

**Sang Jun Cha, Myong Chol Pak*, Kwang-II Kim,
Su Gon Kim**

Department of Physics, Kim Il Sung University, Ryongnam Dong,
Taesong District Pyongyang, Democratic People's Republic of Korea
*myongcholpak@163.com

Характеристики перекристалізації каталітичного сплаву та графіту при синтезі алмазів

Розглянуто характеристики перекристалізації каталітичного сплаву і графіту в процесі синтезу алмазу за умови надвисокого тиску і високої температури. У процесі каталітичного синтезу алмазу метал пластично деформується за рахунок підвищення тиску, а потім перекристалізується у міру підвищення температури. При перекристалізації каталітичного металу частинки графіту мають сферичну форму в області, що контактує з каталізатором, а за межами цієї області – довільну форму. Розраховано розподіл густини електронного заряду та енергію когезії структури цементиту, використовуючи метод із перших принципів для дослідження взаємодії між перехідними металевими елементами та атомами вуглецю при високотемпературному каталітичному синтезі. Визначивши постійні параметрів ґратки, отримано енергію когезії шляхом віднімання загальної енергії кристала від суми сумарних енергій атомів, що складають кристал, і ділячи її на кількість атомів. Проаналізовано вплив каталізатора на синтез алмазу.

Ключові слова: алмаз, каталізатор, графіт, перекристалізація, енергія когезії.

ВСТУП

Більшість промислових кристалів алмазів сьогодні є синтетичними [1, 2]. Алмаз може бути синтезований різними методами [3, 4]. В Інституті надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля дослідження зосереджено на виробництві порошків із синтетичних алмазів різного розміру та з різними фізичними властивостями, а також на виготовленні ріжучих, шліфувальних і полірувальних інструментів [5]. Рівноважний тиск і температура для перетворення графіту в алмаз дуже високі [6]. Завдяки успішному використанню металевих розчинів рівень тиску і температури перетворення знижується. Strong і Hanneman запропонували фазову діаграму для системи вуглець–нікель [7]. Вони вказали, що чотирифазна (тверде–рідина–алмаз–графіт) інваріантна точка для системи нікель–вуглець становить 1665 К і 5,25 ГПа. Таким чином, алмаз можна отримати вище цієї точки за допомогою металевих розчинів нікель–вуглець. До нікелю додають бор для синтезу термостабільних кристалів алмазу [8], а використання добавки h-BN в якості каталізатора дозволяє синтезувати смугасті кристали алмазу, властиві системі Fe–Ni–C [9]. У [10, 11], синтез алмазу і кристалізація графіту досліджено при високому статичному тиску і високій температурі, а також розглянуто роль сірки,

добавки при синтезі промислового алмазу зі сплавом $Ni_{70}Mn_{25}Co_5$ як каталізатором [12, 13]. Вплив добавок цинку на зародження і ріст кристалів алмазу також вивчали в [14]. Автори виявили, що лише помірне додавання цинку до звичайних каталізаторів може прискорити ріст алмазу, а навпаки, надмірне додавання гальмує зародження та ріст. Крім того, було визначено, що навіть при використанні каталізаторів на основі Ni, кристалізацію з дуже високою концентрацією азоту можна здійснити методом температурного градієнта [15]. Інші метали, такі як Fe, Co, Pt, Pa, Rh, Ir, Os, Ta, Mn і Cr, також використовували для синтезу кристалів алмазу [16–18]. Існує активний дослідницький проект щодо впливу сплавів на основі Cu на синтез монокристалічних сталей [19], де було доведено, що додавання міді до каталізатора не може знизити температуру реакції, необхідну для росту алмазу. В останні роки також проведено дослідження з синтезу алмазу з використанням рідкісноземельних елементів як каталізаторів [2].

Якість алмазу, синтезованого каталітичним методом, залежить від типу і характеристик каталітичного металу [20]. Елементами каталітичного перехідного металу, які зараз найбільш широко використовують в синтезі алмазів, є Fe, Ni, Co, Mn і Cr. Металічні каталітичні елементи Fe, Ni, Co, Mn утворюють метастабільні карбіди зі структурою, подібною до структури Fe_3C , де кожен вуглець оточений шістьма атомами заліза в процесі синтезу алмазу [21]. У [22, 23] обговорено вплив концентрації вуглецю на температуру кристалізації в сплаві Mn–Ni–C. У [24] запропоновано комбінований механізм каталітичного синтезу алмазу НР-НТ (високий тиск і висока температура) на основі рентгенологічних даних, отриманих від синхротронного випромінювання та інших експериментальних результатів. У цьому механізмі вони припустили, що атоми металу каталізатора-розчинника дифундують між графітовими шарами, утворюючи слабо зв'язані інтеркаляційні сполуки графіту (GICs). Однак попередні дослідники не згадували характеристики перекристалізації сплавів каталізатора та властивості перекристалізації графіту в контакт з ними під час каталітичного процесу НР-НТ.

Тому автори досліджували характеристики перекристалізації каталітичного металу і графіту в процесі синтезу алмазу з каталізом при НР-НТ. Крім того, авторами розглянуто типові карбіди перехідних металів структури цементитів (M_3C : M – метал, просторова група $Pnma$), щоб дослідити характеристики взаємодії між елементами перехідних металів та атомом вуглецю. На основі методу псевдопотенціальної плоскої хвилі (PP-PW) і методу доповненої хвилі проєктора (PAW) в рамках теорії функціоналу щільності (DFT) [25] кристалічну структуру карбідів, що містять Mn, Fe, Co і Ni, і є перехідними металевих елементів, моделювали, порівнювали з експериментальними даними, і розраховували енергію когезії, щоб виявити вплив каталізатора на хімічний зв'язок.

У роботі представлено експериментальний метод для уточнення характеристик перекристалізації каталітичних металів і графіту, коли алмаз синтезували каталітичним методом при НР-НТ, та здійснено аналіз отриманих результатів. Метод із перших принципів використовували для визначення структури кристалічної решітки і когезійної енергії карбідів перехідного металу $3d$ і для дослідження взаємодії між елементами перехідних металів і атомами вуглецю при синтезі алмазу.

МЕТОД ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ

В експерименті використовували прес надвисокого тиску зусиллям 2000 т. Пристрій для здійснення надвисокого тиску був типу “ковадло з заглиблен-

ням”, використовували графіт високої чистоти, каталізаторами були $\text{Ni}_{40}\text{Mn}_{30}\text{Fe}_{30}$, $\text{Ni}_{70}\text{Mn}_{25}\text{Co}_5$. Тиск всередині камери надвисокого тиску вимірювали за допомогою PbSe (4,3 ГПа), CdTe (3,5 ГПа), температуру за допомогою термоелектричного термометра Кромеля-Алюмеля, а похибку, що виникала внаслідок впливу електрорушійної сили тиску і тепла, корегували. Матеріалом, що передає тиск, був пірофіліт.

Автори експериментально за допомогою металографічної і скануючої електронної мікроскопії пояснили металеву поведінку каталітичної поверхні, яка виникала під час синтезу алмазу при надвисокому тиску і високій температурі, та поведінку перекристалізації площини графіту, яка контактувала з каталітичною поверхнею.

Перекристалізація каталітичного сплаву при НР-НТ

Металева структура каталізатора впливає на синтез алмазу. Розмір кристалічних частинок та їх кількість, напружений стан металевої структури і концентрація зв'язків тощо впливають на температуру плавлення сплаву, а також на формування та ріст ядра алмазу.

Оскільки каталітичну поверхню обробляли гарячою та холодною прокаткою, структурний стан металу дуже сильно змінився.

Серед каталітичних поверхонь, оброблених під час синтезу алмазу, вибирали в якості зразка каталітичну поверхню, що знаходилася над камерою реагенту, де температура була відносно низькою. У центрі каталітичної поверхні було синтезовано алмаз, тоді як на краю алмаз не утворювався, оскільки там температура була відносно низькою.

Дзеркально відображали область, де не утворився алмаз, а потім зразок піддавали корозії нітро-соляною кислотою, пересиченою хлоридом міді. Далі спостерігали формування, модифікацію і збільшення частинок за допомогою мікроскопа Neophot-32. Одночасно оцінювали середній розмір частинки за стандартною лінійкою $0,01 \cdot 10^{-3}$ м. Коефіцієнт збільшення становить 400 при мікроскопічному дослідженні металу (рис. 1). Як показано на мікрознімку, структура каталітичного металу була перекристалізована у вигляді частинок середнього (80 мкм) розміру, їх форма близька до багатокутника, а границя розділу кристалів була дуже чіткою. Такі явища спостерігали в обох каталітичних металах. Таким чином, можна зробити висновок, що каталітичний метал треба спочатку прожарити, розбити на частинки невеликого розміру за підвищеним тиском під час синтезу алмазу, а потім перекристалізувати за підвищеної температури. Отже, зрозуміло, що контроль стану температурного тиску під час синтезу алмазу каталітичним методом є дуже важливою проблемою.

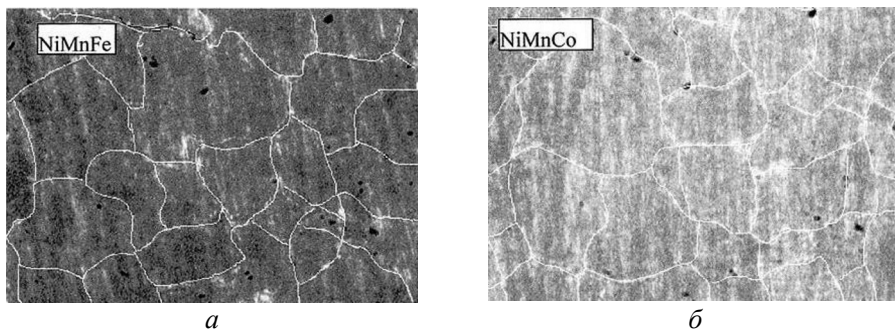


Рис. 1. Мікроснімок каталітичного сплаву NiMnFe (а) і NiMnCo (б) після синтезу.

Властивість перекристалізації графіту при НР-НТ

Процес перекристалізації відбувається на графітовій пластині, що контактує з каталітичною пластиною. Каталітичний сплав полегшує процес перекристалізації графіту, тому енергія деформації, зарезервована в металевій каталітичній пластині, виділяється в процесі перекристалізації, і ця енергія полегшує процес перекристалізації графіту.

Перекристалізація графіту може бути здійснена, коли стан високого тиску та високої температури понад 2000 °С зберігається протягом декількох годин. Однак режим синтезу алмазу на кілька сотень градусів за шкалою Кельвіна нижчий за цю температуру. Графіт також сильно деформується за високої температури, де енергія деформації набагато нижча, ніж в каталітичному металі.

За прикладаного тиску кластер рівноважного шару площини сітки шестикутників вуглецю сильно кришиться і відбувається перекристалізація частинок графіту розміром 26 нм. Перекристалізація графіту збільшується за рахунок енергії деформації, зарезервованої в кристалі графіту, і, крім того, цьому сприяє енергія, що виділяється під час перекристалізації каталітичного металу. Ця перекристалізація як графіту, так і каталітичного металу, згаданого вище, відбувається до плавлення каталітичного металу.

Завдяки знімкам за допомогою СЕМ перерізу ділянки графіту, площини, що контактує з каталізом, і протилежної площини за високої (1400–1600 °С) температури, високого (4,5–5,0 ГПа) тиску і часу збереження 1 хв, можна зрозуміти поведінку графіту при високому тиску і високій температурі. На рис. 2 показано на СЕМ знімки графіту, обробленого за високого тиску і високої температури зі збільшенням у 800 разів. Для вимірювання використовували скануючий електронний мікроскоп QVENTER-200.

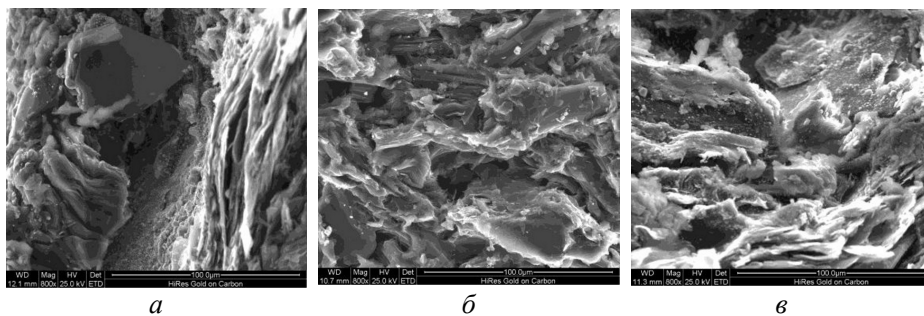


Рис. 2. СЕМ знімки графіту після синтезу: переріз ділянки (а), вид згори (б), вид знизу (в); $\times 800$.

На знімках видно, що процес кристалізації, тобто тривимірне розташування атомів, на площині, що контактує з каталізом, був домінуючим. На протилежній площині волокна розташовані так, що між ними утворюються порожнини. Існують пори розміром у кілька мікрометрів, і видно монокристал графіту розміром до 50 мкм, а навколо розташовані кристали графіту розміром 10–50 мкм.

Далі можна побачити, що частинки графіту, що кристалізувалися в площині, яка контактує з каталізатором, мали довгу форму, тоді як на протилежній поверхні графітизація все залишається без змін. Це показує, що високий тиск і каталітичний метал можуть сприяти кристалізації графіту. Форма графіту близька до сферичної в області каталізатора, але на протилежній стороні може бути довільною.

Процес зміни кристала графіту при високому тиску відрізняється від загального механізму графітизації. При нормальному тиску важко здійснити кристалізацію за температури вище 400 °С, навіть якщо контролювати графітизацію, і, крім того, потрібна температура вище 3000 °С. Але графіт кристалізується у вигляді кристалів розміром до декількох десятків мікрометрів. Це явище показує, що створення великих внутрішніх напружень пресуванням при високих тиску і температурі підвищує графітизацію, порівняно з попереднім результатом дослідження, якій довів, що кристал графіту сприяє графітизації, навіть коли він має невеликий коефіцієнт теплового розширення через природну поведінку структури при нормальному тиску.

Більші напруження створюється на ділянці, що контактує з каталізатором, оскільки сам каталітичний сплав є металом. І оскільки каталітичні матеріали і графіт взагалі мають сильну реакційну здатність, дифузія атомів металів у проміжний простір у ґратці графіту може сприяти таким великим змінам, тобто перекристалізації. Така перекристалізація графіту (до розміру у кілька десятків мікрон) впливає на синтез алмазу.

Каталітичні матеріали для синтезу алмазів і поведінка графіту при високих тиску і температурі показують, що каталізatori та контроль перекристалізації графіту при надвисокому тиску та високій температурі дуже важливі для покращення якості синтезу алмазу.

ВИЗНАЧЕННЯ СТРУКТУРИ КРИСТАЛІЧНОЇ РЕШІТКИ ТА КОГЕЗІЙНОЇ ЕНЕРГІЇ 3D КАРБІДІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ ШЛЯХОМ РОЗРАХУНКУ ІЗ ПЕРШИХ ПРИНЦИПІВ

Автори використовували теорію функціоналу щільності [26], для дослідження кристалічної структури карбідів, що містять елементи перехідних металів Mn, Fe, Co та Ni, порівняли їх з експериментальними даними, а потім розраховували енергію когезії.

Визначення структури кристалічної решітки

Перш за все, отримали оптимальні атомні координати, використовуючи експериментальні параметри решітки ($a = 0,4526$ нм, $b = 0,5089$ нм, $c = 0,6743$ нм) цементиту Fe_3C . Атомні координати в структурі цементиту наведено в табл. 1.

На рис. 3 показано атомну структуру цементиту. Існує сім параметрів атомного положення, які слід визначити ($x_1, z_1, x_2, z_2, x_3, y_3, z_3$).

Отримані в результаті моделювання параметри атомних координат дорівнюють 0,877, 0,440, 0,038, 0,837, 0,176, 0,068, 0,332 у Fe_3C , що добре узгоджується з експериментальними даними (0,890, 0,450, 0,036, 0,850, 0,186, 0,063, 0,328). Ці значення в інших карбідах (Mn_3C , Co_3C , Ni_3C) також добре узгоджуються з експериментальними даними в межах незначної ($\sim 10^{-2}$) похибки.

Далі виконали оптимізацію кристалічної решітки. Отримані константи ґратки мають наступні значення: $a = 0,4514$ нм, $b = 0,5063$ нм, $c = 0,6741$ нм у Fe_3C , які дуже близькі до експериментальних. Подібні ситуації є і в інших карбідах.

Було розраховано і проаналізовано розподіл електронної густини для аналізу природи хімічних зв'язків у структурі цементиту (рис. 4).

Як показано на рис. 4, електронна щільність розподіляється інтенсивно у майже сферичній симетричній формі навколо атома Fe, тоді як навколо атома C електронна густина мала. Це свідчить, що електрони, було перенесено від атома C до атома Fe, атоми Fe мають міцні металеві зв'язки, а також існує

слабкий іонний зв'язок між атомами Fe та C. Отже, атоми вуглецю можуть бути вилучені з кристала.

Таблиця 1. Атомні координати в структурі цементиту

Кристаліграфічні координати			Атом
x_1	1/4	z_1	4c
$-x_1$	3/4	$-z_1$	
$1/2 - x_1$	3/4	$1/2 + z_1$	C
$1/2 + x_1$	1/4	$1/2 - z_1$	
x_2	1/4	z_2	4c
$-x_2$	3/4	$-z_2$	
$1/2 - x_2$	3/4	$1/2 + z_2$	Fe
$1/2 + x_2$	1/4	$1/2 - z_2$	
x_3	y_3	z_3	8d
$-x_3$	$-y_3$	$-z_3$	
$1/2 + x_3$	$1/2 - y_3$	$1/2 - z_3$	
$1/2 - x_3$	$1/2 + y_3$	$1/2 + z_3$	
$-x_3$	$1/2 + y_3$	$-z_3$	Fe
x_3	$1/2 - y_3$	z_3	
$1/2 - x_3$	$-y_3$	$1/2 + z_3$	
$1/2 + x_3$	y_3	$1/2 - z_3$	

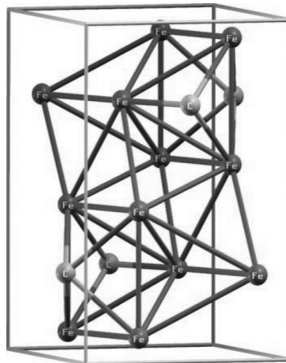


Рис. 3. Елемент комірки структури цементиту: атоми Fe утворюють щільну упаковану структуру, а атоми вуглецю розташовуються серед них, утворюючи фазу вставки.

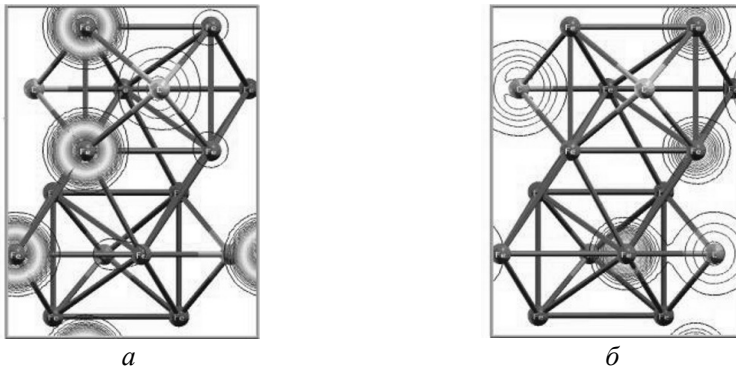


Рис. 4. Контурний графік електронної густини в цементиті Fe₃C навколо атомів Fe (а) і C (б).

Визначення енергій зв'язку кристалів

Після визначення постійних параметрів решітки отримали когезійну енергію, вилучивши загальну енергію кристала із суми енергій атомів, що складають кристал, і розподіливши її на кількість атомів. Оскільки структурний коефіцієнт цементиту дорівнює 4, енергію когезії можна визначити як

$$E_{\text{coh}} = \frac{1}{16} [(12E_M + 4E_C) - E_{M_3C}], \quad (1)$$

де E_M і E_C – сумарні енергії ізольованих атомів металу і вуглецю відповідно і є енергією одного з кристалів, що складається з 4 елементів M_3C , тобто елементарних комірок, що містять 16 атомів. Отриману енергію когезії наведено в табл. 2.

Таблиця 2. Енергія міжатомного зв'язку карбідів

Карбіди	Енергія міжатомного зв'язку, еВ/атом	
	Розрахунок	Експеримент
Mn_3C	6,87	–
Fe_3C	6,53	5,05 [21]
Co_3C	6,28	–
Ni_3C	5,75	–

Довжина зв'язку між атомами вуглецю і металу у розглянутих карбідах типу M_3C становить 0,204 і 0,206 нм.

Далі додали атоми металу в графіт (рис. 5), розрахували загальну енергію і оцінили різницю між сумарними енергіями ізольованого атома металу і кристала графіту. У табл. 3 представлено енергію ізольованих атомів, загальну енергію атомів металу і графіту і їх різницю. Загальна енергія чистого кристалу графіту становить 22,79431 Гартрі.

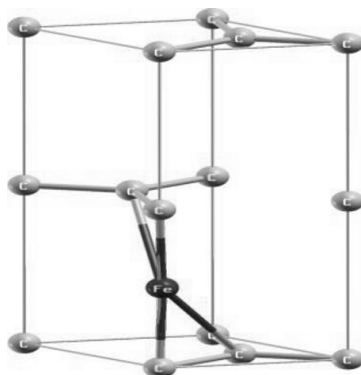


Рис. 5. Кристалічна структура графіту зі вставленими атомами металу.

Таблиця 3. Значення загальної енергії та її різниця

Елемент	Ізольований атом, Гартрі	Графіт + метал, Гартрі	Різниця, еВ
Mn	-13,67250	-36,514519	1,30
Fe	-19,37546	-42,089635	-2,18
Co	-26,22252	-48,721306	-8,04
Ni	-34,59056	-56,499039	-24,10

Примітка: 1 Гартрі = 27,2113834 еВ = 4,3597425 10^{-18} Дж.

З табл. 3 видно, що введення Mn робить структуру кристала більш стабільною, тоді як інші метали сприяють її нестабільності, збільшуючи атомний номер. Слід зауважити, що значення радіусів атомів Fe, Co і Ni є подібними: 0,126, 0,125, 0,124 нм відповідно.

ЗАКЛЮЧЕННЯ

При високому тиску і високій температурі характеристики перекристалізації металевого каталізатора та частинок графіту проявляються по-різному в процесі синтезу алмазу. Розглядаючи розрахункові значення в структурі цементитів Mn, Fe, Co, Ni у порівнянні з експериментальними, показано, що їх каталітична поведінка відрізняється від каталізу синтезу алмазу. Можна виготовити кращий алмаз, якщо каталіз синтезу алмазу розробити з урахуванням такої поведінки.

Запропоновано механізм синтезу алмазу методом металічного каталізу за надвисокого тиску.

Графіт, що використовували для синтезу алмазів, не є монокристалом, а полікристалічним твердим тілом, що складається з монокристалічного зерна графіту з різними розмірами, з'єднаними як аморфний шар. За підвищення температури до значення, близького до точки плавлення каталітичного металу, і за надвисокого тиску його атоми дифундують крізь шари монокристалічного зерна графіту і утворюють зародок кристала алмазу. Таким чином графіт стає полікристалічним твердим тілом, що складається як із зародка алмазу, так і з монокристалічного зерна графіту, не перетвореного в алмаз. Коли такий полікристал стає металевим розплавом, то не утворюється справжній розчин атомів вуглецю, але аморфний шар спочатку розкладається на атоми, а далі повільно розчиняються, утворюючи колоїдну систему через дифузії зародку алмазу і монокристалічного графіту зерна. Далі графітокаталітичний розплав металу утворюється зі справжнього розчину зерен вуглецю та алмазу і графітових колоїдних зерен, що дрейфують у ньому. Потім каталітичні іони металів дифундують у шари графітової решітки в графітових колоїдних зернах і перетворюються в зародок кристала алмазу, сприяючи мартенситній трансформації. Кристал алмазу отримують приєднанням атома вуглецю до розплаву або мікрокластера вуглецю.

Каталітичний метал повинен мати гранецентричну кубічну кристалічну структуру з постійною решітки, аналогічній кубічному алмазу, довжина зв'язку між каталітичним іоном металу і атомом вуглецю має бути менше 0,207 нм, а міцність зв'язку має бути високою і легко дисоціювати.

Вище наведений огляд є теоретичним доказом точки зору авторів.

ПОДЯКИ

Висловлюємо вдячність Kwang Il Jon, Jae Sik Jang та Nam Hyok Kim за корисні обговорення. Робота була підтримана Національною програмою з ключових наукових досліджень КНДР (грант № 18-1-5).

Sang Jun Cha, Myong Chol Pak^{*}, Kwang-Il Kim, Su Gon Kim
Department of Physics, Kim Il Sung University, Ryongnam Dong,
Taesong District Pyongyang, Democratic People's Republic of Korea
Recrystallization characteristics of catalytic alloy and graphite
in diamond synthesis

We first consider the recrystallization characteristics of catalysis alloy and graphite in the process of diamond synthesis under the condition of super high pressure and high temperature in catalysis method. In the process of diamond synthesis catalysis metal is plastically deformed by increase of pressure and then recrystallized as increasing the temperature. As catalysis metal is recrystallized, the shape of graphite particle is in spherical shape in the region contacting with the catalyst but in any shape in the opposite region.

In addition, we calculate the electron charge density distribution and cohesive energies of cementite structure using the first principle method to investigate the reciprocal interaction between transient metal elements and carbon atoms in high-temperature catalyst synthesis. After determination of lattice constant parameters, we obtain the cohesive energy by subtracting the total energy of the crystal from the summation of total energies of atoms composing the crystal and dividing it by the number of atoms. Therefore, the effect of the catalyst on the diamond synthesis is to be analyzed theoretically.

Keywords: diamond, catalyst, graphite, recrystallization, cohesive energy.

1. Suzuki N., Okazaki A., Kuriyama H., Serizawa I., Hara A., Hirano Y., Nakabayashi Y., Roy N., Terashima C., Nakata K., Katsumata K., Kondo T., Yuasa M., Fujishima A. Synthesis of mesoporous TiO₂/boron-doped diamond photocatalyst and its photocatalytic activity under deep UV light (= 222 nm) irradiation. *Molecules*. 2018. Vol. 23. P. 3095–3103.
2. Abbaschian R., Clarke C. Recent progress in growth of diamond crystals. *NATO Science Series II—Mathematics Physics and Chemistry*. 2005. Vol. 200. P. 193–202.
3. Ekimov E.A., Zibrov I.P., Malykhin S.A., Khmel'nitskiy R.A., Vlasov I.I. Synthesis of diamond in double carbon-rare earth element systems. *Mater. Lett.* 2017. Vol. 193. P. 130–132.
4. Yin L.W., Zou Z.D., Li M.S., Liu Y.X., Hao Z.Y., Cui J.J. Some inclusions and defects in a synthetic diamond crystal. *J. Cryst. Growth*. 2000. Vol. 218. P. 455–458.
5. Turkevych V.Z., Kolodnitskiy V.M. On the Achievements of the Bakul Institute for Superhard Materials in the Field of Synthesis and Sintering of Superhard Materials for the Period of the Activity in the Composition of the National Academy of Science of Ukraine. *J. Superhard Materials*. 2018. Vol. 40. P. 299–303.
6. Bundy F.P., Bassett W.A., Weathers M.S., Hemley R.J., Mao H.U., Goncharov A.F. The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994. *Carbon*. 1996. Vol. 34. P. 141–153.
7. Strong H.M., Hanneman R.E. Crystallization of diamond and graphite. *J. Chem. Phys.* 1967. Vol. 46. P. 3668–3676.
8. Li H.S., Qi Y.X., Gong J.H., Wang M., Li M.S. High-pressure synthesis and characterization of thermal-stable boron-doped diamond single crystals. *Int. J. Refract Met. Hard Mater.* 2009. Vol. 27. P. 564–570.
9. Sun S.S., Jia X.P., Zhang Z.F., Li Y., Yan B.M., Liu X.B., Ma H.A. HPHT synthesis of boron and nitrogen co-doped strip-shaped diamond powder catalyst with additive h-BN. *J. Cryst. Growth*. 2013. Vol. 377. P. 22–27.
10. Shulshenko A.A., Varga L., Hidasi B. Diamond and graphite crystallization from metallic melt under high static pressure and high temperature. *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.* 1992. Vol. 11. P. 275–283.
11. Novikov N.V., Fedoseev D.V., Shulshenko A.A., Bogatyreva G.P. Diamond Synthesis. Tokyo, Japan: P. New Diamond, 1993. 185 p. (in Japanese).
12. Zhou L., Jia X.P., Ma H.A., Chen L., Guo W.L., Li Y.T. Influences of additive sulfur on the synthesis of industrial diamonds, using Ni₇₀Mn₂₅Co₅ alloy powder as catalyst. *Diam. Relat. Mater.* 2006. Vol. 15. P. 1318–1322.
13. Sato K., Katsura T. Sulfur: a new solvent-catalyst for diamond synthesis under high-pressure and high-temperature conditions. *J. Cryst. Growth*. 2001. Vol. 223. P. 189–194.
14. Liu X.B., Ma H.A., Zhang Z.F., Zhao M., Guo W., Hu M.H., Huang G.F., Li Y., and Jia X.P. Effects of zinc additive on the HPHT synthesis of diamond in Fe-Ni-C and Fe-C systems. *Diam. Relat. Mater.* 2011. Vol. 20. P. 468–474.
15. Huang G.F., Jia X.P., Li S.S., Zhang Y.F., Li Y., Zhao M., Ma H.A. Synthesis of large diamond crystals containing high-nitrogen concentration at high pressure and high temperature using Ni-based solvent by temperature gradient method. *Chin. Phys. B*. 2010. Vol. 19. P. 118101–118105.

16. Hu M.H., Bi N., Li S.S., Su T.C., Hu Q., Jia X.P., Ma H.A. Studies on synthesis and growth mechanism of high quality sheet cubic diamond crystals under high pressure and high temperature conditions. *Int. J. Refract Met. Hard Mater.* 2015. Vol. 48. P. 61–64.
17. Wen C., Jin Z.H., Liu X.X., Sun D., Li X., Zhou G., Lin J.D., Hao Z.Y. Synthesis of diamond using nano-graphite and Fe powder under high pressure and high temperature. *Mater. Lett.* 2006. Vol. 60. P. 3507–3510.
18. Sung J. Graphite → diamond transition under high pressure: A kinetics approach. *J. Mater. Sci.* 2000, 35. P. 6041–6054.
19. Chen L.X., Zhu P.W., Ma H.A., Jia X.P., Wakatsuki M.S. Zou G.T. Effects of copper-based alloy on the synthesis of single-crystal diamond. *J. Phys.: Condens. Matt.* 2002. Vol. 14. P. 10957–10961.
20. Lin I.C., Lin C.J., Tuan W.H. Growth of diamond crystals in Fe–Ni metallic catalysis. *Diam. Relat. Mater.* 2011. Vol. 20. P. 42–47.
21. Mallika K., DeVries R.C., Komanduri R. On the low pressure transformation of graphite to diamond in the presence of a ‘catalyst-solvent’. *Thin Solid Films.* 1999. Vol. 339. P. 19–33.
22. Katsai M.Y., Shul’zhenko A.A., Myasnikov E.P., Nevstruev G.F., Yakunova E.D. Effect of carbon concentration in a Mn–Ni–C alloy on the crystallization temperature. *Sov. J. Superhard Mater.* (English translation of Sverkhtverdye Materialy), 1984. Vol. 6. P. 1–7.
23. Andreev A.V., Aleshin V.G., Shul’zhenko A.A., Smekhnov A.A., Naidich Y.V. Nickel–manganese alloy and graphite substrate contact interaction under high pressures. *Sov. J. Superhard Mater.* (English translation of Sverkhtverdye Materialy). 1985. Vol. 7. P. 1–4.
24. Pavel E. Combinative mechanism of HP-HT catalytic synthesis of diamond. *Physica B* .1998. Vol. 245. P. 288–292.
25. Martin R.M, *Electronic Structure*, Cambridge University Press, 2004, P. 119–186.
26. Gonze X., Beuken J.M., Caracas R., Detraux F., Fuchs M., Rignanese G.M., Sindic L., Verstraete M., Zerah G., Jollet F., Torrent M., Roy A., Mikami M., Ghosez Ph., Raty J.Y., Allan D.C. First-principles computation of material properties: the ABINIT software project, *Comput. Mater. Sci.* 2002. Vol. 25. P. 478–492.

Надійшла до редакції 02.11.20

Після доопрацювання 18.04.21

Прийнята до опублікування 19.04.21