

УДК 535.375.54

# IN SITU СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ В МОНОКРИСТАЛЛЕ АЛМАЗА ДЛЯ БЕСКОНТАКТНОГО КОНТРОЛЯ ТЕМПЕРАТУРЫ В ПРОЦЕССЕ РОСТА В СВЧ-ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ

В. Ю. Юров<sup>1</sup>, А. П. Большаков<sup>1</sup>, М. Ю. Попов<sup>1</sup>, И. А. Федорова<sup>1</sup>,  
С. Г. Рыжков<sup>1</sup>, П. А. Пивоваров<sup>1</sup>, П. В. Волков<sup>2</sup>, В. Г. Ральченко<sup>1</sup>

*Мы измерили спектры комбинационного рассеяния (КР) монокристалла алмаза в процессе эпитаксиального роста в СВЧ-плазмохимическом реакторе в смеси водород-метан при различных температурах подложки. Из величины смещения пика 1-го порядка КР в спектре определяли температуру кристалла. Показано, что *in situ* КР позволяет измерять температуру подложки с более высокой точностью по сравнению с пирометрическим методом, что важно для контроля процесса синтеза CVD алмаза.*

**Ключевые слова:** комбинационное рассеяние, синтез алмаза, СВЧ плазма, бесконтактное измерение температуры.

*Введение.* Синтетический алмаз в виде наночастиц, тонких слоев и кристаллов находит все большее применение в задачах электроники [1] и фотоники [2], в том числе в квантовых технологиях [3, 4]. Наиболее чистые алмазные слои выращиваются методом осаждения из газовой фазы (метод CVD, ChemicalVaporDeposition) в СВЧ-плазмохимических реакторах с использованием смесей метан-водород [5] (также возможны небольшие добавки N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar и легирующих газов, таких как PH<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, SiH<sub>4</sub> или GeH<sub>4</sub>, в рабочую смесь). Ключевым фактором, определяющим структурное совершенство алмазных слоев, особенно при выращивании крупных кристаллов в СВЧ плазме (толщиной сотни микрометров и более, когда процесс непрерывного роста продолжается в течение многих часов), является стабильность основных параметров синтеза:

<sup>1</sup> ИОФ РАН, 119991 Россия, Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: yurov6591@gmail.com.

<sup>2</sup> Институт физики микроструктур РАН, 603950 Россия, Нижний Новгород, ул. Академическая, 7.

СВЧ мощности, давления, расхода газов, температуры подложки. В процессах гомоэпитаксиального роста подложкой является монокристальная пластина, синтезированная по технологии CVD или в условиях высокого давления и температуры (метод НРНТ, HighPressure – HighTemperature). Характерные температуры подложки при этом составляют 800–1100 °С, хотя возможны и экзотические по температуре режимы роста. Стабилизация температуры подложки, которую стандартно измеряют ИК оптическим пирометром, является, по-видимому, наиболее трудной проблемой ввиду постоянного дрейфа условий в ростовой системе по мере изменения габаритов кристалла, его эмиссионной оптической способности, теплообмена с подложкодержателем, приближения к ядру плазменного облака [6].

Точное измерение температуры  $T$  прозрачных (полупрозрачных) тел пирометром является нетривиальной задачей, в частности для двухволновых (“цветных”) пирометров показания очень сильно зависят от выбранной настройки отношения эмиссионных способностей объекта на двух длинах волн (параметра e-slop), значение которого заранее, в общем, неизвестно. Интересной альтернативой является использование низко-когерентной интерферометрии, которая позволяет с высокой частотой опроса измерять *in situ* приращение или убыль толщины алмазного кристалла в плазме в процессах роста или травления [7], отслеживание изменение в оптическом пути  $D = d(T)n(T)$ , где  $d$  – толщина пластины, а  $n$  есть показатель преломления алмаза ( $n \approx 2.39$  в ближней ИК-области). В отсутствие химического взаимодействия на поверхности алмаза, например, при нагреве в вакууме, становится возможным с высокой точностью измерять температуру, исходя из температурных зависимостей величин  $d(T)$  и  $n(T)$  через известные коэффициент температурного расширения и термооптический коэффициент [8]. В интервале температур, важном для синтеза алмаза, была установлена линейная зависимость  $d(T)n(T) \sim T$  [8]. Однако, в условиях роста кристалла измерение его температуры таким способом невозможно. Актуальным поэтому является поиск бесконтактных методов измерения истинной температуры, более точных, по сравнению с пирометрическим.

В настоящей работе мы использовали тот факт, что положение линии 1-го порядка в спектре комбинационного рассеяния (КР) света для алмаза существенно зависит от температуры [9, 10]. На рис. 1 приведена зависимость положения линии КР монокристаллического алмаза от температуры, усредненная по надежным литературным данным (эксперимент) от гелиевых температур до 2000 К, показывающая монотонный сдвиг

алмазного пика в спектре КР в сторону низких частот, и весьма точно описываемая эмпирической формулой [11]:

$$\omega = \omega_0 - C / [\exp(Dh\omega_0/kT) - 1], \quad (1)$$

где  $\omega_0 = 1333 \text{ см}^{-1}$ ,  $h$ ,  $c$  и  $k$  есть постоянная Планка, скорость света и постоянная Больцмана,  $C = 61.14 \text{ см}^{-1}$  и  $D = 0.787$ . Спектр КР алмаза, кубического кристалла, простейший, содержит единственный узкий пик на частоте  $\omega = 1332.5 \text{ см}^{-1}$  при комнатной температуре в отсутствие напряжений (вставка на рис. 1), смещение его положения удобно регистрировать.

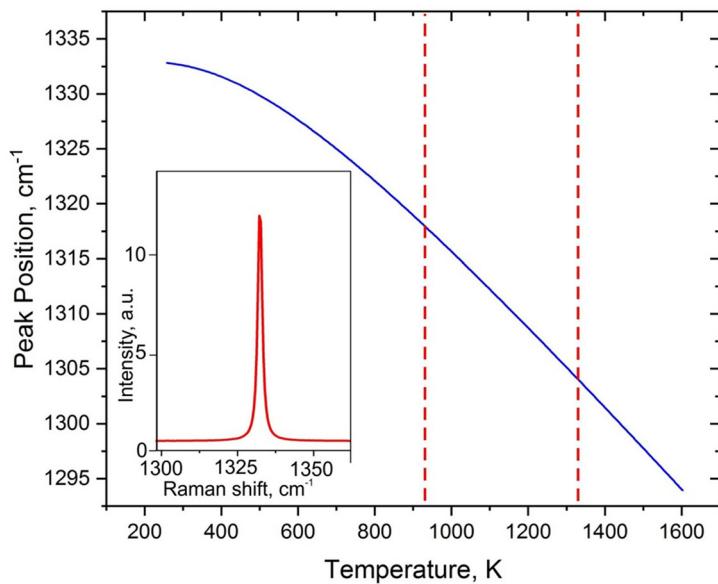


Рис. 1: Зависимость положения линии КР 1-го порядка для алмаза от температур, рассчитанная по формуле (1). Пунктирными линиями выделена область температур (870–1050 °C), исследованная в настоящей работе. На вставке: спектр КР монокристалла алмаза при комнатной температуре.

В работе [11] продемонстрировано измерение температуры алмаза в вакууме по спектрам КР, с погрешностью температуры  $\Delta T = \pm 8 \text{ K}$  при температурах выше  $\sim 1000 \text{ K}$ . При съемке КР спектров горячего кристалла, погруженного в плазму в CVD-реакторе, выделение пика КР осложняется из-за сильного фона оптической эмиссии (ОЭ) плазмы, в частности, из-за множества линий колебательно-вращательного спектра димера  $\text{C}_2$  [7]. Известен ряд исследований по наблюдению КР алмаза в процессе роста в различных CVD реакторах [12–16]. В работе [12] оценивали качество пленок микрокристаллического алмаза (МКА) на подложках Si при осаждении в реакторе с горячей нитью

(HFCVD). Аналогичную постановку задачи, но при осаждении в СВЧ-плазменном реакторе, рассмотрели в работе [13], а также в работах [15] при осаждении в разряде постоянного тока при возбуждении КР медным лазером (510 нм), и [14] при осаждении пленки в электродуговом плазмотроне при возбуждении КР лазером Nd:YAG (532 нм). В работе [16] исследовали КР при осаждении МКА на молибденовой подложке в электродуговом плазмотроне и СВЧ-плазменном реакторе при возбуждении КР лазерами на длинах волн 532 и 354 нм. В работах [14–16] показана возможность определять температуру образца в плазме, при этом различие в пирометрической температуре и найденной из спектров КР могло достигать 150–200 °С. Во всех случаях использовали только импульсное лазерное возбуждение, процессы синтеза монокристального алмаза в экспериментах с *in situ* КР, по нашим сведениям, не изучали.

В настоящей работе мы измерили спектры КР монокристалла алмаза в ходе синтеза в СВЧ-плазмохимическом реакторе для определения температуры кристалла при возбуждении КР непрерывным лазером, и сравнили результаты со значениями температуры, измеренной в одном эксперименте двумя другими методами – оптическими пирометром и интерферометром.

**Экспериментальная часть.** Эпитаксиальное осаждение алмазного слоя проводили на подложке синтетического алмаза в СВЧ-плазмохимическом реакторе Ardis-300 (ООО “Оптосистемы”) с магнетронным источником на частоте 2.45 ГГц, максимальной СВЧ мощностью 6.0 кВт [6]. Прозрачная монокристальная подложка CVD алмаза с размерами  $8 \times 8 \times 0.5$  мм<sup>3</sup>, ориентацией больших граней (100) и боковых граней (110), установлена горизонтально на подложкодержатель из молибдена (рис. 2). Параметры процесса осаждения: газовая смесь (99%H<sub>2</sub>)/(1%CH<sub>4</sub>), давление 60 Торр, расход газа 0.5 л/мин, СВЧ мощность 2.7 кВт.

Положение пика КР для подложки, измеренное нами на спектрометре LabRamHR800 при комнатной температуре до эксперимента, соответствовало  $1332.4 \pm 0.1$  см<sup>-1</sup>, очень близко к величине для ненапряженного алмаза 1332.5 см<sup>-1</sup>. После осаждения алмаза положение пика КР при комнатной температуре практически не изменилось. Поэтому мы полагали, что напряжения, которые могут сдвигать пик КР, в образце отсутствовали.

Температуру образца измеряли одновременно тремя оптическими методами, ход лучей для каждого обозначен на рис. 2. Показания двухволнового пирометра “SensorTherm M322” снимали при его прицеливании на торцевую поверхность кристалла, которая предварительно графитизировалась излучением лазера (наносекундные им-

пульсы,  $\lambda = 532$  нм), что позволило повысить эмиссионную способность поверхности и обеспечить стабильную работу пирометра, начиная с температуры  $\sim 600$  °C. Тепловое излучение регистрировали из пятна диаметром около 0.8 мм на боковой грани. Лучи интерферометра были направлены вертикально на большую грань кристалла. Принцип работы низкогерентного интерферометра (low-coherent interferometry – LCI) с источником излучения на длине волны 1.31 мкм описан более детально в работе [7]. В рамках данного эксперимента основной методикой, имеющей наибольшую точность, являлась низкогерентная интерферометрия, а по ней проверялась правильность работы и точность измерения температуры методикой КР.

Спектр КР возбуждался непрерывным излучением твердотельного лазера KLM-452 (CNI\_Lasers) мощностью 50 мВт на длине волны 457.52 нм при освещении образца сверху с диаметром пятна 2 мм. Рассеянный свет выводился через боковую грань, боковое окно камеры, попадал в коллиматор и затем, через оптическое волокно, в спектрометр. Более типичная геометрия обратного рассеяния в данной экспериментальной конфигурации была трудно реализуемой из-за ограничений, связанных с расположением и размерами верхнего окна камеры реактора, через которое осуществляли также ввод/вывод лучей интерферометра. Кроме того, съемка сбоку через вертикальное боковое окно позволяла минимизировать засветку от яркой плазмы. Измерение спектра КР в процессе нагрева образца в плазме проводили с помощью спектрометра M833 (SolarLaserSystem, спектральное разрешение 0.01 нм). Для увеличения отношения сигнал/шум спектр записывался с накоплением в течение 1–5 мин. Все оптические лучи для диагностики выводились через кварцевые окна в камере реактора.

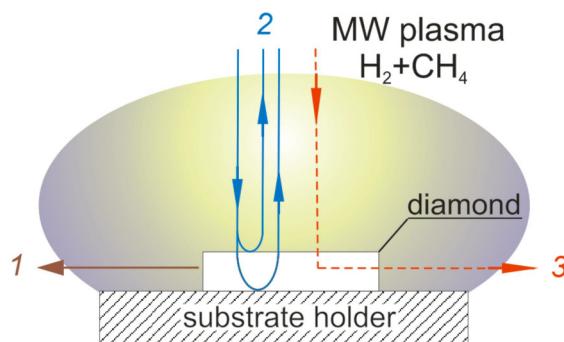


Рис. 2: Ход лучей в оптической схеме диагностики алмазной пластины в облаке СВЧ плазмы: 1 – тепловое излучение к пирометру; 2 – ход лучей к интерферометру; 3 – пунктир: накачка на 457.5 нм и свет комбинационного рассеяния к спектрометру.

После поджига плазмы и выхода на стационарную температуру проводили измерения спектров, температуры и оптической толщины  $nd$  кристалла на отрезках времени 25–100 мин, затем повышали температуру приращением давления, и измерения продолжали на новом температурном плато. Временной ход температуры по показаниям пирометра  $T_p$  и интерферометра  $T_{LCI}$  представлен на рис. 3. Параметры процесса эпитаксии алмаза намеренно были выбраны такими, чтобы скорость роста была минимально возможной, и температура  $T_{LCI}$ , измеряемая интерферометром, была близка к истинной. Сравнение показаний интерферометра для кристалла при комнатной температуре до и после сеанса осаждения за время 2.8 ч, показало, что прирост толщины составил 0.29 мкм, что соответствует скорости роста всего лишь около 0.1 мкм/ч, поэтому вариацией толщины пренебрегали. Пирометр продемонстрировал систематически заниженные на 70–90 °С значения температуры  $T_p$  в сравнении с  $T_{LCI}$ , такое различие согласуется с наблюдениями других авторов [16], кроме того, отмечается определенный дрейф со временем в сторону понижения  $T_p$ .

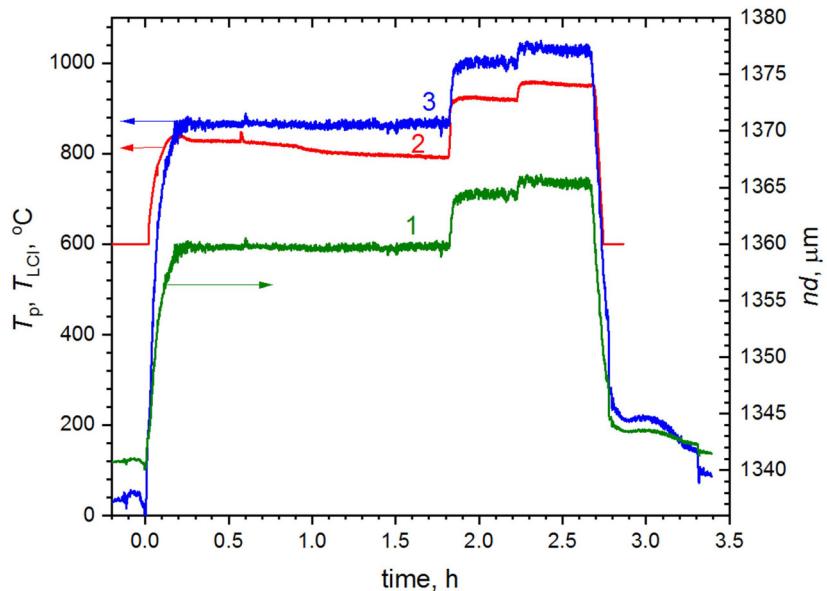


Рис. 3: Временной ход оптической толщины образца  $nd$  (линия 1, правая шкала) и температуры образца  $T_p$  по пирометру (линия 2) и по интерферометру  $T_{LCI}$  (линия 3).

На рис. 4 показан измеренный спектр КР (спектр 2) при температуре  $T_{LCI} = 1050$  °С с наложением линий эмиссии из плазмы. В записываемой спектральной области 486.2–487.6 нм присутствуют пять фоновых линий углеводородной плазмы (указаны стрелками), являющиеся краем полосы Свана от димера  $C_2$  (головная линия 516 нм) и со-

поставимые по интенсивности с пиком КР на длине волны 486.6 нм. Также имеется сильная линия атомарного водорода  $H_\beta$  (486.1 нм). Спектр, записанный при перекрытом луче лазера (спектр 1, laser-off), содержит только фон от плазмы. Вычитая его из неотфильтрованного спектра КР, получали разностный спектр КР, очищенный от вклада плазмы (спектр 3, вверху). Аппроксимация спектра профилем Фойгта уточняла положение максимума пика КР.

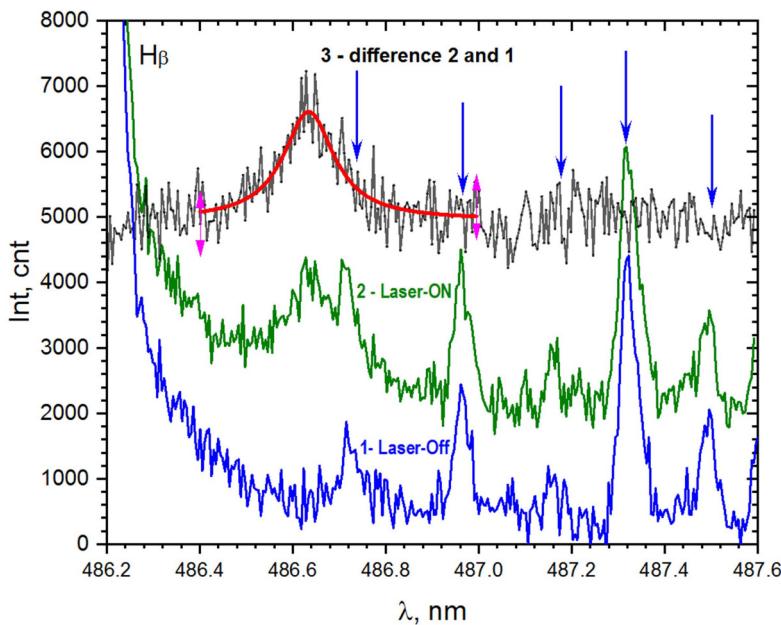


Рис. 4: Спектры КР для температуры  $T_{LCI} = 1050$   $^{\circ}C$  в смеси  $H_2 + 1\%CH_4$ : (1) с выключенным лазером (laser-off, нижний спектр), стрелками обозначены линии эмиссии плазмы на краю полосы Свана  $C_2$  (516 нм); (2) с включенным лазером (laser-on); (3) разностный спектр (2)–(1) с вычетом фона. Спектр КР аппроксимирован профилем Фойгта (сплошная красная линия). Слева на спектре видно плечо линии  $H_\beta$ .

По описанной методике обработаны спектры КР и для других режимов роста, и по калибровочной кривой  $\omega(T)$  (рис. 1) определяли температуру подложки  $T_{RS}$ . Сравнение величин температуры, определенных из показаний пирометра и КР, представлено на рис. 5.

Температура  $T_{RS}$  повторяет ход кривой температуры  $T_{LCI}$ , следующую из показаний интерферометра, весьма близко, максимальное рассогласование между  $T_{RS}$  и  $T_{LCI}$  не превышает 30  $^{\circ}C$ , а в крайних точках исследованного диапазона  $T$  это различие составляет менее 10  $^{\circ}C$ . В то же время пирометрическая температура занижена примерно

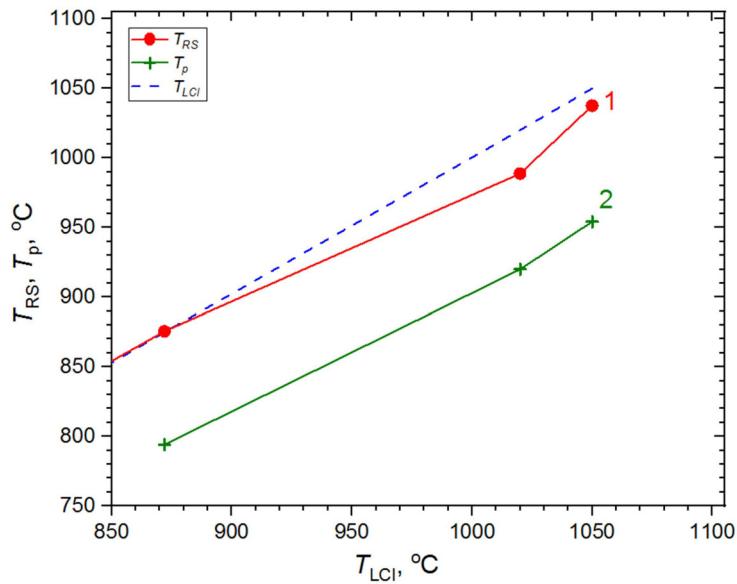


Рис. 5: Сравнение температур образца, измеренных с помощью КР ( $T_{RS}$ , кружки), пирометра ( $T_p$ , кресты) и интерферометра  $T_{LCI}$  (пунктир). Температура  $T_{LCI}$  использована, как координата  $X$  (опорная).

на 80 °C. Таким образом, методика КР дает более корректные значения температуры кристалла по сравнению с пирометрией. Мы оцениваем погрешность определения температуры из измерения спектров КР величиной  $\pm 11$  °C. Отметим, что температура, определенная с помощью как интерферометра, так и КР, является усредненной по объему кристалла из-за его прозрачности, однако ввиду высокой теплопроводности алмаза (450 Вт/мК при  $T = 1200$  К) градиентом температура по толщине можно пренебречь.

**Заключение.** Проведены измерения спектров КР монокристалла алмаза в процессе эпитаксиального роста в СВЧ-плазмохимическом реакторе в смеси водород-метан в диапазоне температур подложки 870–1050 °C, характерного для синтеза алмаза методом CVD. Несмотря на малую мощность возбуждающего излучения непрерывного лазера на длине волны 457 нм, пик КР удалось выделить из фона оптической эмиссии плазмы. Найдено, что температура кристалла, определенная из величины смещения алмазного пика в спектре КР 1-го порядка, более точно соответствует реальной температуре, по сравнению со значениями, полученными традиционным методом оптической пирометрии. Предполагается, усовершенствование методики измерения *in situ* КР, в том числе за счет повышения лазерной мощности или применения импульсного лазера накачки, позволит регистрировать спектры КР даже при усиленном фоне эмиссии плазмы, в ре-

жимах роста алмаза в сильно обогащенных по углероду газовых смесях, используемых на практике.

Работа выполнена при поддержке РНФ, грант № 23-42-00120.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] D. Eon, *Physica Status Solidi (a)* **221**(8), 2400085 (2024). DOI:10.1002/pssa.202400085.
- [2] V. P. Pashinin, V. G. Ralchenko, A. P. Bolshakov, et al., *Laser Physics Letters* **13**(6), 065001 (2016). DOI: 10.1088/1612-2011/13/6/065001.
- [3] S. I. Kudryashov, P. A. Danilov, V. G. Vins, et al., *Diamond and Related Materials* **153**, 112081 (2025). DOI: 10.1016/j.diamond.2025.112081.
- [4] V. V. Soshenko, S. V. Bolshedvorskii, O. Rubinas, et al., *Physical Review Letters* **126**(19), 197702 (2021). DOI: 10.1103/PhysRevLett.126.197702.
- [5] J. C. Arnault, S. Saada, V. Ralchenko, *Physica Status Solidi (RRL)–Rapid Research Letters* **16**(1), 2100354 (2022). DOI: 10.1002/pssr.202100354.
- [6] A. P. Bolshakov, V. G. Ralchenko, G. Shu, et al., *Materials Today Communications* **25**, 101635 (2020). DOI: 10.1016/j.mtcomm.2020.101635.
- [7] E. V. Bushuev, V. Yu. Yurov, A. P. Bolshakov, et al., *Diamond and Related Materials* **72**, 61 (2017). DOI: 10.1016/j.diamond.2016.12.021.
- [8] V. Yu. Yurov, E. V. Bushuev, et al., *Journal of Applied Physics* **122**(24), 243106 (2017). DOI: 10.1063/1.5008387.
- [9] H. Herchen, M. A. Cappelli, M. I. Landstrass, et al., *Thin Solid Films* **212**(1-2), 206 (1992). DOI: 10.1016/0040-6090(92)90522-D.
- [10] S. Dai, J. P. Young, G. M. Begun, *Applied Spectroscopy* **46**(2), 375 (1992). DOI: 10.1366/0003702924026578.
- [11] J. B. Cui, K. Amtmann, J. Ristein, L. Ley, *Journal of Applied Physics* **83**(12), 7929 (1998). DOI: 10.1063/1.367972.
- [12] L. J. Bernardez, K. F. McCarty, *Diamond and Related Materials* **3**, 22 (1994). DOI: 10.1016/0925-9635(94)90025-6.
- [13] L. Fayette, B. Marcus, M. Mermoux, et al., *Diamond and Related Materials* **3**(4-6), 438 (1994). DOI: 10.1016/0925-9635(94)90199-6.
- [14] N. Rosman, L. Abello, J. P. Chabert, et al., *Journal of Applied Physics* **78**(1), 519 (1995). DOI: 10.1063/1.360636.
- [15] A. N. Obraztsov, I. Pavlovsky, *Lasers in Synthesis, Characterization, and Processing of Diamond* **3484**, 53 (1998). DOI: 10.1117/12.328218.

- [16] M. Mermoux, B. Marcus, L. Abello, Journal of Raman Spectroscopy **34**(7-8), 505 (2003).  
DOI: 10.1002/jrs.1012.

Поступила в редакцию 18 октября 2025 г.

После доработки 19 декабря 2025 г.

Принята к публикации 19 декабря 2025 г.