

**Guangjin Gao^{1,2}, Shangsheng Li^{1,2,*}, Meihua Hu^{1,2},
Xiaolin Zhou¹, Xiangyi Luo¹, Taichao Su^{1,2}, Mingming Guo^{1,2},
Junzhuo Wang^{1,2}, Yue You^{1,2}**

¹School of Materials Science and Engineering,
Henan Polytechnic University, Jiaozuo, P. R. China

²Jiaozuo Engineering Technology Research Center of Advanced
Functional Materials Preparation under High Pressure,
Jiaozuo, P. R. China

*lishsh@hpu.edu.cn

Формування паразитних кристалів у процесі виращування сплющених крупних синтетичних монокристалів алмазу типу Ib

Досліджено вплив швидкості росту кристалів і компонентів каталізатора на формування дефекту у вигляді паразитного кристала під час росту протягом тривалого часу сплющеного крупного кристала алмазу типу Ib із системи NiMnCo–C за високих тиску і температури. Показано, що швидкість росту кристалів алмазу тісно пов'язана з генеруванням паразитних алмазних кристалів. Вплив складу каталізатора на формування паразитного кристала під час росту кристала алмазу було проаналізовано за допомогою дослідження мікроморфології й вмісту азоту в алмазі. За результатами скануючої електронної мікроскопії показано, що поверхня кристалів, синтезованих з каталізатором з низькою в'язкістю, є шорсткою, а з високою в'язкістю – гладкою. За результатами досліджень мікроінфрачервоної спектроскопії з перетворенням Фур'є було виявлено, що вміст азоту в кристалах, синтезованих з каталізатором FeNi, був значно нижчим, ніж у кристалах, синтезованих з NiMnCo. Каталізатор FeNi дозволяє ефективно уникнути паразитних кристалів і є більш придатним для росту високоякісного монокристала алмазу великого розміру

Ключові слова: сплющений крупний алмаз типу Ib, паразитний кристал, швидкість росту, сплав-каталізатор.

ВСТУП

Як своєрідний функціональний матеріал з різними максимально високими властивостями, алмаз широко привертає увагу вчених та промисловців в усьому світі. У 1955 році компанія General Electric (США) вперше синтезувала алмаз із графіту з додаванням нікелю в умовах високих температури і тиску (НРНТ), що започаткувало нову еру синтетичного алмазу [1]. Через обмеження розміру синтетичного алмазу в перші роки в промисловості найчастіше брали до уваги лише надтвердість як одну з характеристик таких алмазів, тому багато чудових властивостей не було повністю досліджено та використано. У 1970 р. було винайдено технологію синтезу методом градієнта температури (МТГ) в умовах високих тиску і температури (НРНТ) крупного монокристала алмазу, що також відомий як монокристал алмазу ювелірної якості, розмір якого перевищував 1 мм [2]. Отже, сфери застосу-

вання алмазу розширюються: різальний інструмент, високоточна обробка, нагрівач лазера великої потужності, матеріал вікон для інфрачервоної спектроскопії, ковадла тощо [3, 4]. Висока ефективність синтезу високоякісних крупних монокристалів алмазу сприяє технологічному прогресу в суміжних галузях.

Крупні монокристали алмазу різної форми мають різноманітне застосування. Плaska форма крупних кристалів алмазу може бути використана для виготовлення різальних інструментів для обробки точних деталей і матеріалів для вікон високоенергетичних синерготронних радіаторів тощо. Дослідження в [5, 6] показали, що крупний монокристал алмазу тип *Ib* з гранню (100) як основною поверхнею кристала за певного тиску має вузький діапазон температур росту кристалів і низькотемпературну частину в цьому діапазоні. Це вказує на те, що важко контролювати форму сплющеного крупного монокристала алмазу. Саме тому в [7] автори детально вивчали процес росту різних крупних монокристалів алмазу типу *Ib*. На основі цього дослідження контролювали ріст великого сплющеного монокристала алмазу. Явище паразитного кристала було виявлено в експериментальному процесі синтезу сплющеного крупного монокристала алмазу типу *Ib* з каталізатором NiMnCo. За короткий (11 год) проміжок часу може бути синтезовано високоякісний сплющений крупний монокристал алмазу, тоді як поява паразитних кристалів часто виникає упродовж тривалого (понад 22 год) періоду росту, що серйозно впливає на ріст сплющеного крупного монокристала алмазу.

У цій роботі причини утворення паразитного кристала обговорюються з врахуванням швидкості росту та складу каталізатора для вирощування кристалів алмазу. Запропоновано спосіб уникнення появи паразитного кристала, що забезпечить вирощування високоякісних сплющених крупних кристалів алмазу типу *Ib* і сприятиме підвищенню ефективності їх виробництва.

МАТЕРІАЛИ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ АСПЕКТИ

Великі монокристали алмазу синтезували за допомогою МТГ в НРНТ-умовах в кубічному апараті високого тиску (Китай, СНРА, SPD-6×1200). Монтажна схема камери високого тиску для синтезу алмазу показана на рис. 1. Зразки синтезували в умовах тиску $\sim 5,6$ ГПа та за температури 1260–1280 °С. Осьовий градієнт температури – основна рушійна сила росту кристалів алмазу. У цьому експерименті швидкість росту кристалів регулювали шляхом зміни градієнта температури. Температуру підтримували однаковою для досягнення повторюваності комплекту для всіх зразків, забезпечуючи тим самим, крім градієнта температури і компонентів каталізатора, інші однакові умови, що стосуються швидкості росту.

Швидкість росту алмазу пропорційна градієнту температури вздовж осі в ростовій комірці. Отже, вона залежить від зміни структури ростової комірки. Тиск, необхідний для синтезу алмазу, задавали, виходячи із співвідношення між тиском в гідросистемі преса й тиском в комірці, визначеним за відомими значеннями тиску фазових переходів вісмуту (Bi), барію (Ba), талію (Tl) тощо (точність – 0,1 ГПа). Температуру задавали, виходячи із калібровочного співвідношення між потужністю струму нагрівання та температурою, яку вимірювали термопарою Pt6% Rh-Pt30% Rh (точність – 1 °С) [8]. Знаючи температуру верхньої і нижньої частини каталізатора, що знаходиться в центрі ростової комірки, можна розрахувати середній температурний градієнт в ростовій комірці алмазу.

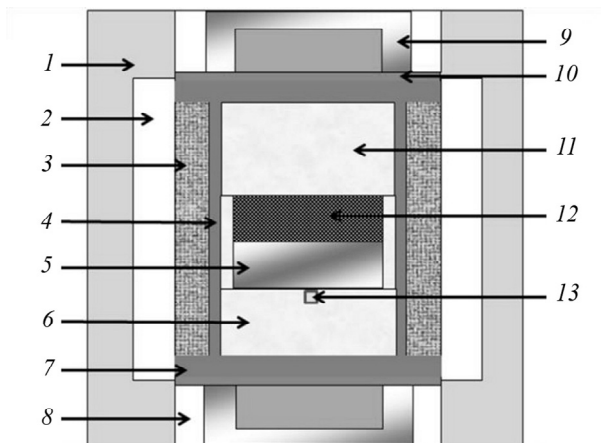


Рис. 1. Монтажна схема камери високого тиску: 1 – пірофіліт; 2 – доломітова футерівка; 3 – сольовий розчин; 4 – вуглецева трубка; 5 – каталізатор; 6 – диск з алмазом; 7 – вуглецевий лист; 8 – доломітове кільце; 9 – провідне сталеве кільце; 10 – мідь; 11 – заглушка; 12 – джерело вуглецю; 13 – зародковий кристал.

Каталізаторами, які використовували в експерименті, були сплав NiMnCo (70 : 25 : 5 % (за масою)) і FeNi (64 : 36 % (за масою)). Частинки високоякісного алмазу розміром $\sim 0,5$ мм з гранями (100) було обрано як зародковий кристал для вирощування крупного монокристала алмазу. Отримані зразки монокристала алмазу обробляли в киплячій суміші H_2SO_4 і HNO_3 для видалення залишку графіту та каталізатора, потім очищали в киплячій деіонізованій воді. Морфологію, кольорову і поверхневу мікрморфологію великих кристалів алмазу було проаналізовано за допомогою оптичної мікроскопії та растрового електронного мікроскопа (SEM). Вміст азоту в монокристалах алмазу, синтезованих з різними каталізаторами, визначали за допомогою інфрачервоної Фур'є-спектроскопії. Швидкість росту кристалів алмазу розраховували за співвідношенням маси алмазу і часу синтезу алмазу. Масу кристалів визначали за допомогою високоточних електронних вагів (точність – 0,01 мг).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Виникнення паразитного кристала

Сплющені алмазні монокристали було синтезовано з каталізатором NiMnCo за високої (1268 °C) температури і високого (5,6 ГПа) тиску. Час росту кристалів становив 11 і 22 год. Результати експериментів представлено в табл. 1, мікрознімки кристалів алмазу – на рис. 2.

Таблиця 1. Результати синтезу кристалів алмазу з каталізатором NiMnCo для різного часу росту

Кристал	Температура, °C	Висота зародкового кристала, мм	Градiєнт температури, °C/мм	Швидкість росту, мг/год	Час росту, год	Кристалічна форма
Рис. 2, а	1268	5,0	33	3,15	11	монокристал
Рис. 2, б	1268	5,0	33	3,64	22	паразитний кристал

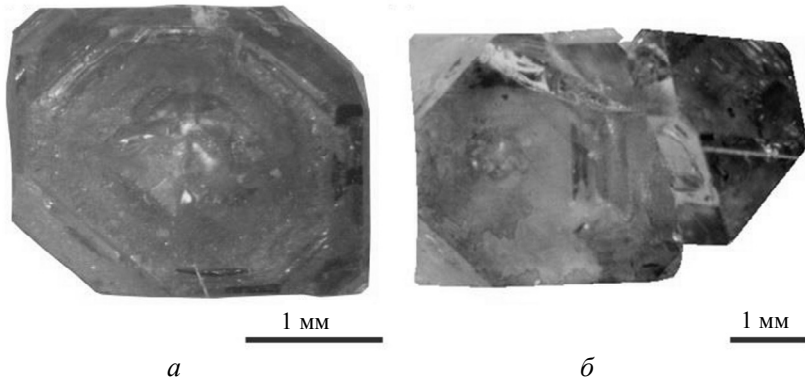


Рис. 2. Мікроснімки синтезованого алмазного кристала з каталізатором NiMnCo за різної тривалості росту: монокристал (а), паразитний кристал (б).

З табл. 1 і на рис. 2 видно, що монокристал алмазу, синтезований з каталізатором NiMnCo за короткий (11 год) час, є високоякісним, а синтезований за 22 год має дефект у вигляді паразитного кристала. Причинами виникнення паразитного кристала в процесі синтезу великого монокристала алмазу за допомогою МТГ в НРНТ-умовах, як правило, є занадто висока швидкість росту та дія компонентів каталізатора [9, 10]. За постійних високих тиску і температури зародкові кристали алмазу мають здатність до приєднання атомів вуглецю. Коли занадто багато атомів вуглецю за високої температури дифундують від джерела вуглецю до зародкового кристала, їхні надлишки утворюватимуть нові кристали алмазу у вигляді спонтанних ядер, тобто паразитні кристали алмазу.

Крім того, каталітичні сплави також мають великий вплив на ріст кристалів. Характер росту синтетичних кристалів алмазу з різними каталізаторами різний. Режим конвекції атомів вуглецю в розплаві каталізатора змінюється в залежності від в'язкості та структури каталізатора. Склад домішок і спосіб агрегації розплаву каталізатора також різняться, тому ймовірність того, що кристали алмазу, вирощені на різних каталізаторах, мають дефект у вигляді паразитного кристала, різна.

Вплив швидкості росту кристалів алмазу на формування паразитного кристала

Температурний градієнт є основною рушійною силою для росту крупних монокристалів алмазу гідростатично – каталітичним методом. Як показано на рис. 3, в камері синтезу алмазу є перепад температур. Концентрація атомів вуглецю на високотемпературному кінці (джерело вуглецю) висока, тоді як на низькотемпературному кінці (зародковий кристал) низька, що спричиняє дифузію атомів вуглецю від джерела вуглецю до зародкового кристала. Градієнт температури безпосередньо впливає на швидкість росту кристала. Температурний градієнт позитивно корелює зі швидкістю росту кристалів і його можна регулювати, змінюючи геометричну структуру ростової комірки, можна зменшувати за рахунок збільшення висоти диску, на якому міститься кристал. У процесі синтезу кристала алмазу за допомогою МТГ на його ріст впливає не тільки осьовий градієнт температури, але й радіальний, але радіальний градієнт явно менший, ніж осьовий. За спільної дії осьового та радіального градієнтів температури в області росту кристалічної грані (111) збоку з'являється великий градієнт температури, який сприяє спонтанному зарод-

дження кристалів алмазу через надмірну локальну концентрацію атомів вуглецю, що призводить до появи паразитного кристала.

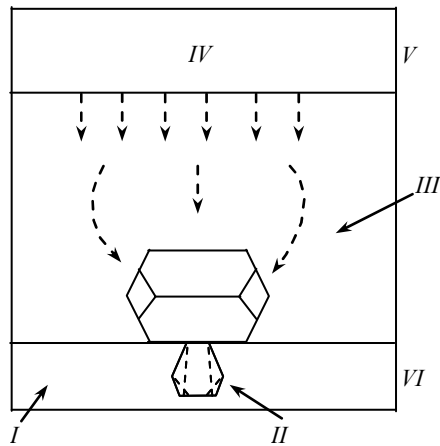


Рис. 3. Схема синтезу кристалів алмазу методом температурного градієнта: диск із зародковим кристалом (I), зародковий кристал (II), металевий сплав-розчинник (III), джерело вуглецю (IV), зона високої температури (V), зона низької температури (VI).

Якщо грань (100) зародкового кристала використовується як поверхня росту для синтезу крупного монокристала алмазу, то діаграма росту сплющеного кубічного кристала (рис. 4, в) має в низькотемпературній області V-подібну форму. Кристалічна форма вибраного зародкового кристала, як правило, є гексаоктаедром. Кристал алмазу росте з гранню (100), як основною поверхнею росту, поверх зародкового кристала, але одночасно на верхній стороні зародкового кристала також росте і грань (111). Кристал алмазу сплющеної форми утворюється поступово протягом 11 або 22 год під час швидкого (грань (111)) та повільного (грань (100)) росту в області низької температури V-подібної зміни за законом “fast surface submerged, slow surface exposed” [11]. Рання фаза росту кристала показана на рис. 4, а, кристал в основному має кристалічні грані (100) і (111), що ростуть одночасно, а атомна упаковка поверхонь (100) і (111) кристала є різною. Атоми вуглецю на грані (100) кристала з’єднуються з двома сусідніми атомами вуглецю на тій же грані кристала, а два обірвані зв’язки зв’язуються з іншими атомами вуглецю; атоми вуглецю на грані (111) кристала об’єднуються з трьома сусідніми атомами вуглецю на тій же грані кристала і тільки один обірваний зв’язок може зв’язуватися з іншими атомами вуглецю [12]. Тому грань (100) кристала може приєднувати додані вільні атоми вуглецю з каталізатора. Коли кристали алмазу синтезуються в низькотемпературній області, швидкість росту грані (100) кристала є низькою, а швидкість росту грані (111) – високою. Коли час росту короткий (11 год), грань (111) кристалів все ще встигає отримувати атоми вуглецю, тому немає паразитного кристала. Зі збільшенням часу росту кристалів площа грані (111) кристала поступово зменшується, а швидкість потовщення грані (111) кристала збільшується. Атомам вуглецю в зоні росту (111) не вистачає часу на повну дифузію, і концентрація атомів вуглецю буде занадто високою в локальній зоні, отже, утворюється стійке спонтанне кристалічне ядро алмазу. Якщо кристал росте протягом тривалого часу, утворюється паразитний кристал (див. рис. 4, б).

Тому в експерименті висоту диску для розміщення зародкового кристала поступово збільшували і швидкість росту кристалів зменшувалася. Кристали

алмазу синтезуються з каталізатором NiMnCo з різними швидкостями росту, вибираючи грань (100) зародкового кристала як поверхню росту. Експериментальні результати синтезу кристалів алмазу, вирощених за тиску 5,6 ГПа та температури 1268 °С протягом 22 год, наведено в табл. 2.

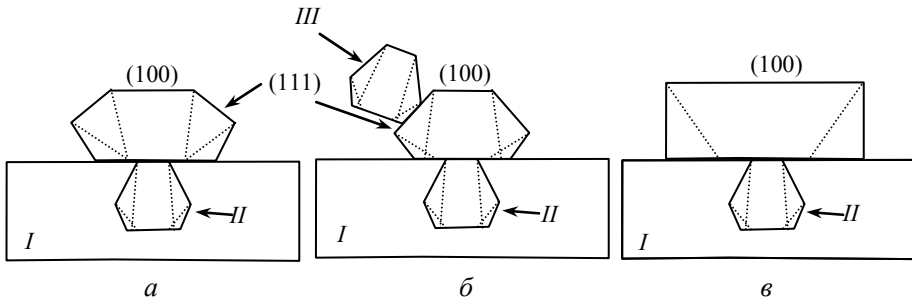


Рис. 4. Схема процесу росту сплющеного монокристала алмазу типу Ib та паразитного кристала: диск з кристалом (I), зародковий кристал (II), паразитний кристал (III).

Таблиця 2. Результати росту кристалів алмазу з каталізатором NiMnCo з різною швидкістю

Кристал	Температура, °С	Висота зародкового кристала, мм	Градiєнт температури, °С/мм	Швидкість росту, мг/год	Кристалічна форма
Рис. 5, а	1268	5,3	31	3,12	паразитний кристал
Рис. 5, б	1268	5,5	29	2,93	монокристал
Рис. 5, а	1268	6,0	23	1,82	монокристал

На рис. 5 представлено мікрознімки кристалів алмазу, що росли з різною швидкістю. Як видно на рис. 5, а, б, коли монокристали алмазу було синтезовано з каталізатором NiMnCo й їхня швидкість росту перевищувала 3 мг/год, а час росту був тривалішим, синтетичний алмаз мав дефект у вигляді паразитного кристала. Це пояснюється тим, що градiєнт температури в камері синтезу був занадто високий, атоми вуглецю занадто швидко дифундують в каталітичному розплавi, а здатність грані (111) кристала до приєднання атомів вуглецю обмежена. Надлишки атомів вуглецю осаджуються у вигляді спонтанного ядра, а кристал та спонтанне ядро з'єднуються між собою, утворюючи паразитний кристал у процесі росту. На рис. 2, б видно, що спонтанне ядро конкурує з основним кристалом за атоми вуглецю, в результаті чого ріст кристала не може досягти бажаного розміру, а також це впливає на вихід кристалів і якість крупного монокристала алмазу. При безперервному зниженні швидкості росту кристалів до 2,93 мг/год концентрація атомів вуглецю в розплавi каталізатора була знижена до рівня, за яким можна синтезувати протягом тривалого часу високоякісний сплющений крупний монокристал алмазу.

Вплив каталізатора на паразитний кристал

У процесі росту кристалів алмазу сплав-каталізатор в камері синтезу знаходиться в розплавленому стані, тому атом вуглецю розчиняється в сплавi-каталізаторі. За певного температурного градiєнта перенасичений вуглець

осаджується як алмазна фаза, і алмаз починає рости на поверхні зародкового кристала. Якщо коефіцієнт в'язкості сплава-каталізатора стає великим, опір руху атома вуглецю збільшується під час дифузії. Швидкість конвекції вуглецю в камері синтезу знижується, а також знижується швидкість осадження вуглецю, що уповільнює швидкість росту кристала [13]. У табл. 3 наведено коефіцієнти в'язкості деяких металевих елементів каталізатора [14].

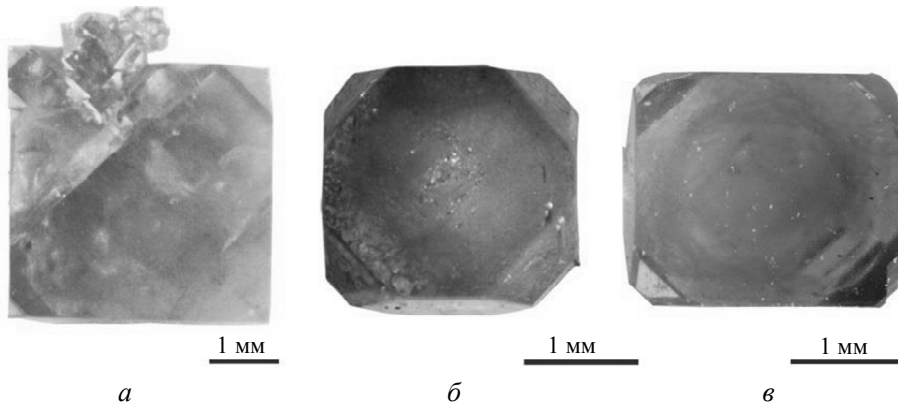


Рис. 5. Кристали алмазу, вирощені з каталізатором NiMnCo вздовж грані (100) за різних швидкостей росту.

Таблиця 3. Фізичні властивості металевих елементів каталізатора

Елемент	Атомне число	Відносна атомна маса	Точка плавлення, °С	Коефіцієнт в'язкості, мН·с/м ²
Mn	25	54,94	1244	3,6
Fe	26	55,85	1535	5,5
Co	27	58,93	1495	4,18
Ni	28	58,71	1453	4,9

Відповідно до табл. 3, коефіцієнт в'язкості елемента Fe порівняно великий, тому можна розглядати каталізатор на основі заліза. В ході експерименту каталізатор NiMnCo був замінений каталізатором FeNi. Результати отримання крупних монокристалів алмазу за 22 год синтезу, при різній швидкості росту, показано в табл. 4.

Таблиця 4. Результати росту алмазів при різних швидкостях з каталізатором FeNi

Кристал	Температура, °С	Висота диску із зародковим кристалом, мм	Гradient температури, °С/мм	Швидкість росту, мг/год	Кристалічна форма
Рис. 6, а	1279	4,5	39	3,71	паразитний кристал
Рис. 6, б	1279	5,0	33	3,18	монокристал
Рис. 6, в	1279	5,5	29	2,47	монокристал

На рис. 6 представлено мікрознімки кристалів алмазу, що ростуть з різною швидкістю. Якщо для синтезу монокристала алмазу використовували каталізатор FeNi, а швидкість і час росту кристалів досягали 3,71 мг/год і 22 год відповідно (див. рис. 6, *а*), синтетичний алмаз має дефект у вигляді паразитного кристала. Це підтверджує попередній результат, що надмірна швидкість росту призводить до появи паразитного кристала. При порівняльному аналізі мікрознімків кристалів алмазу (див. рис. 5 і 6) встановлено, що після заміни каталізатора NiMnCo на каталізатор FeNi швидкість росту кристалів досягла 3,18 мг/год, висота диску з кристалом складала 5,0 мм, ріст кристала був повільним, і паразитний кристал не формувався протягом тривалого часу. Мікроструктуру поверхні кристала, синтезованого з двома каталізаторами, аналізували за допомогою SEM. Результати електронного мікроскопічного аналізу показано на рис. 7.

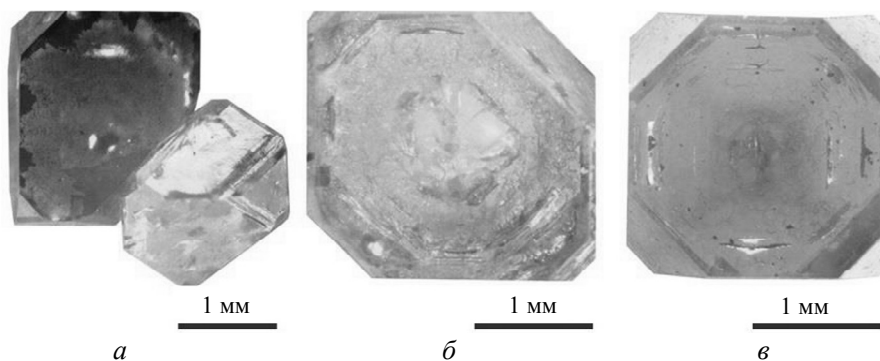


Рис. 6. Кристали алмазу, вирощені вздовж грані (100) з каталізатором FeNi.

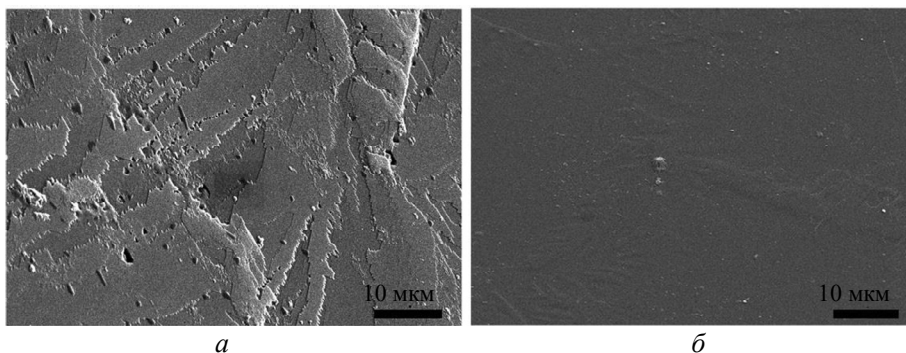


Рис. 7. SEM-зображення кристала алмазу, синтезованого з каталізатором NiMnCo зі швидкістю 3,12 мг/год (*а*) і з каталізатором FeNi зі швидкістю 3,18 мг/год (*б*).

На SEM-зображеннях видно, що поверхня алмазного кристала, вирощеного з каталізатором NiMnCo, є шорсткою, картина росту є очевидною, а поверхня алмазного кристала, вирощеного з каталізатором FeNi, є гладкою та ідеальною. Отже, при однаковому градієнті температури швидкість осадження вуглецю в каталізаторі з високою в'язкістю зменшується, і атоми алмазу можуть регулярно осідати на поверхні росту кристалів. Застосування сплавів-каталізаторів з високим коефіцієнтом в'язкості дозволяє зменшити швидкість осадження атомів вуглецю і певною мірою запобігти появі паразитного кристала. Кристал алмазу, синтезований з каталізатором NiMnCo, має дефект паразитного кристала, коли швидкість росту кристалів перевищує 3 мг/год.

Швидкість росту алмазного кристала, вирощеного разом з каталізатором FeNi нижча, ніж з каталізатором NiMnCo, при однаковому градієнті температури, але з каталізатором FeNi можна синтезувати високоякісний монокристал зі швидкістю росту понад 3 мг/год. Тому каталізатор FeNi є більш придатним для вирощування великорозмірного монокристала алмазу сплющеної форми.

Склад і спосіб агрегації домішок в розплаві каталізатора мають значний вплив на морфологію і ріст синтезованого кристала. У процесі синтезу алмазу надлишкові домішки також призводять до утворення паразитного кристала. Домішки часто викликають локальне підвищення температури і, таким чином, відбувається накопичення енергії. Наявність домішок сприяє утворенню спонтанного зародження і може спричинити утворення паразитного кристала. Основними джерелами домішок в процесі синтезу алмазу є каталізатор і азот у повітрі. Вміст азоту в сплющених монокристалах алмазу, синтезованих з каталізаторами NiMnCo і FeNi, вимірювали за допомогою інфрачервоної Фур'є-спектроскопії (рис. 8) [15]. Було підраховано, що вміст азоту в кристалі алмазу, синтезованому з каталізатором NiMnCo, становив 362,3 проміле, а в кристалі алмазу, синтезованому з каталізатором FeNi, – 55,4 проміле. Вміст азоту в кристалі алмазу, синтезованому з каталізатором FeNi, нижчий, ніж у синтезованому з каталізатором NiMnCo. Це пояснюється тим, що розчинність елемента азоту в каталізаторі на основі заліза вища, ніж у каталізаторі на основі нікелю [16], тому вміст азоту в кристалах очевидно буде різний. Отже, каталізатор FeNi може бути використано для вирощування з високою швидкістю крупного монокристала алмазу без паразитного кристала.

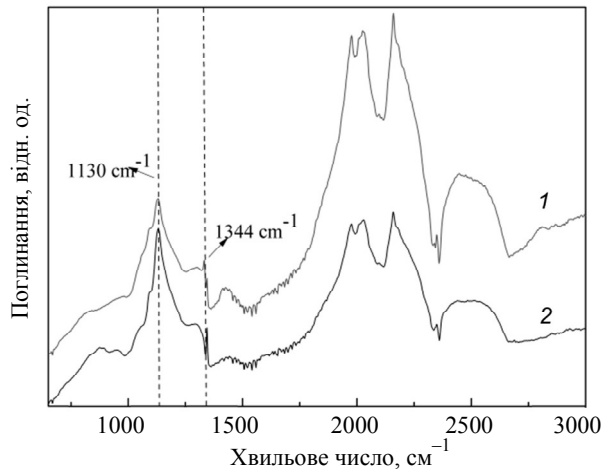


Рис. 8. Інфрачервоні спектри поглинання кристала алмазу з FeNi (1), NiMnCo (2) в якості каталізатора.

ВИСНОВКИ

Досліджено причини утворення паразитного кристала під час вирощування протягом тривалого часу сплющеного крупного монокристала алмазу типу Ib.

Сплющені монокристали алмазу, синтезовані з каталізатором NiMnCo, швидкість росту яких перевищує 3 мг/год з тривалим часом росту, схильні до появи дефекту у вигляді паразитного кристала.

Для отримання високоякісного сплющеного монокристала алмазу крупного розміру можна змінювати швидкість його росту регулюванням температурного градієнта росту кристала.

Використання каталізатора FeNi високої в'язкості дозволяє знизити швидкість осадження вуглецю так, що синтезована поверхня кристала стає гладкою, придатною для тривалого росту високоякісного крупного монокристала алмазу типу Ib.

Вміст домішок азоту в кристалі алмазу, синтезованого з каталізатором FeNi, значно нижчий, ніж у синтезованому з каталізатором NiMnCo. FeNi можна використовувати для ефективного уникнення паразитних кристалів, викликаних домішками. Зміна складу каталізатора – це ефективний спосіб уникнути появи паразитного кристала.

ФІНАНСУВАННЯ

Автори дуже вдячні за фінансову підтримку Project for Key Science and Technology Research of Henan Province, China (182102210311), Natural Science Foundation of Henan Province (Grant No. 182300410279 and 182300410248), Program for Innovative Research Team (in Science and Technology) in the University of Henan Province (19IRTSTHN027).

Guangjin Gao^{1,2}, Shangsheng Li^{1,2}, Meihua Hu^{1,2}, Xiaolin Zhou¹,
Xiangyi Luo¹, Taichao Su^{1,2}, Mingming Guo^{1,2}, Junzhuo Wang^{1,2},
Yue You^{1,2}

¹School of Materials Science and Engineering,

Henan Polytechnic University, Jiaozuo, P. R. China

²Jiaozuo Engineering Technology Research Center of Advanced
Functional Materials Preparation under High Pressure,
Jiaozuo, P. R. China

Formation of crystal stock in the process of the plate shape
for type Ib large synthetic diamond single crystals

The crystal stock defect was formed in growing for a long time (22 h) of plate type Ib large diamond single crystals from the NiMnCo–C system at high pressure and high temperature (HPHT). The existence of crystal stock defect has great influence on the synthesis of high quality and large size diamond single crystal. In this paper, the effects of crystal growth rate and catalyst components on diamond crystal stock defects are studied. Firstly, the results show that the growth rate of diamond crystals is closely related to the generating of diamond crystal stock. This defect can be eliminated as the growth rate of diamond crystal synthesized with NiMnCo catalyst is reduced to less than 3 mg/h. Secondly, the composition of the catalyst also affects the formation of the crystal stock. High viscosity FeNi catalyst is used to grow high quality large single crystals of diamonds at a growth rate of 3.18 mg/h for a long time (22 h). Thirdly, the effect of catalyst composition on diamond crystal stock was analyzed by testing the micro-morphology and nitrogen content of diamond. It can be shown from the results by scanning electron microscopy (SEM) that the surface of crystals synthesized with low-viscosity catalyst is rough, while it synthesized with high-viscosity catalyst is smooth. It was found from the test results of micro Fourier Transform infrared spectroscopy (FTIR) that the content of nitrogen in the crystals synthesized with FeNi catalyst was much lower than that in the crystals synthesized with NiMnCo. FeNi catalyst can effectively avoid the crystal stock, and is more suitable for the growth of large-size and high-quality diamond single crystal. Changing the composition of the catalyst is an effective way to avoid the crystal stock phenomenon.

Keywords: plate type Ib large diamond; crystal stock; growth rate; catalyst alloy.

1. Linares R., Doering P. Properties of large single crystal diamond. *Diamond Relat. Mater.* 1999. Vol. 8, no. 8. P. 909–915.
2. Zang C.Y., Li M., Chen L.J., Growth and characterization of large, high quality cubic diamond crystals. *Chin. Sci. Bull.* 2012. Vol. 57, no. 14. P. 1733–1738.
3. Chen S.T., Tsai M.Y., Lai Y.C., Liu C.C. Development of a micro diamond grinding tool by compound process. *J. Mater. Process. Technol.* 2009. Vol. 209, no. 10. P. 4698–4703.
4. Zhang G.F., Zhang B., Deng Z.H., Tan Y.Q. An experimental study on a novel diamond whisker wheel. *Cirp Ann-Manuf. Technol.* 2010. Vol. 59, no. 1. P. 355–360.
5. Sumiya H. Superhard diamond indenter prepared from high-purity synthetic diamond crystal. *Rev. Sci. Instrum.* 2005. Vol. 76, no. 2, art. 026112.
6. Abbaschian R., Zhu H., Clarke C. High pressure-high temperature growth of diamond crystals using split sphere apparatus. *Diamond Relat. Mater.* 2005. Vol. 14, no. 11–12. P. 1916–1919.
7. Wang J.Z., Li S.S., Su T.C., Hu M.H., Gao G.J., Guo M.M. Shape controlled growth for type Ib large diamond crystals. *Acta Phys. Sin.* 2018. Vol. 67, no. 16, art. 16181. (in Chinese).
8. Gong C.S., Li S.S., Zhang H., Su T.C., Hu M.H., Ma H.A., Jia X.P., Li Y. Study on synthesis and electrical properties of slab shape diamond crystals in FeNiMnCo–C–P system under HPHT. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2017. Vol. 66. P. 116–121.
9. Sumiya H., Toda N., Satoh S. Growth rate of high-quality large diamond crystals. *J. Cryst. Growth.* 2002. Vol. 237, no. 1. P. 1281–1285.
10. Dannefaer S. Defects in diamond. *Phys. Stat. Sol.* 2010. vol. 4. no. 10. P. 3605–3613.
11. Strong H.M., Chrenko R.M., Diamond growth rates and physical properties of laboratory-made diamond. *J. Phys. Chem.* 1971. Vol. 75, no. 12. P. 1838–1843.
12. Zhang J.Q., Ma H.A., Jiang Y.P., Liang Z.Z., Tian Y., Jia X. Effects of the additive boron on diamond crystals synthesized in the system of Fe-based alloy and carbon at HPHT. *Diamond Relat. Mater.* 2007. Vol. 16, no. 2. P. 283–287.
13. Xiao H.Y., Qin Y.K., Li S.S., Ma H.A., Jia X.P. Effects of catalyst stickiness on the growth of high quality diamond single crystal in carat grade. *Diamond Abrasives Eng.* 2011. Vol. 31, no. 6. P. 26–28. (in Chinese).
14. Sung C.M., Tai M.F. Reactivities of transition metals with carbon: Implications to the mechanism of diamond synthesis under high pressure, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 1997. Vol. 15, no. 4. P. 237–256.
15. Zhang Y.F., Zang C.Y., Ma H.A., Liang Z.Z. Zhou L., Li S.S., Jia X.P. HPHT synthesis of large single crystal diamond doped with high nitrogen concentration, *Diamond Relat. Mater.* 2008. Vol. 17, no. 2. P. 209–211.
16. Kanda H., Ohsawa T., Fukunaga O., Sunagawa I. Effect of solvent metals upon the morphology of synthetic diamonds. *J. Cryst. Growth.* 1989. Vol. 94, no. 1. P. 115–124.

Надійшла до редакції 15.07.19

Після доопрацювання 25.10.19

Прийнята до опублікування 05.11.19