k m_l$$

Изменчивость модуля Юнга, коэффициента Пуассона и модуля сдвига вместо единичных векторов определяется углами Эйлера  $\varphi$ ,  $\theta$ , и  $\psi$ . Единичные векторы  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{m}$  связаны с углами Эйлера следующим образом

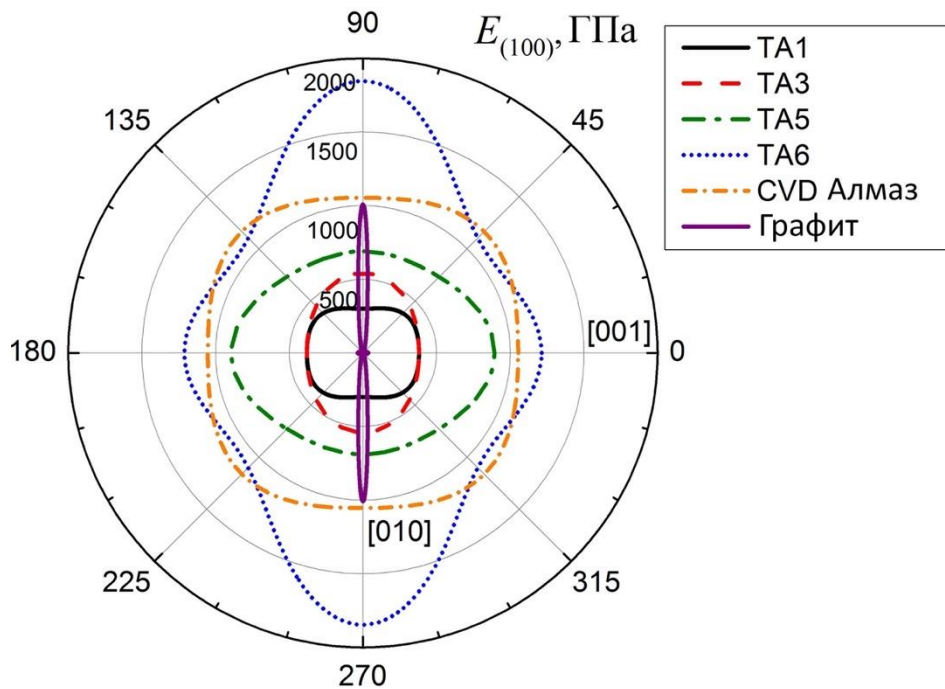
$$\mathbf{n} = \begin{pmatrix} \sin \varphi \sin \theta \\ -\cos \varphi \sin \theta \\ \cos \theta \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{m} = \begin{pmatrix} -\sin \varphi \cos \theta \cos \psi - \cos \varphi \sin \psi \\ \cos \varphi \cos \theta \cos \psi - \sin \varphi \sin \psi \\ \sin \theta \cos \psi \end{pmatrix}$$

Устойчивые конфигурации УАФ относятся к нескольким типам анизотропии: кубической (CA3, CA7, CA8, CA9, CB, LA1), тетрагональной (TA1, TA3, TA5, LA3), гексагональной (CA2, TB), тригональной (TA8) и ромбической (LA6). Для каждой фазы, в зависимости от анизотропии, проведен расчет констант упругости. Аналитические расчеты показали, что среди устойчивых УАФ есть фазы, обладающие уникальными свойствами. Например, фаза TB имеет самое высокое минимальное значение коэффициента Пуассона ( $\nu = -0,80$ ) и наибольшее значение модуля сдвига ( $G = 3623$  ГПа) среди всех изученных фаз; фаза CB показала наибольшее значение модуля Юнга ( $E = 1881$  ГПа). Для большинства фаз константы упругости являются ориентационно-зависимыми. В итоге, выявлено шесть ауксетиков (CA2, CA3, CA7, TA6, TB, LA6) из

четырнадцать устойчивых УАФ.

На рис. 4. представлено сравнение упругих постоянных исследованных УАФ с теоретическими и экспериментальными данными из литературы [13,17] на примере тубуланов, графита и алмаза. Модули упругости тубуланов имеют среднее значение между алмазом и другими алмазоподобными структурами. Из рис. 4. видно, что модуль Юнга фазы ТА1 ведет себя качественно как модуль Юнга CVD-алмаза, хотя его значение в два раза выше. По сравнению с CVD-алмазом, модуль Юнга для тубулана ТА6 в два раза выше в направлении [010] и имеет близкие значения в направлении [001]. Рассматриваемые УАФ имеют модуль Юнга, изменяющийся в широком диапазоне от очень малых значений до значений выше, чем для алмаза.



**Рис. 4.** Сравнение ориентационных зависимостей модуля Юнга для некоторых УАФ и экспериментальных данных для CVD-алмаза и графита.

## ГЛАВА 5. ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ УАФ

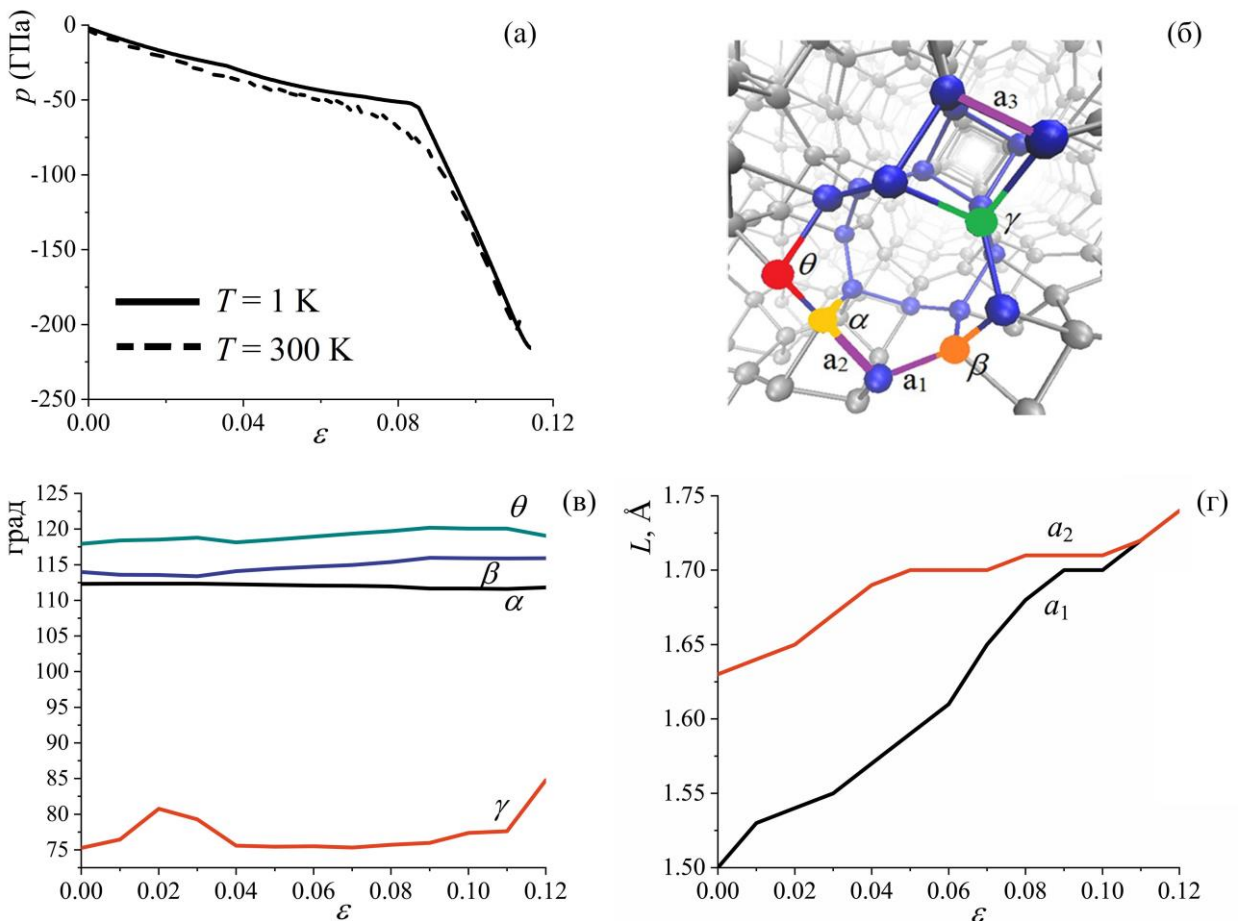
Рассматривается деформационное поведение УАФ на основе фуллереноподобных молекул, углеродных нанотрубок и листов графена в условиях гидростатического растяжения и сжатия, характеризуемого деформацией  $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz} = \varepsilon$ , где  $\varepsilon < 0$  - сжатие,  $\varepsilon > 0$  - растяжение.

В качестве примера изучения механизмов деформации УАФ рассмотрим фазу ТА6, имеющую тетрагональную анизотропию. На рис. 5 а показаны кривые давление-деформация при гидростатическом растяжении для двух температур 1 К (сплошная кривая) и 300 К (пунктирная кривая). На рис. 5 б показан фрагмент фазы ТА6 с обозначением рассмотренных валентных углов и связей. На (в) и (г) представлены графики изменения валентных углов и длин связей как функции деформации, соответственно. Область упругой деформации находится в пределах 1%, в то время как область неупругой деформации можно разделить на три подобласти:  $0,01 < \varepsilon < 0,04$ ;  $0,04 < \varepsilon < 0,085$ ; и предкритическая



область  $\varepsilon > 0,085$ .

Кривые напряжение-деформация находятся в хорошем согласии с кривыми изменения валентных углов и длин связей. Связи  $a_2$  и  $a_3$  изменяются одинаково. Так, до  $\varepsilon = 0,04$  деформация происходит за счет постепенного удлинения связей и скачкообразного изменения угла  $\gamma$ . На втором этапе неупругой деформации немного увеличиваются углы  $\theta$  и  $\beta$ , продолжают удлиняться все три связи. Вообще говоря, углы  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\theta$  имеют значения близкие к  $115^\circ$  и мало меняются. После критической точки  $\varepsilon = 0,085$  наблюдается резкое падение напряжений, вследствие того, что все связи сильно растянуты и близится разрушение фазы, угол  $\gamma$  начинает резко увеличиваться, все три связи приходят к одной величине  $1,74 \text{ \AA}$ . В результате, связь  $a_1$  удлинилась на 14%, а связи  $a_2$  и  $a_3$  – на 7%. УАФ была деформирована до  $\varepsilon \approx 0,12$  при этом давление составило  $p = -230 \text{ ГПа}$ .

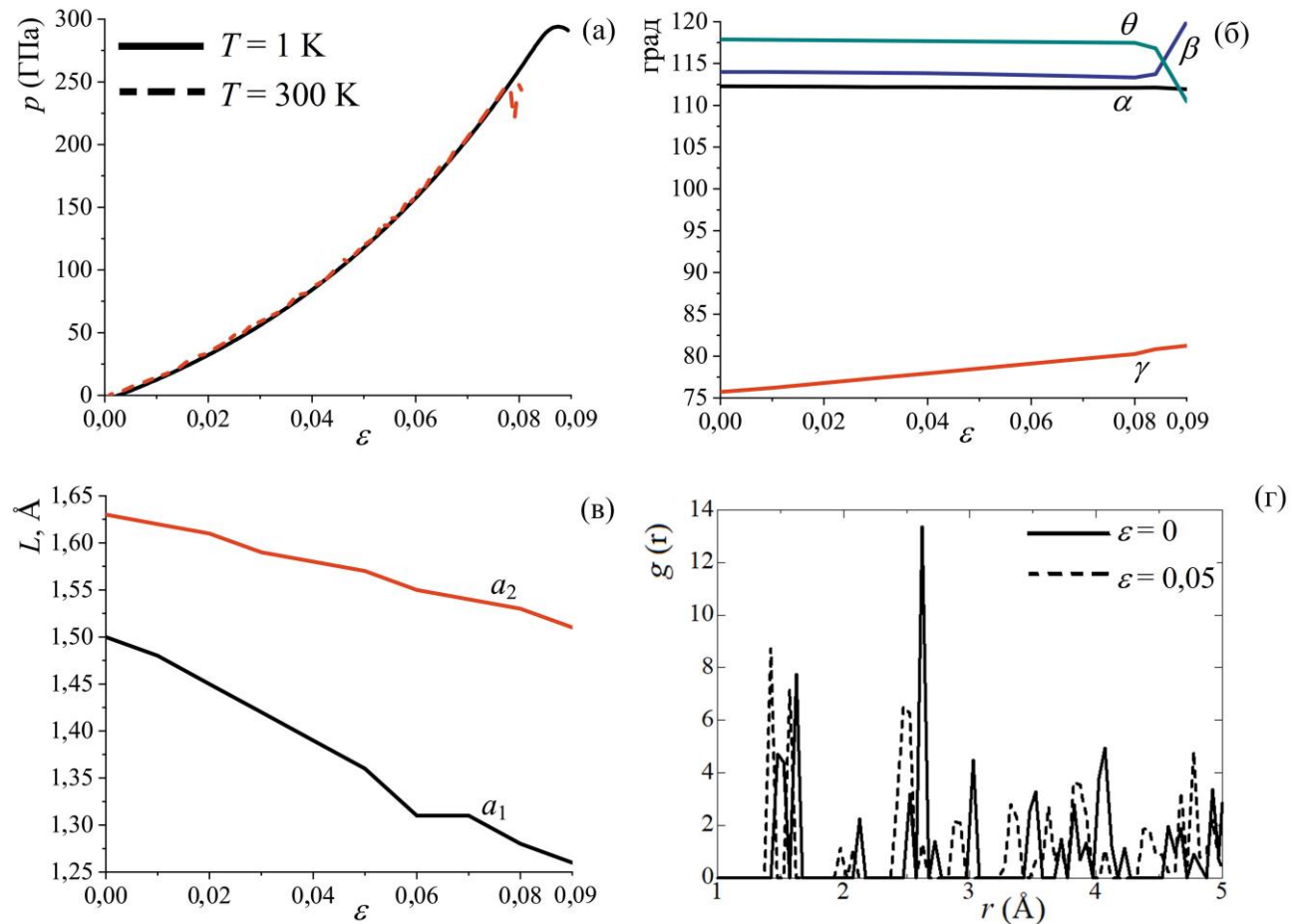


**Рис. 5.** Гидростатическое давление как функция деформации (а), единичный структурный элемент (б), изменение значения углов (в) и длин ковалентных связей (г) от деформации для устойчивой фазы ТА6 при растяжении.

Аналогичное поведение в процессе растяжения наблюдается для всех остальных изученных УАФ: (1) деформация протекает за счет изменения начальных неравновесных значений ковалентных связей и углов; (2) можно выделить упругий участок, а также от двух до четырех участков неупругого деформирования, последний из которых всегда характеризуется сильным падением напряжений и является предкритическим; (3) уровень деформации

составляет около 10 %, только фаза ТВ деформируется вплоть до 20 %.

Для фазы ТАб кривые давление-деформация при гидростатическом сжатии представлены на рис. 6 а. Изменение углов и длин связей в ходе сжатия фазы ТАб показаны на рис. 6 б и в соответственно.



**Рис. 6.** Гидростатическое давление как функция деформации (а), изменение значения углов (б) и длин ковалентных связей (в) от деформации для устойчивой фазы ТАб при сжатии. (г) Функция радиального распределения при двух степенях деформации.

Из графика видно, что при  $T = 1$  К деформация во всей исследованной области идет равномерно, и с приближением к критическому значению угол наклона кривой плавно увеличивается. Критическое значение, при котором происходит переход к фазе с более низкой симметрией, достигается при деформации  $\varepsilon = 0,084$  и давлении  $p = 290$  ГПа. Повышение температуры не вносит заметных изменений в ход деформации, но приводит к снижению значения критической деформации примерно на 15 % ( $\varepsilon = 0,073$  при  $p = 250$  ГПа).

Углы в структуре при гидростатическом сжатии меняются незначительно, в среднем на 1-2°. При приближении к критическому значению деформации отмечается быстрый рост угла  $\beta$  и уменьшение угла  $\theta$ , что является предвестником наблюдающегося фазового перехода. Длины связей  $a_1$  и  $a_2 = a_3$  линейно убывают с деформацией. Основной вклад в процесс деформации вносит изменение длины связей.



Для того, чтобы охарактеризовать структурное состояние, на рис. 6 г построены функции радиального распределения фазы ТА6 при двух степенях деформации. Даже при больших плотностях фаза ТА6 сохраняет кристаллический порядок.

Аналогичное поведение в процессе сжатия наблюдается для всех остальных изученных УАФ: (1) деформация протекает за счет изменения начальных неравновесных значений ковалентных связей и углов; (2) для всех фаз обнаружено два вида кривых: (i) с плато, отмечающим переход к аморфоподобному состоянию и (ii) без плато, подобно структуре ТА6, сохраняющей кристаллический порядок до больших степеней сжатия; (3) все фазы сжимаются до плотностей близких к плотности алмаза и даже выше.

Критические значения величины приложенных деформаций можно сравнить со значениями деформации алмаза. Монокристалл алмаза может быть гидростатически сжат до 140 ГПа [18], причем в процессе сжатия некоторые связи могут растягиваться. Ранее было показано, что алмаз может выдерживать максимальное значение растягивающих напряжений 225 ГПа, 130 ГПа и 90 ГПа соответственно для [100], [110] и [111] направлений одноосного растяжения [19] и от 80 ГПа до 200 ГПа растягивающих напряжений при деформации растяжения от 0,12 до 0,3 для разных направлений, полученных различными методами [20], а поликристаллический алмаз может выдерживать растягивающие осевые деформации до 15 % [21]. Для поликристаллического алмаза также наблюдается высокая вязкость разрушения 23 % и 32 % для крупнозернистых и мелкозернистых образцов [22]. Сравнение полученных в данной работе результатов демонстрирует хорошее согласие с теоретическими и экспериментальными данными по монокристаллическому и поликристаллическому алмазу, известными из литературы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Методом молекулярной динамики исследованы объемные  $sp^2$  и  $sp^2$  наноструктуры, созданные на основе фуллеренов и фуллереноподобных молекул, УНТ, листов графена. В числе изученных наноструктур: фуллериты с ПК- и ГЦК-упаковкой молекул и УАФ с различной морфологией.

2. Определены устойчивые конфигурации фуллеритов и УАФ. Для УАФ предложены три критерия устойчивости, которые показывают устойчива ли структура в процессе минимизации энергии, в процессе деформирования и соблюдаются ли критерии термодинамической устойчивости. Показано, что в процессе минимизации энергии и деформирования не все УАФ остаются устойчивыми. Из 35 теоретически известных УАФ, предложенная в данной работе молекулярно-динамическая модель позволяет считать устойчивыми 14.

3. Для фуллеритов наблюдается рост жесткости под действием сжимающей деформации. Все рассмотренные кристаллы фуллерита остаются упруго деформируемыми до плотностей, близких к плотности алмаза. Фуллерит с ГЦК структурой выдерживает меньшие напряжения по сравнению с фуллеритом с ПК укладкой. Найдены фуллериты-ауксетики, причем на проявление отрицательного коэффициента Пуассона влияет как тип укладки, так

и тип структурной единицы.

4. Методом молекулярной динамики рассчитаны коэффициенты жесткости и податливости. С помощью аналитических методов рассчитаны коэффициент Пуассона, модуль Юнга и модуль сдвига, объемный модуль фуллеритов и УАФ. Показано, что для большинства фаз модули упругости являются ориентационно-зависимыми и в зависимости от направления растяжения могут изменяться в два-три раза.

5. Выявлены новые структуры - частичные ауксетики. Отрицательный коэффициент Пуассона имеют УАФ на основе фуллереноподобных молекул (CA2, CA3 и CA7), на основе углеродных нанотрубок (TA6, TB) и на основе листов графена (LA6), а также фуллериты на основе C<sub>48</sub> с ПК укладкой и C<sub>60</sub> с ГЦК укладкой.

6. Получены новые закономерности деформирования УАФ и выявлены основные механизмы деформации. При растяжении происходит постепенная перестройка валентных углов и длин связей между атомами, что и обеспечивает достаточно большие деформации растяжения до разрыва (от 9 до 12% для различных фаз). В процессе сжатия также происходит перестройка валентных углов и связей, однако уже при небольших деформациях (от 0,005 до 0,01) может начаться аморфизация структуры или происходить трансформация к кристаллической фазе с более низкой симметрией.

#### **Основные результаты диссертации изложены в следующих работах:**

- [1] Lisovenko, D. S. Equilibrium diamond-like carbon nanostructures with cubic anisotropy: Elastic properties / D. S. Lisovenko, J. A. Baimova, **L. Kh. Rysaeva (Galiakhmetova)** et al // Phys. Status Solidi (b). – 2016. – V. 253. – № 7. – P. 1295–1302.
- [2] **Рысаева (Галиахметова), Л.Х.** Упругие свойства фуллерита / **Л.Х. Рысаева (Галиахметова)**, Ю.А. Баимова, Д.С. Лисовенко, К.А. Крылова, С.В. Дмитриев, В.А. Городцов // ФПСМ. – 2016. – Т. 13. – № 1. – С. 105-109.
- [3] **Rysaeva (Galiakhmetova), L.Kh.** Mechanical properties of fullerite of various composition / **L.Kh. Rysaeva (Galiakhmetova)** // J. Phys. Conf. Ser. – 2017. – V. 938. – P. 012071.
- [4] Baimova, J. A. Auxetic behavior of carbon nanostructures / J. A. Baimova, **L. Kh. Rysaeva (Galiakhmetova)**, S. V. Dmitriev, D.S. Lisovenko, V.A. Gorodtsov, D.A. Indeitsev // Mater. Phys. Mech. – 2017. – V. 81. – P. 154–160.
- [5] Lisovenko, D. S. Equilibrium structures of carbon diamond-like clusters and their elastic properties / D. S. Lisovenko, Yu. A. Baimova, **L. Kh. Rysaeva (Galiakhmetova)**, V. A. Gorodtsov, S. V. Dmitriev // Phys. Solid State. – 2017. – V. 59. – № 4. – P. 820–828.
- [6] Баимова, Ю.А. Об уточнении констант упругости углеродных алмазоподобных фаз / Ю.А. Баимова, **Л.Х. Рысаева (Галиахметова)** // ФПСМ. – 2017. – Т. 14. – № 2. – С. 244-249.
- [7] **Rysaeva (Galiakhmetova), L. Kh.** Elastic properties of fullerites and diamond-like phases / **L. Kh. Rysaeva (Galiakhmetova)**, J. A. Baimova, D. S. Lisovenko et al. // Phys. Status Solidi (b). – 2018. – V. 256. – № 1. – P. 1800049.

- [8] Baimova, J. A. Deformation behavior of diamond-like phases: Molecular dynamics simulation / J. A. Baimova, **L.Kh. Rysaeva (Galiakhmetova)**, A.I. Rudskoy // *Diam. Relat. Mater.* – 2018. – V. 81. – P. 154–160.
- [9] Baimova, J. A. Deformation behavior of three-dimensional carbon structures under hydrostatic compression / J. A. Baimova, **L. Kh. Rysaeva (Galiakhmetova)** // *J. Struct. Chem.* – 2018. – V. 59. – № 4. – P. 884–890.
- [10] **Rysaeva (Galiakhmetova), L. Kh.** Elastic properties of diamond-like phases based on carbon nanotubes / **L. Kh. Rysaeva (Galiakhmetova)**, J. A. Baimova, S. V. Dmitriev et al. // *Diam. Relat. Mater.* – 2019. – V. 97. – P. 107411.
- [11] **Rysaeva (Galiakhmetova), L. Kh.** Stability and deformation behavior of three-dimensional diamond-like carbon phases under compression / **L. Kh. Rysaeva (Galiakhmetova)** // *J. Phys. Conf. Ser.* – 2020. – V. 1435. – P. 012066.
- [12] **Rysaeva (Galiakhmetova), L. Kh.** Stability, elastic properties and deformation behavior of graphene-based diamond-like phases / **L. Kh. Rysaeva (Galiakhmetova)**, D. S. Lisovenko, V. A. Gorodtsov, J. A. Baimova // *Comput. Mater. Sci.* – 2020. – V. 172. – P. 109355.
- [13] Baimova, J.A. Diamond-like structures under hydrostatic loading: Atomistic simulation / J.A. Baimova, **L. Kh. Galiakhmetova**, R.R. Mulyukov // *Comput. Mater. Sci.* – 2021. – V. 192. – P. 110301.

### Список используемой литературы

1. Cui, X. The nano-bio interaction and biomedical applications of carbon nanomaterials / X. Cui, S. Xu, X. Wang, C. Chen // *Carbon.* – 2018. – V. 138. – P. 436–450.
2. Soleymani, J. Nanomaterials based optical biosensing of hepatitis: Recent analytical advancements / J. Soleymani, M. Hasanzadeh, M. H. Somi, A. Jouyban // *Trends Anal. Chem.* – 2018. – V. 107. – P. 169–180.
3. Yin, F. Functionalized 2D nanomaterials for gene delivery applications / F. Yin, B. Gu, Y. Lin, N. Panwar, S. C. Tjin, J. Qu, S. P. Lau, K.-T. Yong // *Coord. Chem. Rev.* – 2017. – V. 347. – P. 77–97.
4. Novoselov, K. S. The rise of graphene / K. S. Novoselov, A. K. Geim // *Nature Mater.* – 2007. – V. 6. – № 3. – P. 183–191.
5. Wang, J.-Q. C<sub>20-t</sub> carbon: a novel superhard *sp*<sup>3</sup> carbon allotrope with large cavities / J.-Q. Wang, C.-X. Zhao, C.-Y. Niu, Q. Sun, Y. Jia // *J. Phys. Conf. Ser.* – 2016. – V. 28. – № 47. – P. 475402.
6. Speltini, A. Analytical application of carbon nanotubes, fullerenes and nanodiamonds in nanomaterials-based chromatographic stationary phases: A review / A. Speltini, D. Merli, A. Profumo // *Anal. Chi. Acta.* – 2013. – V. 783. – P. 1–16.
7. Idowu, A. 3D graphene foam-reinforced polymer composites – a review/ A. Idowu, B. Boesl, A. Agarwal // *Carbon.* – 2018. – V. 135. – P. 52–71.
8. Blank, V. High-pressure polymerized phases of C<sub>60</sub> / V. Blank, S. Buga, G. Dubitsky, N. R. Serebryanaya, M. Popov, B. Sundqvist // *Carbon.* – 1998. – V. 36. – № 4. – P. 319–343.
9. Celzard, A. Modelling of exfoliated graphite / A. Celzard, J. Mareche, G. Furdin

// Prog. Mater. Sci. – 2005. – V. 50. – P. 93–179.

10. Stuart, S. J. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions / S. J. Stuart, A. B. Tutein, J. A. Harrison // J. Chem. Phys. – 2000. – V. 112. – P. 6472–6486.

11. Mouhat, F. Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems / F. Mouhat, F.-X. Coudert // Phys. Rev. B. – 2014. – V. 90. – P. 224104.

12. Сиротин, Ю. И. Основы кристаллофизики / Ю. И. Сиротин, М. П. Шаскольская. – М. : Наука, 1975. – 680 с.

13. Goldstein, R. V. Mesomechanics of multiwall carbon nanotubes and nanowhiskers / R. V. Goldstein, V. A. Gorodtsov, D. S. Lisovenko // Phys. Mesomech. – 2009. – V. 12. – № 1-2. – P. 38–53.

14. Goldstein, R. V. Negative Poisson's ratio for cubic crystals and nano/microtubes / R. V. Goldstein, V. A. Gorodtsov, D. S. Lisovenko, M. A. Volkov // Phys. Mesomech. – 2014. – V. 17. – № 2. – P. 97–115.

15. Грешняков, В. А. Кристаллическая структура и свойства углеродных алмазоподобных фаз / В. А. Грешняков, Е. А. Беленков, В. М. Березин. – Челябинск : Издательский центр ЮУрГУ, 2012. – 150 с.

16. Грешняков, В. А. Структура алмазоподобных фаз / В. А. Грешняков, Е. А. Беленков // ЖЭТФ. – 2011. – Т. 140 – № 1. – С. 99–111.

17. Klein, C.A. Young's modulus and Poisson's ratio of CVD diamond / C. A. Klein, G.F. Cardinale // Diam. Rel. Mater. – 1993. – V. 2. – P. 918.

18. Occelli, F. Properties of diamond under hydrostatic pressures up to 140 GPa / F. Occelli, P. Loubeyre, R. LeToullec // Nature Mater. – 2003. – V. 2. – P. 151–154.

19. Telling, R. H. Theoretical strength and cleavage of diamond / R. H. Telling, C. J. Pickard, M. C. Payne, J. E. Field // Phys. Rev. Lett. – 2000. – V. 84. – P. 5160–5163.

20. Jensen, B. D. Simulation of the elastic and ultimate tensile properties of diamond, graphene, carbon nanotubes, and amorphous carbon using a revised ReaxFF parametrization / B. D. Jensen, K. E. Wise, G. M. Odegard // J. Phys. Chem. A. – 2015. – V. 119. – P. 9710–9721.

21. Yu, X. Constitutive law and flow mechanism in diamond deformation / X. Yu, P. Raterron, J. Zhang, Z. Lin, L. Wang, Y. Zhao // Sci. Rep. – 2012. – V. 2. – P. 876.

22. McNamara, D. Effect of loading rate on the fracture toughness and failure mechanisms of polycrystalline diamond / D. McNamara, D. Carolan, P. Alveen, N. Murphy, A. Ivankovic // Int. J. Refract. Met. H. – 2016. – V. 60. – P. 1–10.