

## Исследование структуры и фазового состава пленок Cu–Si, полученных ионно-лучевым распылением

Е.С. Керсновский<sup>1,\*</sup>, И.В. Польшин<sup>1</sup>, К.А. Барков<sup>1</sup>, Д.Н. Нестеров<sup>1</sup>,

С.А. Ивков<sup>1</sup>, В.А. Терехов<sup>1</sup>, Б.Л. Агапов<sup>1</sup>, А.В. Ситников<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет, физический факультет  
Россия, 394020, Россия, г. Воронеж, Университетская площадь, 1

<sup>2</sup>Воронежский государственный технический университет  
Россия, 394026, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84

(Поступила в редакцию 31.05.2023; подписана в печать 17.01.2024)

В настоящей работе методами рентгеновской дифракции и ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии проведены исследования структуры, фазового состава и электронного строения пленок Cu–Si с различным содержанием меди (от 15 до 68 вес. %), полученных ионно-лучевым распылением. Обнаружено, что в пленках Cu–Si с низким содержанием меди (~ 15 вес. %) формируются фазы  $\gamma$ -Cu<sub>5</sub>Si и аморфного кремния  $a$ -Si. Увеличение содержания Cu до до 68 вес. % приводит к формированию фаз  $\eta$ -Cu<sub>3</sub>Si и  $\eta'$ -Cu<sub>3</sub>Si, а также частично окислению меди с образованием оксида Cu<sub>2</sub>O, при этом наблюдаются существенные изменения электронного строения валентной зоны в результате взаимодействия  $d$ -электронов меди и  $s,p$ -электронов кремния. Увеличение содержания меди в составе пленок Cu–Si от ~ 15 вес. % до ~ 68 вес. % сопровождается уменьшением удельного сопротивления от ~  $1 \times 10^{-3}$  до ~  $3 \times 10^{-4}$  Ом·см.

PACS: 71.22.+i

УДК: 538.915

Ключевые слова: ионно-лучевые пленки Cu–Si, Cu<sub>3</sub>Si,  $d$ - $s,p$ -резонанс, ультрамягкая рентгеновская эмиссионная спектроскопия, УМРЭС.

### ВВЕДЕНИЕ

Система Cu–Si важна для очень широкого спектра технологических применений, в частности в технологии кремниевых бронз [1], катализе [2], микроэлектронике [3], а в последнее время представляет интерес и в производстве нового типа литий-ионных аккумуляторов [4, 5]. Диаграмма состояний (ДС) Cu–Si хорошо известна [6–8] и содержит ряд интерметаллических фаз при комнатной температуре:  $\eta'$ -Cu<sub>3</sub>Si,  $\varepsilon$ -Cu<sub>15</sub>Si<sub>4</sub>,  $\gamma$ -Cu<sub>5</sub>Si. При этом фаза  $\eta'$ -Cu<sub>3</sub>Si при комнатной температуре имеет две высокотемпературные модификации  $\eta'$ -Cu<sub>3</sub>Si и  $\eta$ -Cu<sub>3</sub>Si, которые могут формироваться наряду с метастабильными фазами и пересыщенными твердыми растворами при быстром охлаждении расплавов [8]. Кроме того, при получении тонких пленок на основе Cu–Si такими методами, как магнетронное, электронно- и ионно-лучевое распыление, которые характеризуются достаточно высокой энергией частиц, падающих на подложку, не исключена вероятность образования метастабильных фаз и других составов при охлаждении частиц на подложке. Поэтому настоящая работа посвящена исследованиям структуры, фазового состава, электронного строения и электрическим свойствам пленок Cu–Si, полученных ионно-лучевым распылением.

### 1. ЭКСПЕРИМЕНТ

Пленки Cu–Si толщиной ~ 300 нм были получены на кремниевых подложках Si(100) КДБ-12 методом ионно-лучевого распыления составной мишени, описанным в работах [9–11]. Для формирования пленок Cu–Si с различным атомным составом использовалась составная мишень (размер мишени 100×200 мм) из медной пластины (чистота Cu 99.99%) и кремниевых навесок марки КДБ-12 (размером 100×10 мм), размещенных на поверхности медной пластины. Неэквидистантное расположение кремниевых навесок на поверхности медной пластины с постепенным увеличением зазора между ними позволяет варьировать площадь медной и кремниевой компоненты, что обеспечивает градиентное изменение содержания меди в формируемой плёнке. Более подробно структура мишени представлена в работе [11]. Осаждение пленок осуществлялось в вакуумной камере ( $10^{-6}$  Торр), заполненной Ag (чистота 99.992%) до общего давления газа  $8 \times 10^{-4}$  Торр. В качестве источника ионно-лучевого распыления использовалась магнитная система, состоящая из постоянных магнитов, магнитопровода и анода. Ионизация аргона осуществляется в магнитном зазоре в непосредственной близости от анода. В магнитном зазоре создается высокая напряженность магнитного поля (80 кА/м). В свою очередь, к аноду прикладывается положительное смещение (4 кВ). Перпендикулярная конфигурация магнитного и электрического полей в области магнитного зазора приводит к возникновению независимого тлеющего разряда. Под действием электрического поля ионы Ag<sup>+</sup> выбрасываются из плазмы и создают высокоэнергетический ион-

\* kersnovsky@phys.vsu.ru

ный пучок, который направляется на мишень. Оптимальный ток плазмы составляет  $\sim 170$  мкА. Такой режим обеспечивает скорость осаждения пленок Cu–Si  $\sim 1.5$  мкм/ч [12, 13].

Элементный состав пленок Cu–Si определялся методом энергодисперсионной спектроскопии (при энергии первичного пучка 20 кэВ) с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6380LV с микроанализатором INCA250.

Анализ формирования кристаллических фаз в пленках Cu–Si проводился методом рентгеновской дифракции с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН 4-07 с медным источником излучения ( $\lambda \text{CuK}\alpha_1 = 1.5406 \text{ \AA}$ ).

Электронно-энергетическое строение валентной зоны в пленках Cu–Si анализировалось по рентгеновским эмиссионным Si  $L_{2,3}$ -спектрам с использованием уникальной научной установки «Ультрамягкий рентгеновский спектрометр-монокроматор РСМ-500» [14–16]. Исследования проводились при высоком вакууме ( $1 \times 10^{-6}$  Торр). Возбуждение рентгеновского эмиссионного спектра осуществлялось электронами с энергиями от 1 до 3 кэВ, что позволяет изменять глубину анализа от 10 до 60 нм [15].

Измерения вольт–амперных характеристик (ВАХ) были выполнены с помощью зондовой установки в планарной геометрии образца на постоянном токе в диапазоне напряжений  $-5 \text{ В} \div 5 \text{ В}$  с шагом 0.5 В. Для измерения вольт–амперных характеристик использовались образцы  $\sim 1 \times 1$  см. Вольфрамовые зонды установки располагались в геометрическом центре образца. Расстояние между зондами не изменялось и было равно 0.6 см.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 2.1. Анализ элементного и фазового состава пленок Cu–Si

Анализ элементного состава ионно-лучевых пленок Cu–Si по данным энергодисперсионной спектроскопии обнаруживает увеличение содержания меди от  $\sim 15$  до  $\sim 70$  вес. % в пленке вдоль длинной стороны подложки  $R$  в результате неэквидистантного расположения кремниевых навесок на поверхности медной пластины, что наглядно видно на рис. 1. Таким образом, в результате процесса ионно-лучевого распыления составной мишени был сформирован ряд образцов с различным атомным составом, среди которых в данной работе будут рассмотрены три образца, существенно различающиеся по содержанию меди:  $\sim 15$ ,  $\sim 36$  и  $\sim 68$  вес. %.

Для анализа формирования кристаллических фаз в пленках Cu–Si были получены рентгеновские дифрактограммы (рис. 2). На рентгеновских дифрактограммах всех плёнок присутствует интенсивный рефлекс при  $2\theta = 28.58^\circ$ , связанный с монокристаллической подложкой Si (111), а также рефлекс при

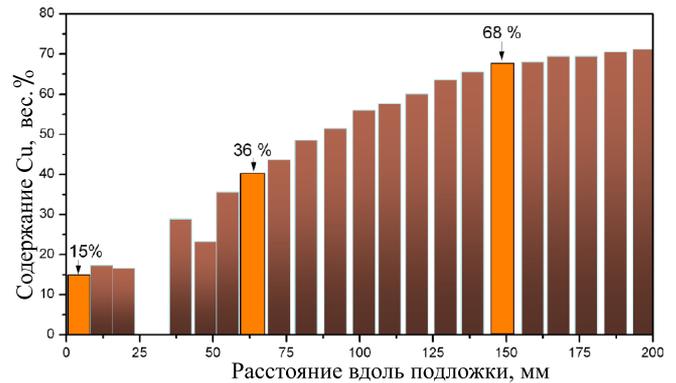


Рис. 1. Зависимость относительного содержания Cu (вес. %) в пленке Cu–Si вдоль подложки

$2\theta = 25.57^\circ$ , связанный с отражением  $\text{CuK}\beta$  излучения от той же кристаллографической плоскости подложки. Ввиду высокой интенсивности дифракционных линий подложки дифрактограммы представлены в логарифмическом масштабе. В случае пленки Cu–Si с содержанием Cu  $\sim 15$  вес. % наблюдаются только низкоинтенсивные дифракционные рефлексы при  $2\theta = 77.95^\circ$  и  $2\theta = 95.73^\circ$ , которые, согласно международной базе кристаллографических данных ICDD PDF-2, соответствуют отражениям от плоскостей (510) и (442) высокотемпературной интерметаллидной фазы  $\gamma\text{-Cu}_5\text{Si}$  [17, 18]. При этом дифракционные рефлексы, связанные с фазой  $\text{Cu}_5\text{Si}$  заметно уширены по сравнению с рефлексами в поликремнии и чистой меди, что говорит о малом размере области когерентного рассеяния, т.е. фаза  $\text{Cu}_5\text{Si}$  по всей видимости находится в пленке в нанокристаллическом состоянии. Кроме того, формирования кристаллических фаз кремния в данной пленке по данным рентгеновской дифракции не обнаружено, несмотря на его высокое относительное содержание ( $\sim 85$  вес. %) в пленке. Т.е. кремний в пленке Cu–Si с содержанием Cu  $\sim 15\%$  является рентгеноаморфным.

Увеличение содержания меди в пленке до  $\sim 36$  вес. % приводит к появлению на дифрактограмме двойного рефлекса в области углов  $2\theta \sim 44 \div 45^\circ$ . Если одна из компонент данного рефлекса при  $2\theta = 44.53^\circ$  по значению межплоскостного расстояния  $d = 2.033 \text{ \AA}$  соответствует отражению от кристаллографической плоскости (110) высокотемпературной модификации  $\eta\text{-Cu}_3\text{Si}(P\text{-}3m1)$  [18, 19], то вторая компонента при  $2\theta = 45.08^\circ$  с межплоскостным расстоянием  $d = 2.009 \text{ \AA}$  может быть отнесена к высокотемпературной фазе  $\eta''\text{-Cu}_3\text{Si}$  с орторомбической элементарной ячейкой ( $a=7.676$  нм,  $b=0.700$  нм,  $c=2.194$  нм) [18, 20].

Дальнейшее увеличение содержания меди до  $\sim 68$  вес. % приводит к росту интенсивности дифракционного рефлекса при  $2\theta = 44.53^\circ$  ( $\eta\text{-Cu}_3\text{Si}$  (110)), а также появлению слабоинтенсивных рефлексов при  $2\theta = 65.48^\circ$  ( $d = 1.424 \text{ \AA}$ ) и  $2\theta = 82.552^\circ$  ( $d = 1.168 \text{ \AA}$ ),

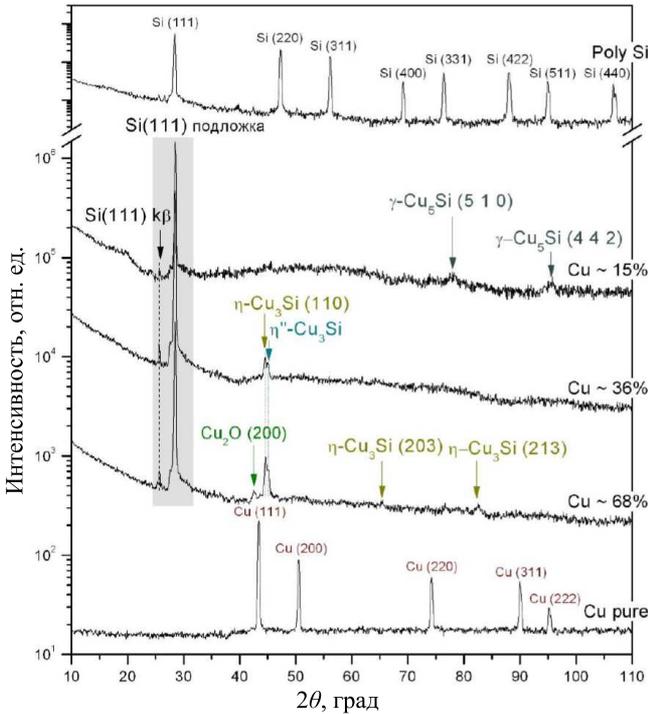


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы пленок Cu–Si с относительным содержанием Cu ~ 15, 36 и 68 вес.%, а также эталонов поликристаллического кремния и меди

соответствующих отражениям от кристаллографических плоскостей (203) и (213) той же высокотемпературной фазы  $\eta$ -Cu<sub>3</sub>Si [21]. Кроме того, при высоком содержании меди в составе пленки медь начинает частично окисляться, что хорошо видно по возникновению дифракционного рефлекса при  $2\theta = 42.50^\circ$  ( $d = 2.213 \text{ \AA}$ ), связанного с фазой Cu<sub>2</sub>O (200) [22].

Таким образом, по данным рентгеноструктурного анализа в ионно-лучевых пленках Cu–Si с низким содержанием меди ~ 15 вес.% обнаружено формирование высокотемпературной интерметаллидной фазы  $\gamma$ -Cu<sub>5</sub>Si. Увеличение содержания меди в составе пленки до ~ 36 вес.% приводит к формированию высокотемпературных фаз  $\eta$ -Cu<sub>3</sub>Si и  $\eta''$ -Cu<sub>3</sub>Si, а также частичному окислению меди с формированием оксида Cu<sub>2</sub>O.

## 2.2. Анализ электронного строения пленок Cu–Si

Анализ электронного строения валентной зоны в ионно-лучевых пленках Cu–Si проводился по ультрамягким рентгеновским эмиссионным Si L<sub>2,3</sub>-спектрам, которые были получены для каждого из рассматриваемых образцов при двух глубинах анализа 10 и 35 нм (рис. 3–5).

Из рис. 3 видно, что форма рентгеновского эмиссионного спектра пленки Cu–Si с минимальным содержанием Cu ~ 15 вес.%, полученного вблизи по-

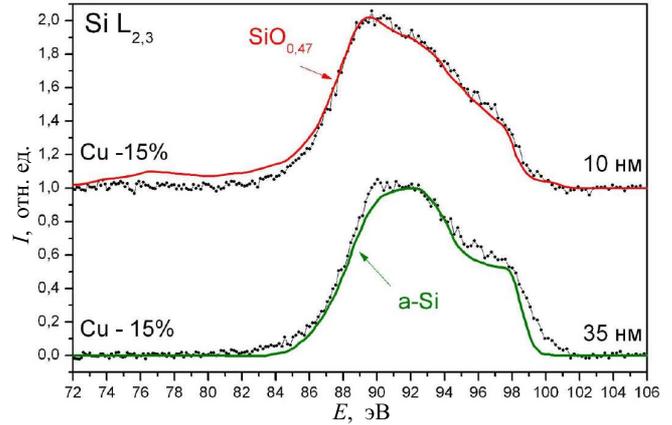


Рис. 3. Рентгеновские эмиссионные Si L<sub>2,3</sub>-спектры в пленке Cu–Si с содержанием Cu ~ 15 вес.%, полученные при глубине анализа 10 и 35 нм с наложенными на них эталонными соединениями: субоксиде SiO<sub>0,47</sub> и аморфном кремнии a-Si

верхности (глубина анализа 10 нм) близка к спектру нестехиометрического оксида кремния SiO<sub>0,47</sub> [23]. При этом увеличение глубины анализа до 35 нм приводит к смещению главного максимума рентгеновского спектра пленки Cu–Si (Cu ~ 15 вес.%) в область 92 эВ и увеличению плотности электронных состояний вблизи потолка валентной зоны (область энергий 98–100 эВ). Такая плотность электронных состояний в ВЗ характерна для аморфного кремния a-Si, рентгеновский спектр которого для наглядности представлен на рис. 3. При этом сравнение формы спектра пленки Cu–Si (Cu ~ 15 вес.%), полученного при глубине анализа 35 нм, со спектром аморфного кремния обнаруживает хорошее согласие. При этом заметного окисления кремния в более глубоких слоях пленки не обнаружено. Таким образом, по данным УМРЭС в пленке Cu–Si с содержанием меди ~ 15 вес.% кремний находится в аморфной фазе, что объясняет отсутствие дифракционных рефлексов, связанных с кремнием, на рентгеновских дифрактограммах.

Увеличение содержания меди в составе пленки до 36 вес.% приводит к заметной перестройке рентгеновских эмиссионных спектров (рис. 4), в частности смещению главного максимума спектров в низкоэнергетическую область (89–90 эВ). Наличие интенсивного максимума рентгеновского спектра в данной области энергий характерно для спектров низших силицидов, например, Fe<sub>3</sub>Si (рис. 4) и может быть связано с формированием в пленке Cu–Si (Cu ~ 36 вес.%) низших силицидов меди. Данный результат коррелирует с данными рентгеновской дифракции, согласно которым в пленке Cu–Si (Cu ~ 36 вес.%) формируются высокотемпературные модификации  $\eta$ -Cu<sub>3</sub>Si и  $\eta''$ -Cu<sub>3</sub>Si. Однако, интенсивность рентгеновского спектра исследуемой пленки в области 92 эВ и вблизи потолка ВЗ (98–100 эВ) значительно выше по сравнению со спектрами силицидов металлов, что может быть связано с присутствием фазы аморфного кремния. При этом

присутствия в пленке Cu–Si (Cu~36 вес.%) фаз оксидов кремния не обнаружено, о чем свидетельствует отсутствие в рентгеновском спектре низкоэнергетического сателлита (77–78 эВ), связанного с O 2s состояниями, и отсутствие изменений формы спектра при увеличении глубины анализа до 35 нм.

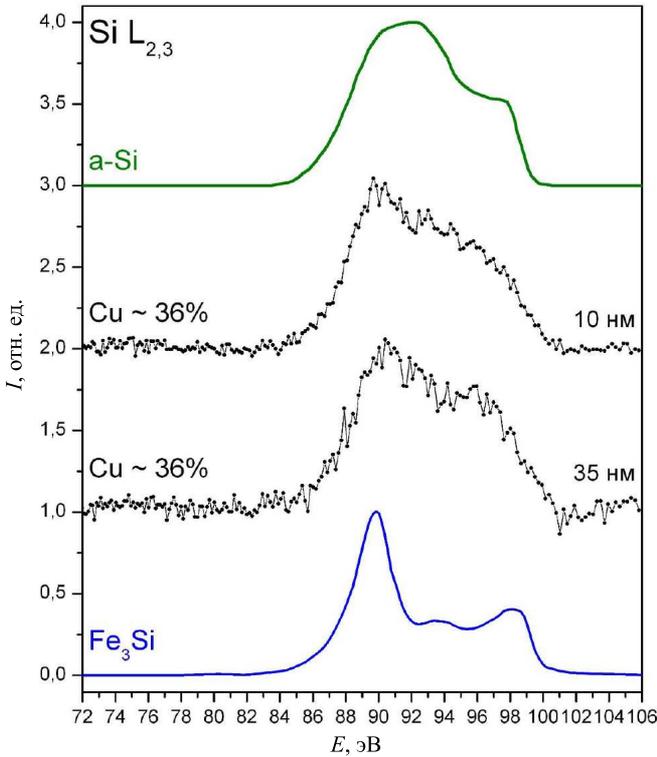


Рис. 4. Рентгеновские эмиссионные Si  $L_{2,3}$ -спектры в пленке Cu–Si с содержанием Cu~36 вес.%, полученные при глубине анализа 10 и 35 нм, а также в эталонных соединениях: аморфном кремнии a-Si и низшем силициде Fe<sub>3</sub>Si

Дальнейшее увеличение содержание Cu до значения ~ 68 вес.% приводит к появлению в рентгеновских спектрах двух интенсивных максимумов при  $E = 89.9$  эВ и  $E = 95.3$  эВ (максимумы А и В на рис. 5). Наличие интенсивного максимума А может быть связано с формированием низших силицидов, что согласуется с обнаруженными фазами  $\eta$ -Cu<sub>3</sub>Si и  $\eta'$ -Cu<sub>3</sub>Si по данным рентгеноструктурного анализа. В свою очередь наличие в спектре пленки Cu–Si максимума В отчасти объясняется присутствием фазы диоксида кремния SiO<sub>2</sub>, главный максимум спектра которого расположен при  $E = 94.5$  эВ (рис. 5) и обусловлен O 2p состояниями. О присутствии в поверхностном слое пленки Cu–Si (Cu ~ 68 вес.%) фазы SiO<sub>2</sub> свидетельствует и появление в рентгеновском спектре низкоэнергетического сателлита в области (77–78 эВ), связанного с O 2s-состояниями. Увеличение глубины анализа до 35 нм приводит к исчезновению O 2s-сателлита и снижению относительной интенсивности максимума В, т.е. фазы оксидов кремния в более глубоком слое пленки Cu–Si не обнару-

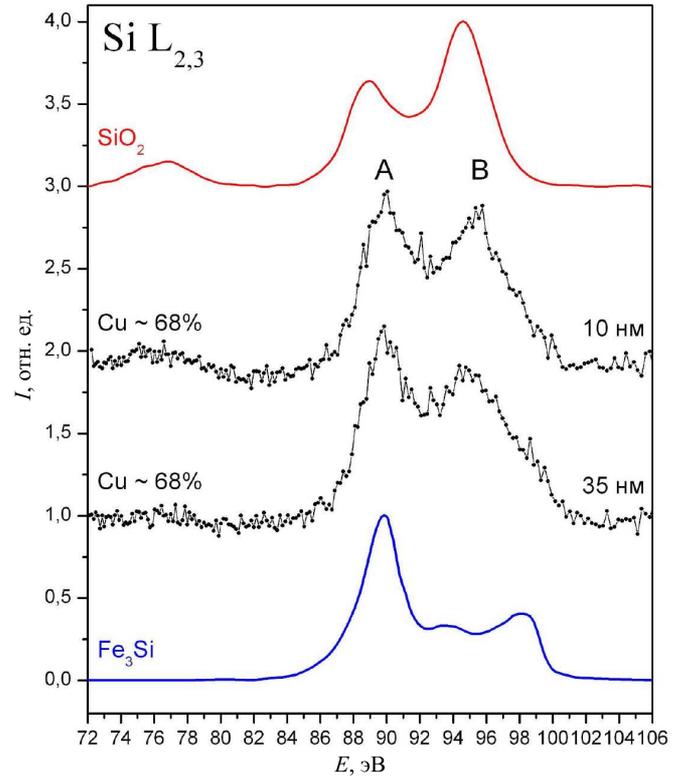


Рис. 5. Рентгеновские эмиссионные Si  $L_{2,3}$ -спектры в пленке Cu–Si с содержанием Cu~ 68 вес.%, полученные при глубине анализа 10 и 35 нм, а также в эталонных соединениях: низшем силициде Fe<sub>3</sub>Si и диоксиде кремния SiO<sub>2</sub>

живаются. Однако, рентгеновский спектр существенным образом не изменяется и содержит два явных максимума интенсивности А и В, что не характерно для спектров силицидов [26–29]. В свою очередь подобное распределение электронов в валентной зоне наблюдалось в соединениях, образованных переходными металлами и s,p-элементами, в частности в соединениях Cu<sub>3</sub>P, Cu<sub>2</sub>Se, Cu<sub>2</sub>Te и Cu<sub>2</sub>S, и обуславливается резонансным характером взаимодействия d-электронов металла и s,p-электронов неметалла [24, 25, 30, 31]. Эффект d-s,p-резонанса наблюдается в случае близких значений энергий связи d-оболочки и s,p-состояний и проявляется в расщеплении пика плотности s- или p-состояний на две составляющие. При этом величина расщепления s- или p-состояний зависит от концентрации d-металла и может достигать 5 эВ [25], что коррелирует с результатом, полученным в данной работе в случае пленки Cu–Si с содержанием меди ~ 68 вес.%, где энергетическое расщепление между максимумами А и В валентных состояний достигает ~ 5.4 эВ (рис. 4).

Таким образом, по данным УМРЭС увеличение содержания меди в пленках Cu–Si приводит к заметным изменениям плотности электронных состояний в валентной зоне ионно-лучевых пленок Cu–Si, от близкой к аморфному кремнию a-Si в случае с содержа-

нием  $\text{Cu} \sim 15$  вес. % до характерной для силицидов  $\text{Cu} \sim 36$  вес. %. В случае высокого содержания меди ( $\sim 68$  вес. %) электронное строение валентной зоны изменяется существенным образом с появлением двух максимумов плотности состояний, обусловленных расщеплением  $s$ - или  $p$ -состояний в результате взаимодействия  $d$ -электронов меди и  $s, p$ -электронов кремния. Таким образом, в системе  $\text{Cu-Si}$   $d$ -электроны меди в любой области валентной зоны или вблизи нее определяют ее структуру. Трансформация плотности электронных состояний в валентной зоне, связанная с ростом содержания  $\text{Cu}$  в пленках  $\text{Cu-Si}$  наглядно наблюдается на подборке рентгеновских спектров, полученных при глубине анализа 35 нм, где влияние окисления поверхности минимально (рис. 6). Кроме того, при толщине пленок 300 нм вклад кремниевой подложки не проявляется в рентгеновских эмиссионных  $\text{Si } L_{2,3}$ -спектрах.

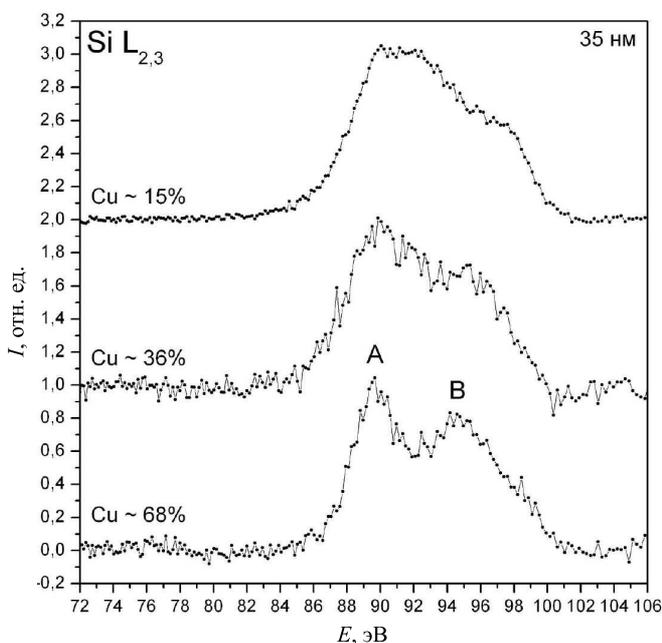


Рис. 6. Рентгеновские эмиссионные  $\text{Si } L_{2,3}$ -спектры в пленке  $\text{Cu-Si}$  с содержанием  $\text{Cu} \sim 15, 36$  и  $68$  вес. % соответственно, полученные при глубине анализа 35 нм

### 2.3. Электрические свойства пленок $\text{Cu-Si}$

Для изучения электрических свойств были получены вольтамперные характеристики при постоянном токе (рис. 7). Из рис. 7 видно, что ВАХ пленок  $\text{Cu-Si}$  являются линейными и по мере увеличения содержания меди в составе пленки от  $\sim 15$  вес. % до  $\sim 68$  вес. % значение силы тока увеличивается более чем на два порядка. Поскольку ВАХ пленок  $\text{Cu-Si}$  являются линейными, то это позволило рассчитать их сопротивление, которое при содержании меди в пленке  $\sim 15$  вес. % составляет  $\sim 2130$  Ом, и с увеличением содержания

$\text{Cu}$  до  $\sim 36$  и  $\sim 68$  вес. % уменьшается до  $\sim 850$  Ом и  $\sim 16$  Ом соответственно. Для оценки удельного сопротивления пленок  $\text{Cu-Si}$  использовался четырехзондовый метод, который дает значения  $\rho \sim 1 \times 10^{-3}$ ,  $\sim 2 \times 10^{-3}$  и  $\sim 3 \times 10^{-4}$  Ом·см для пленок с содержанием меди  $\sim 15, \sim 36$  и  $\sim 68$  вес. % соответственно. Полученные значения удельного сопротивления коррелируют с данными работы [32], где для нанокompозитных плёнок  $\text{CuSi}$  при содержании  $\text{Cu} \sim 15, \sim 50, \sim 75$  ат. % удельное сопротивление составляло  $\sim 1,8, \sim 3,6 \cdot 10^{-3}, 1,1 \cdot 10^{-4}$  Ом·см, соответственно.

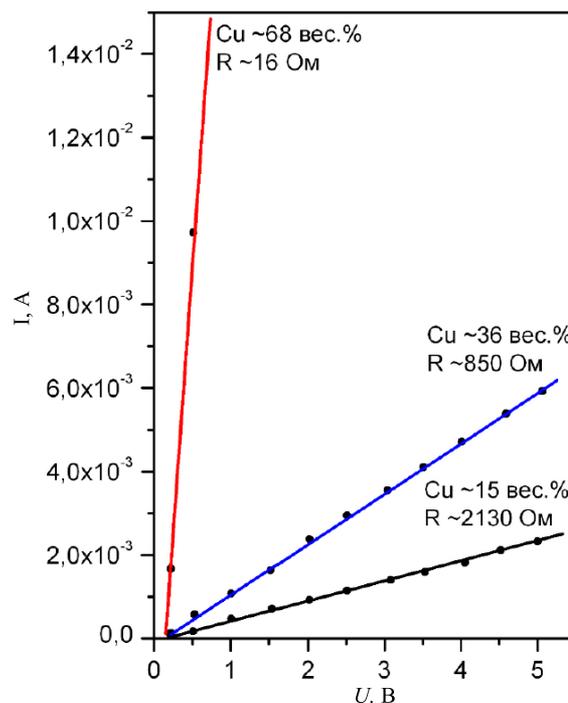


Рис. 7. Вольтамперные характеристики пленок  $\text{Cu-Si}$  с относительным содержанием  $\text{Cu} \sim 15, 36$  и  $68$  вес. %

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, результаты комплексных исследований пленок  $\text{Cu-Si}$ , полученных ионно-лучевым распылением составной мишени показали:

1. в пленках с низким содержанием меди ( $\sim 15$  вес. %) формируется высокотемпературная интерметаллидная фаза  $\gamma\text{-Cu}_5\text{Si}$ , а избыточный кремний в пленке в основном находится в виде аморфного кремния  $a\text{-Si}$ ;
2. увеличение содержания меди в составе пленки до  $\sim 36$  вес. % приводит к формированию высокотемпературных фаз  $\eta\text{-Cu}_3\text{Si}$  и  $\eta''\text{-Cu}_3\text{Si}$ , при этом распределение в валентной зоне данной пленки становится характерным для силицидов;

3. в пленке с максимальным содержанием меди до ~ 68 вес. % также формируются фазы  $\eta$ -Cu<sub>3</sub>Si и  $\eta''$ -Cu<sub>3</sub>Si, а также наблюдается частичное окисление меди с формированием оксида Cu<sub>2</sub>O. Кроме того, электронное строение валентной зоны изменяется существенным образом с появлением двух максимумов плотности состояний, обусловленных расщеплением *s*- или *p*-состояний в результате взаимодействия *d*-электронов меди и *s*,*p*-электронов кремния;
4. увеличение содержания Cu в составе пленок Cu–Si от ~ 15 вес. % до ~ 68 вес. % сопровождается уменьшением удельного сопротивления от  $\sim 1 \times 10^{-3}$  до  $\sim 3 \times 10^{-4}$  Ом·см.

### Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-79-10294, <https://rscf.ru/project/23-79-10294/>.

Работа частично поддержана грантом FZGU-2023-0006 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственного задания.

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования России в рамках соглашения № 075-15-2021-1351 в части получения данных рентгеновской спектроскопии.

Результаты исследований частично получены на оборудовании Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета. URL: <http://ckp.vsu.ru>.

- 
- [1] *Davis J. R.* et al. Aluminum and aluminum alloys. ASM international, 1993.
  - [2] *Parajuli O.* et al. // Appl. Phys. Lett. **90**, N 17. 173107. (2007).
  - [3] *Liu Y.* et al. // Microelectronic engineering. **75**, N 3. 309 (2004).
  - [4] *Ahn H. J.* et al. // Journal of power sources. **163**, N 1. 211 (2006).
  - [5] *Li H.* et al. // Solid State Ionics. **135**, N 1–4. 181 (2000).
  - [6] *Sufryd K.* et al. // Intermetallics. **19**, N 10. 1479 (2011).
  - [7] *Hallstedt B.* et al. // Calphad. **53**. 25 (2016).
  - [8] *Mattern N.* et al. // Journal of alloys and compounds. **429**, N 1–2. 211 (2007).
  - [9] *Saad A.M., Fedotov A.K., Fedotova J.A.* et al. // Phys. Status Solidi C. **3**. 1283 (2006).
  - [10] *textitSvito I., Fedotov A.K.F., Koltunowicz T.N.* et al. // J. Alloys Compd. **615**. 371 (2015).
  - [11] *Domashevskaya E.P.* et al. // Materials Chemistry and Physics. **77**. 125480. (2022).
  - [12] *Terekhov V.A.* et al. // Thin Solid Films. (2023). **772**. 139816.
  - [13] *Sitnikov A.V.* // International scientific journal for alternative energy and ecology. N S2. 114 (2003).
  - [14] *Agarwal B.K.* X-ray spectroscopy: an introduction. **15**. Springer, 2013.
  - [15] *Зимкина Т.М., Фомичев В.А.* Ультратонкая рентгеновская спектроскопия. Изд-во Ленинградского университета, 1971.
  - [16] *Terekhov V.A.* et al. // Journal of electron spectroscopy and related phenomena. **114**. 895 (2001).
  - [17] *Domashevskaya E.P.* et al. // Surface and Interface Analysis. **50**, N 12–13. 1265 (2018).
  - [18] JCPDS-International Centre for Diffraction Data, card No. 00-004-0841.
  - [19] *Mattern N.* et al. // Journal of alloys and compounds. **429**, N 1–2. 211 (2007).
  - [20] JCPDS-International Centre for Diffraction Data, card No. 00-059-0262.
  - [21] *Solberg J.K.* // Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography. **34**, N 5. 684 (1978).
  - [22] JCPDS-International Centre for Diffraction Data, card No. 01-071-3645.
  - [23] *Wiech G.* et al. // Phys. Rev. B. **47**, N 12. 6981 (1993).
  - [24] *Domashevskaya E.P.* et al. // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. **114**. 901 (2001).
  - [25] *Domashevskaya E.P., Terekhov V.A.* // Physica Status Solidi (b). **105**, N 1. 121 (1981).
  - [26] *Iwami M.* et al. // Japanese journal of applied physics. **29**, N 3A. L470. (1990).
  - [27] *Antonov V.N.* et al. // Phys. Rev. B. **53**, N 23. 15631. (1996).
  - [28] *Wiech G.* et al. // Journal of Physics: Condensed Matter. **1**, N 33. 5595. (1989).
  - [29] *Weijs P.J.W.* et al. // Phys. Rev. B. **44**, N 15. 8195. (1991).
  - [30] *Domashevskaya E.P.* et al. // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. **16**, N 3. 441 (1979).
  - [31] *Domashevskaya E.P.* et al. // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. **9**, N 3. 261 (1976).
  - [32] *He Y.* et al. // Nanotechnology. **23**, N 36. 365703. (2012).

## Investigation of the structure and phase composition of Cu-Si films obtained by ion beam sputtering

**E.S. Kersnovsky<sup>1,a</sup>, I.V. Polshin<sup>1</sup>, K.A. Barkov<sup>1</sup>, D.N. Nesterov<sup>1</sup>, S.A. Ivkov<sup>1</sup>, V.A. Terekhov<sup>1</sup>, B.L. Agapov<sup>1</sup>, A.V. Sitnikov<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Voronezh State University Voronezh 394006, Russia

<sup>2</sup>Voronezh State Technical University. Voronezh, 394006, Russia

*E-mail: <sup>a</sup>kersnovsky@phys.vsu.ru*

In this work, the structure, phase composition and electronic structure of Cu–Si films with different copper content (from 15 to 68 wt.%) obtained by ion beam sputtering were studied by X-ray diffraction and ultra-soft X-ray emission spectroscopy. It was found that when Cu–Si films have a low copper content ( $\sim 15$  wt.%), the phases of  $\eta$ -Cu<sub>5</sub>Si and amorphous silicon a-Si are formed. Increasing the Cu content to up to 68 wt.% leads to the formation of the phases  $\eta$ -Cu<sub>3</sub>Si and  $\eta'$ -Cu<sub>3</sub>Si, as well as partial oxidation of copper with the formation of Cu<sub>2</sub>O oxide, while significant changes in the electronic structure of the valence band are observed as a result of the interaction of copper *d*-electrons and silicon *s,p*-electrons. An increase in the copper content in the composition of Cu–Si films from  $\sim 15$  wt.% to  $\sim 68$  wt.% is accompanied by a decrease in resistivity from  $\sim 1 \times 10^{-3}$  to  $\sim 3 \times 10^{-4}$  Ohms·cm.

PACS: 71.22.+i.

*Keywords:* ion-beam films Cu–Si, Cu<sub>3</sub>Si, *d-s,p*-resonance, ultra-soft X-ray emission spectroscopy, USXES.

*Received 31 May 2023.*

### **Сведения об авторах**

1. Керсновский Евгений Сергеевич — студент; e-mail: kersnovsky@phys.vsu.ru.
2. Польшин Иван Васильевич — студент; e-mail: vanya.polshin@bk.ru.
3. Барков Константин Александрович — канд. физ.-мат. наук, зав. лабораторией; e-mail: barkov@phys.vsu.ru.
4. Нестеров Дмитрий Николаевич — канд. физ.-мат. наук, доцент; e-mail: nesterov@phys.vsu.ru.
5. Ивков Сергей Александрович — канд. физ.-мат. наук, вед. электроник; e-mail: ivkov@phys.vsu.ru.
6. Терехов Владимир Андреевич — доктор физ.-мат. наук, профессор; e-mail: terekhov@phys.vsu.ru.
7. Агапов Борис Львович — канд. физ.-мат. наук, доцент; e-mail: b.agapov2010@yandex.ru.
8. Ситников Александр Викторович — доктор физ.-мат. наук, доцент; e-mail: sitnikov04@mail.ru.