

УДК 538.975

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕДИ НА ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗ СУБОКСИДОВ КРЕМНИЯ В ПЛЕНКАХ Cu-Si, ПОЛУЧЕННЫХ ИОННО-ЛУЧЕВЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ

© 2025 г. К. А. Барков^{a, *}, В. А. Терехов^a, Е. С. Керсновский^a, И. В. Польшин^a, С. А. Ивков^a, А. И. Чукавин^{a, b}, С. В. Родивиллов^c, Н. С. Буйлов^{a, c}, Д. Н. Нестеров^a, В. В. Побединский^{a, c}, А. К. Пелагина^a, К. М. Моисеев^{a, d}, А. Е. Никонов^e, А. В. Ситников^e

^aВоронежский государственный университет, Воронеж, 394018 Россия

^bУдмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук, Ижевск, 426067 Россия

^cНаучно-исследовательский институт электронной техники (АО “НИИЭТ”), Воронеж, 394033 Россия

^dМосковский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005 Россия

^eВоронежский государственный технический университет, Воронеж, 394006 Россия

*e-mail: barkov@phys.vsu.ru

Поступила в редакцию 31.05.2024 г.

После доработки 12.07.2024 г.

Принята к публикации 12.07.2024 г.

Система Cu–Si важна для широкого спектра технологических применений. Настоящая работа посвящена исследованию влияния содержания меди на формирование фаз субоксидов кремния в пленках Cu–Si, полученных ионно-лучевым распылением. По данным рентгеновской дифракции и ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии в пленке с низким содержанием меди (~15 мас. %) кремний частично находится в аморфном состоянии, а частично окисляется, формируя субоксид SiO_{0.47}. В пленках с высоким содержанием меди Cu (~65 мас. %) формируется фаза Cu₃Si, которая приводит к возникновению фаз диоксида SiO₂ и субоксида SiO_{0.8} как в приповерхностных, так и в более глубоких слоях. Результаты исследования с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии указывают на формирование преимущественно кремний-кислородных тетраэдров типа Si–Si₃O и SiO₄ в образцах, содержащих ~15 мас. % Cu, и более богатых кислородом кремний-кислородных тетраэдров типа Si–Si₂O₂ в образцах с ~65 мас. % Cu, как на поверхности, так и в глубоких слоях пленок Cu–Si.

Ключевые слова: ионно-лучевое распыление, пленки Cu–Si, Cu₃Si, ультрамягкая рентгеновская эмиссионная спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

DOI: 10.31857/S1028096025020129, **EDN:** EHVVJT

ВВЕДЕНИЕ

Система Cu–Si получила широкое распространение в различных направлениях физики и технологии [1–6]. Особенно важную роль эта система играет в микроэлектронике, поскольку для соединений Cu–Si характерны низкое удельное сопротивление, высокая температура плавления и низкий коэффициент диффузии [7]. Главным образом медь используют в полупровод-

никовых устройствах в качестве планарных слоев металлизации и соединительных каналов между отдельными пластинами в рамках TSV трехмерной кремниевой технологии (Through-Silicon Via) [7–10]. Ввиду широкого распространения данной технологии процессы фазообразования на границе раздела тонких пленок Cu/Si давно изучены [8, 11, 12]. Установлено, что на границе раздела Cu/Si преимущественно формируется фаза силицида кремния Cu₃Si вне зависимости от температу-

ры отжига [8, 11, 13] и даже при комнатной температуре [14]. Диаграмма состояний системы Cu–Si хорошо известна [15–17] и содержит ряд интерметаллических фаз: η'' -Cu₃Si, ϵ -Cu₁₅Si₄, γ -Cu₅Si. Также известно, что фаза η'' -Cu₃Si претерпевает два полиморфных превращения выше комнатной температуры в фазы η' -Cu₃Si и η -Cu₃Si [6]. Такое многообразие фаз в системе Cu–Si, как правило, можно наблюдать при неравновесных условиях получения образцов Cu–Si, например, при быстром охлаждении расплавов Cu–Si [15, 17] или при использовании магнетронного и ионно-лучевого распыления [18–21], при ионной имплантации Si в кремниевую подложку [22], а также при лазерной абляции [23], где происходит быстрое охлаждения частиц распыляемого материала при столкновении с подложкой. Авторы ряда работ [6, 24, 25] обнаружили, что высокое содержание фазы Cu₃Si на границе раздела тонкой пленки Cu с кремниевой подложкой может существенно влиять на окисление кремния вблизи границы раздела при комнатной температуре, что может значительно сказываться на электрических свойствах данных пленок. Поэтому настоящая работа посвящена исследованиям влияния содержания меди на формирование фаз субоксидов кремния в пленках Cu–Si, полученных ионно-лучевым распылением, с использованием методов ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (УМРЭС) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

ЭКСПЕРИМЕНТ

Получение пленок Cu–Si методом ионно-лучевого распыления

Пленки Cu–Si толщиной ~500 нм были получены на кремниевых подложках Si(100) КДБ-12 методом ионно-лучевого распыления составной мишени, описанным в работах [26–28]. Для формирования пленок Cu–Si с различным атомным составом использовали составную мишень (размером 100×280 мм) из медной пластины (чистотой 99.99%) и кремниевых навесок марки КДБ-12 (размером 100×10 мм), размещенных на поверхности медной пластины. Расположение навесок на поверхности пластины с увеличением зазора между ними позволяет варьировать площадь распыляемых медной и кремниевой компоненты мишени, что обеспечивает изменение содержания меди в формируемой пленке. Размер кремниевой подложки составлял 240×80 мм. Осаждение пленок осуществляли при комнатной температуре. В настоящей работе были получены пленки Cu–Si с низким и с высоким содержанием меди, при соотношении площадей Cu/Si

элементов составной мишени равным 0.1 и 1.37 соответственно. Более подробно структура мишени описана в работе [28]. Осаждение пленок осуществляли в вакуумной камере (откачанной до давления 10^{–6} Торр), заполненной Ar (чистотой 99.992%) до общего давления газа 8×10^{–4} Торр. В качестве источника ионно-лучевого распыления использовали магнитную систему, состоящую из постоянных магнитов, магнитопровода и анода. Ионизация аргона осуществлялась в зазоре между магнитами в непосредственной близости от анода, где было создано поле с высокой напряженностью (80 кА/м). В свою очередь, к аноду прикладывали положительное смещение (4 кВ). Перпендикулярная конфигурация магнитного и электрического полей в области магнитного зазора приводит к возникновению независимого тлеющего разряда. Под действием электрического поля Ar⁺ выбрасываются из плазмы и создают высокоэнергетический ионный пучок, который направляют на мишень. Оптимальный ток плазмы составляет ~170 мкА. При энергии пучка аргона ~4 кэВ коэффициент распыления кремния составляет ~1.2 ат./ион, а для меди ~4.9 ат./ион. Такой режим обеспечивает скорость осаждения пленок Cu–Si ~1.5 мкм/ч [29, 30].

Методы исследования структуры и фазового состава пленок Cu–Si

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

Анализ формирования кристаллических фаз в пленках Cu–Si проводили методом рентгеновской дифракции с помощью рентгеновского дифрактометра “ДРОН 4-07” с медным источником излучения (CuK_{α1}, λ = 1.5406 Å).

Электронно-энергетическое строение валентной зоны в пленках Cu–Si анализировали по рентгеновским эмиссионным спектрам SiL_{2,3} с использованием уникальной научной установки “Ультрамягкий рентгеновский спектрометр-монокроматор РСМ-500” [31–33]. Данный метод позволяет регистрировать характеристическое рентгеновское излучение SiL_{2,3}, возникающее в результате переходов электронов из валентной зоны на остоновый уровень 2p Si. В результате метод ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии дает информацию о плотности электронных состояний в валентной зоне, что позволяет обнаруживать наличие связей Si–Si или Si–O независимо от степени упорядоченности атомной структуры пленки [31, 34]. Моделирование с ис-

пользованием эталонных спектров позволяет определить вклад аморфных, кристаллических и оксидных/субоксидных фаз кремния в экспериментальных спектрах $\text{SiL}_{2,3}$ [33]. Исследования проводили при высоком вакууме (1×10^{-6} Торр). Возбуждение рентгеновского эмиссионного спектра осуществляли электронами с энергиями от 1 до 3 кэВ, что позволяет изменять глубину анализа от 10 до 60 нм [32].

Анализ химического окружения атомов кремния оценивали по рентгеновским фотоэлектронным спектрам $2p$ -состояния атомов Si [35, 36]. РФЭ-спектры были получены на спектрометре SPECS с использованием высокоэффективного источника XR-50 рентгеновского MgK_{α} -излучения (1253.64 эВ). Данный спектрометр оснащен полусферическим энергоанализатором радиусом $r = 150$ мм PNOIBOS-150 с электронной оптикой и многоканальным детектором электронов MKD-9 со скоростью счета 10^6 имп./с. Достижимый рабочий вакуум 1×10^{-12} Торр. Все это позволяет достичь полуширины РФЭС-пика $3d_{5/2}$ Ag до 0.82 эВ. Размер анализируемой методом РФЭС области поверхности образца составил от 5 мм до 100 мкм. Для получения РФЭ-спектров с более глубоких слоев пленки проводили травление образца пучком ионов аргона с энергией 3 кэВ в течение 10 мин, что соответствует толщине удаленного слоя ~20 нм. РФЭ-спектры $2p$ Si позволяют легко определить степень окисления кремния в кремний-кислородных тетраэдрах [37]. Таким образом, метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии является крайне информативным при исследовании влияния меди на формирование субоксидных фаз в пленках Cu–Si, полученных ионно-лучевым распылением составной мишени.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ элементного состава и морфологии поверхности пленок Cu–Si

При анализе элементного состава пленок Cu–Si, полученных ионно-лучевым распылением составной мишени, по данным энергодисперсионной спектроскопии обнаружено, что при соотношении площадей медной и кремниевой (Cu/Si) компонент составной мишени, равном 0.1, содержание меди в пленке составляет ~15 мас. %. Увеличение соотношения площадей составной мишени Cu/Si до 1.37 приводит к росту содержания меди до ~65 мас. %. Увеличение содержания меди в пленке Cu–Si от ~15 до ~65 мас. % приводит к увеличению толщины пленки от ~450 до ~650 нм, что видно на полученном с помощью растровой элек-

тронной микроскопии (РЭМ) изображении скола образца (рис. 1в, 1г). Следует отметить, что поверхность пленок Cu–Si имеет сплошную и однородную структуру (рис. 1а, 1б).

Анализ формирования кристаллических фаз в пленках Cu–Si при ионно-лучевом распылении

Для анализа формирования кристаллических фаз в пленках Cu–Si были получены рентгеновские дифрактограммы от образцов (рис. 2). На дифрактограммах всех пленок присутствует интенсивное отражение 111 при $2\theta = 28.58^\circ$, связанное с монокристаллической подложкой Si, а также пик при $2\theta = 25.57^\circ$, возникающий из-за отражения излучения CuK_{β} от той же кристаллографической плоскости подложки (номер записи в базе данных [38] 01-077-2110). В случае пленки Cu–Si с низким содержанием Cu ~15 мас. % наблюдали только слабые дифракционные пики при $2\theta = 77.95^\circ$ и 95.73° , соответствующие высокотемпературной интерметаллидной фазе $\gamma\text{-Cu}_5\text{Si}$ (номер записи в базе данных [38] 00-004-0841). Дифракционные отражения, связанные с фазой Cu_5Si , заметно уширены по сравнению с отражениями от чистой меди, что говорит о малом размере кристаллитов фазы Cu_5Si , сформировавшейся в пленке Cu–Si с содержанием Cu ~15 мас. %. Несмотря на высокое содержание кремния (~85 мас. %) в данной пленке его кристаллизации не происходит (рис. 2).

Увеличение содержания меди в пленке Cu–Si до ~65 мас. % приводит к появлению на дифрактограмме двух отражений при $2\theta \sim 44.53^\circ$ и $\sim 82.55^\circ$ с межплоскостными расстояниями $d = 2.033$ и 1.168 Å соответственно. Согласно [17, 38, 39], дифракционные пики соответствуют отражению от кристаллографических плоскостей (110) и (213) фазы $\eta\text{-Cu}_3\text{Si}$ со структурой, симметрию которой можно описать с помощью пространственной группы $P-3m1$. Кроме того, при высоком содержании меди (~65 мас. %) в составе пленки Cu–Si медь начинает частично окисляться, что хорошо видно по возникновению дифракционного отражения 200 при $2\theta = 42.50^\circ$ ($d = 2.213$ Å), связанного с фазой Cu_2O (номер записи в базе [38] 01-071-3645).

Таким образом, по данным рентгенофазового анализа в пленках Cu–Si с низким содержанием меди (~15 мас. %) формируются нанокристаллы фазы $\gamma\text{-Cu}_5\text{Si}$, однако не происходит формирования кристаллитов кремния. В случае высокого содержания меди в составе пленки Cu–Si (~65 мас. %) наблюдали возникновение фазы $\eta\text{-Cu}_3\text{Si}$, а также происходит частичное окисление меди с формированием оксида Cu_2O .

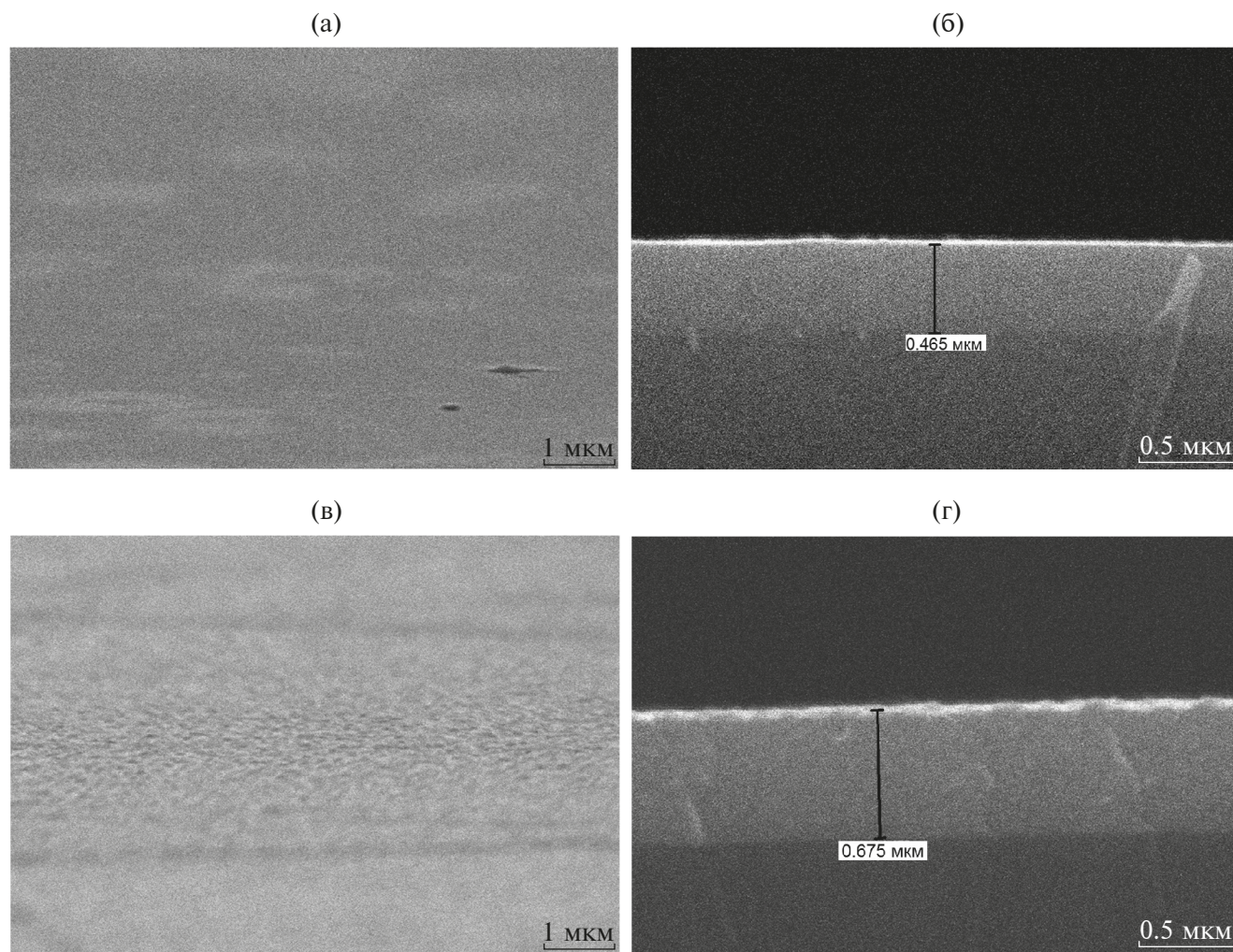


Рис. 1. РЭМ-изображения поверхности (а, в) и скола (б, г) пленок Cu–Si с содержанием Cu ~15 (а, б) и ~65 мас. % (в, г).

Влияние содержания меди на формирование фаз субоксидов кремния в пленках Cu–Si по данным УМРЭС и РФЭС

Рентгеновские эмиссионные спектры $\text{SiL}_{2,3}$ в пленках Cu–Si с содержанием Cu ~15 и ~65 мас. %, полученные от слоев на глубине 10 и 60 нм от поверхности образца, представлены на рис. 3 и 4 соответственно.

Из рис. 3 видно, что в рентгеновском эмиссионном спектре пленки Cu–Si с меньшим содержанием Cu, полученном от слоя на глубине 10 нм, главный максимум находится при энергии $E = 91$ эВ, а также происходит плавное уменьшение плотности электронных состояний к “потолку” валентной зоны. Форма рентгеновского спектра близка к форме спектра нестехиометрического оксида кремния $\text{SiO}_{0.47}$ [40]. Для определения фазового состава приповерхностных слоев

данного образца было проведено компьютерное моделирование экспериментального рентгеновского спектра на основе эталонных спектров. Результат моделирования представлен красной линией на рис. 3. Результаты моделирования действительно обнаруживают высокое содержание (~85%) фазы субоксида кремния $\text{SiO}_{0.47}$ в приповерхностном слое ионно-лучевой пленки Cu–Si с содержанием Cu ~15 мас. % (табл. 1). Увеличение глубины расположения анализируемого слоя до 60 нм приводит к смещению главного максимума рентгеновского спектра пленки Cu–Si (~15 мас. % Cu) в область 92 эВ и его значительному уширению, а также увеличению плотности электронных состояний вблизи “потолка” валентной зоны (область энергий 98–100 эВ), что характерно для аморфного кремния $a\text{-Si}$ (рис. 3). Результаты моделирования показывают, что, действительно, в более глубоких слоях (на глубине 60 нм) пленки

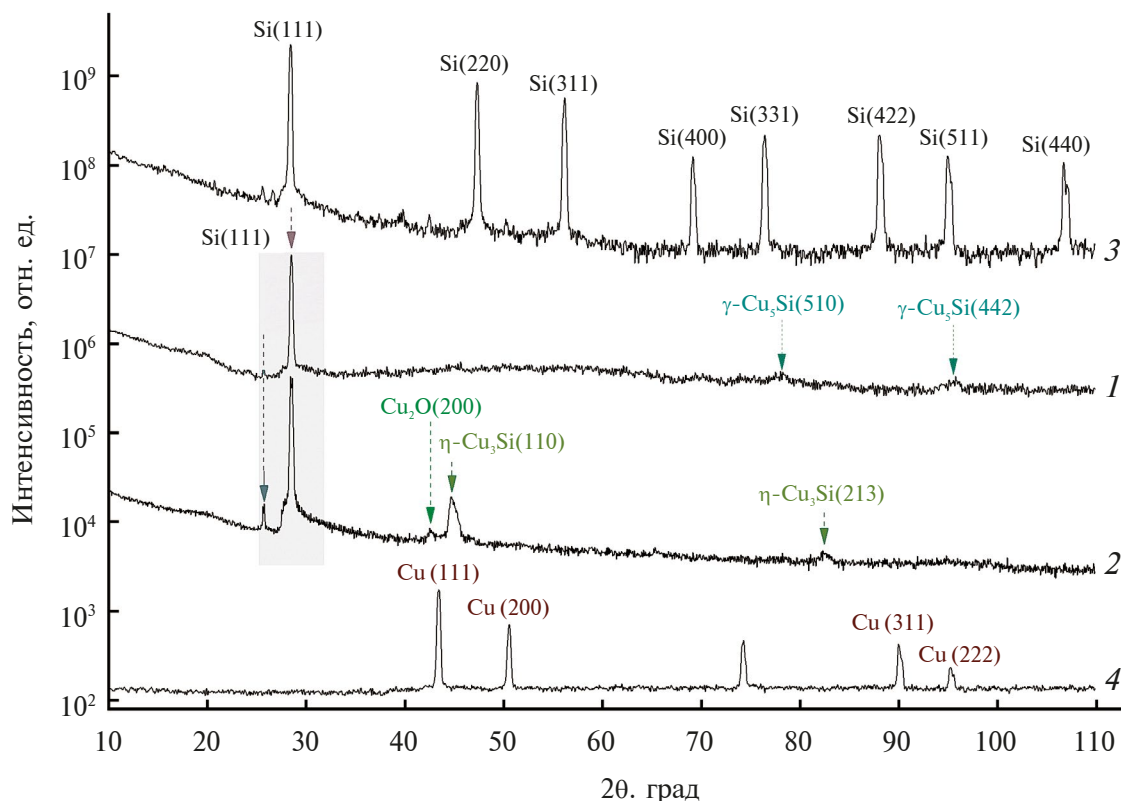


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы от пленок Cu-Si с относительным содержанием Cu ~15 (1) и 65 мас. % (2), а также эталонов поликристаллического кремния (3) и чистой меди (4). На графиках отмечены наиболее значимые отражения с указанием соответствия кристаллографическим плоскостям и фазам. Серым выделены отражения от подложки.

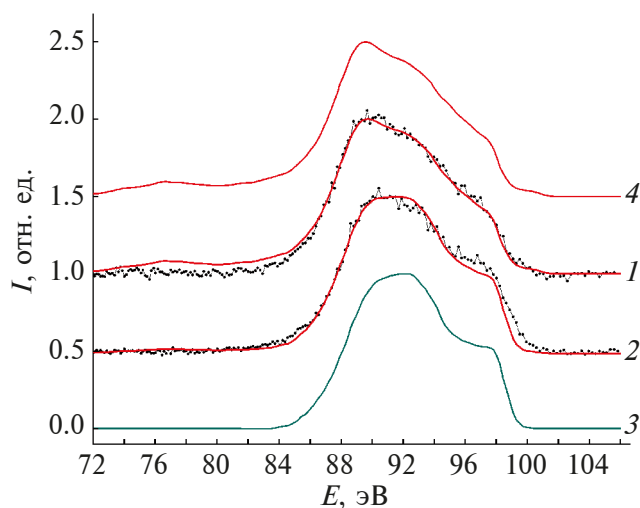


Рис. 3. Рентгеновские эмиссионные спектры $\text{SiL}_{2,3}$ от пленки Cu-Si с содержанием Cu ~15 мас. %, полученные от слоев на глубине 10 (1) и 60 нм (2), а также спектры эталонов аморфного кремния $\alpha\text{-Si}$ (3) и субоксида кремния $\text{SiO}_{0.47}$ (4) [43]. Точками показаны экспериментальные спектры, сплошными красными кривыми — результат моделирования на основе эталонов.

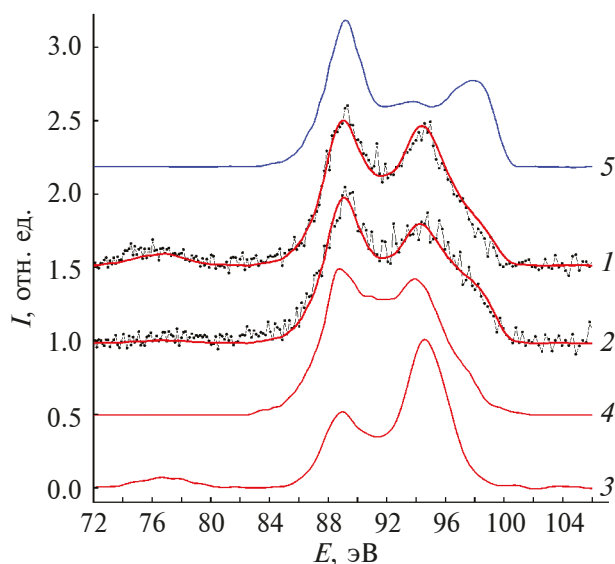


Рис. 4. Рентгеновские эмиссионные спектры $\text{SiL}_{2,3}$ от пленки Cu-Si с содержанием Cu ~65 мас. %, полученные от слоев на глубине 10 (1) и 60 нм (2), а также спектры эталонов диоксида кремния SiO_2 (3), субоксида кремния $\text{SiO}_{0.8}$ (4) [43] и силицида кремния Cu_3Si (5) [8]. Точками показаны экспериментальные спектры, сплошными красными кривыми — результат моделирования на основе эталонов.

Cu–Si с ~15 мас. % меди кремний преимущественно находится в фазе a -Si, и незначительная часть атомов кремния окисляется с образованием субоксида кремния $\text{SiO}_{0.47}$ (табл. 1). Высокое содержание аморфного кремния в пленке Cu–Si с ~15 мас. % меди объясняет отсутствие дифракционных отражений, связанных с кремнием, на рентгеновской дифрактограмме.

Увеличение содержания меди в составе пленки Cu–Si до 65 мас. % приводит к появлению в рентгеновском эмиссионном спектре $\text{SiL}_{2,3}$, полученном от слоя на глубине 10 нм, двух ярко выраженных максимумов интенсивности при $E \sim 89$ и 94.5 эВ (рис. 4). Наличие интенсивного максимума на рентгеновском спектре при $E \sim 89$ эВ характерно для спектров низших силицидов, например Cu_3Si [8] (рис. 4). Этот результат коррелирует с данными рентгеновской дифракции, согласно которым в пленке Cu–Si (~65 мас. % Cu) формируется фаза η - Cu_3Si . В свою очередь, высокая интенсивность максимума в области $E \sim 94.5$ эВ обусловлена присутствием в пленке фазы диоксида кремния SiO_2 , максимум спектра которого расположен в этой энергетической области (рис. 4). По результатам моделирования действительно обнаружено формирование в данном образце фазы Cu_3Si , а также высокое содержание фазы SiO_2 (~45%) и субоксида кремния $\text{SiO}_{0.8}$ (~25%) (табл. 2).

Увеличение глубины расположения анализируемого слоя до 60 нм приводит к снижению относительной интенсивности максимума (при $E \sim 94.5$ эВ), связанного с фазой диоксида кремния SiO_2 , в спектре пленки Cu–Si с ~65 мас. % Cu. Согласно результатам моделирования, относи-

тельное содержание SiO_2 в более глубоких слоях (60 нм) в данном образце снижается до 25%, а содержание фазы субоксида кремния $\text{SiO}_{0.8}$ увеличивается до 30%, с одновременным увеличением содержания фазы Cu_3Si до 45%.

Далее для анализа влияния содержания меди в ионно-лучевых пленках Cu–Si на локальное окружение атомов кремния в результате образования субоксидов кремния был использован метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. РФЭС линии $2p$ Si были получены как непосредственно с поверхности пленок, так и от более глубоких слоев после травления ионным пучком Ag^+ . Травление осуществляли в течение 10 мин при энергии ионного пучка 3 кэВ, что соответствует толщине травленного слоя порядка 20 нм. Все спектры были обработаны по стандартной процедуре разложения на компоненты функциями Гаусса–Лоренца с учетом вклада фона методом Ширли [41]. Калибровку спектров проводили по положению линии $1s$ C, соответствующей связям C–C при 285 эВ [42]. При анализе линии $2p$ Si в пленке Cu–Si с содержанием меди ~15 мас. % обнаружено четыре компонента с энергиями связи 98.6, 99.2, 100.5 и 103.5 эВ, которые соответствуют состояниям $2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$ чистого кремния с зарядовым состоянием Si^0 , а также зарядовым состояниям Si^{1+} и Si^{4+} , в которых кремний находится в составе, соответственно, кремний-кислородных тетраэдров $\text{Si}-\text{Si}_3\text{O}$ и диоксида кремния SiO_2 [37] (рис. 5а). Кроме того, согласно работе [43], положение линии $2p$ Si в РФЭС-спектре силицида Cu_3Si соответствует 98.5 эВ, что является близким к чистому кремнию. В связи с этим идентифицировать однозначно Cu_3Si методом РФЭС по линиям $2p$ Si не представляется возможным. Тем не менее, со-

Табл. 1. Фазовый состав пленки Cu-Si с ~15 мас. % Cu по данным УМРЭС

Глубина в образце, нм	Фазовый состав, %		Погрешность, %
	a -Si	$\text{SiO}_{0.47}$	
10	15	85	5
60	70	30	5

Табл. 2. Фазовый состав пленки Cu-Si с ~65 мас. % Cu по данным УМРЭС

Глубина в образце, нм	Фазовый состав, %			Погрешность, %
	$\text{SiO}_{0.8}$	SiO_2	Cu_3Si	
10	25	45	30	5
60	30	25	45	5

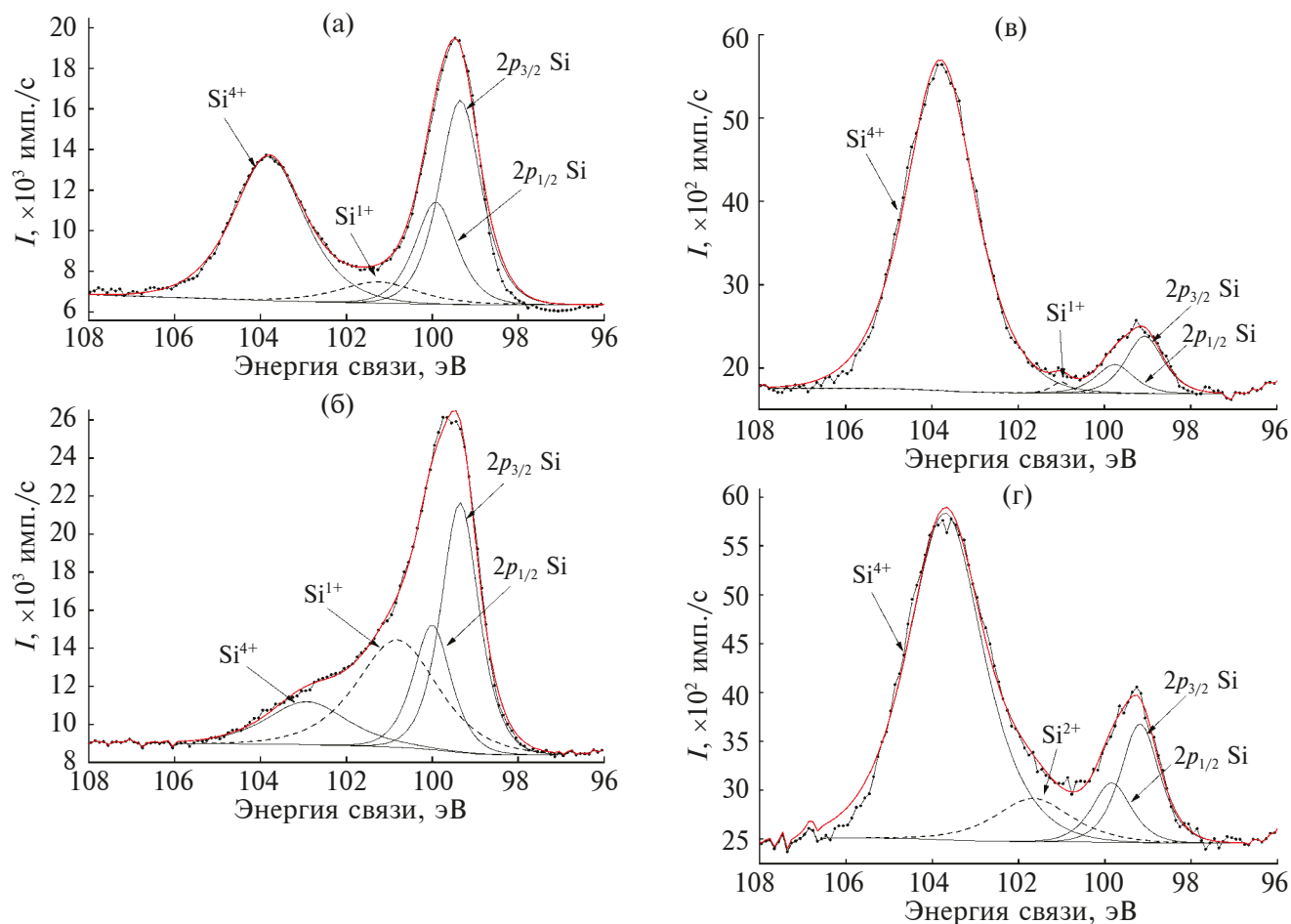


Рис. 5. РФЭ-спектры вблизи линий $2p$ Si от пленок Cu–Si с содержанием Cu ~ 15 (а, б) и ~ 65 мас. % (в, г) до (а, в) и после (б, г) травления ионным пучком Ar^+ .

гласно данным УМРЭС, кремний в пленке Cu–Si с ~ 15 мас. % меди содержится преимущественно в виде фазы α -Si, поэтому пик $2p$ Si в данном образце ассоциируется с чистым кремнием. Следует отметить, что травление ионным пучком приводит к заметному снижению вклада компоненты, связанной с SiO_2 , и увеличению компоненты, связанной с кремний-кислородными тетраэдрами Si–Si₃O (рис. 5б). Таким образом, в более глубоких слоях пленки Cu–Si кислород взаимодействует с кремнием с образованием кремний-кислородных тетраэдров Si–Si₃O, что коррелирует с обнаруженной в поверхностных слоях данного образца фазой нестехиометрического оксида кремния $\text{SiO}_{0.47}$ по данным ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии.

С увеличением содержания меди в составе пленки до ~ 65 мас. % в спектрах вблизи линий $2p$ Si наблюдается перераспределение относительного вклада компонент Si^{1+} и Si^{4+} в пользу диоксида кремния SiO_2 (рис. 5) как на поверхности образца, так и в более глубоких слоях. Кроме

того, в спектре вблизи линий $2p$ Si, полученном после травления образца в течение 10 мин, появляется новая компонента при 101.7 эВ, соответствующая зарядовому состоянию кремния Si^{2+} в кремний-кислородном тетраэдре Si–Si₂O₂ [37, 44]. Это коррелирует с данными УМРЭС, согласно которым в данной пленке формируется фаза субоксида кремния $\text{SiO}_{0.8}$. Компонента спектра вблизи линий $2p$ Si с энергией связи 98.6 эВ ассоциируется с фазой Cu_3Si , обнаруженной в данном образце методом УМРЭС.

Таким образом, по данным РФЭС в пленках Cu–Si с содержанием Cu ~ 15 и 65 мас. % установлено, что при меньшем содержании меди в пленке кремний с кислородом образует преимущественно кремний-кислородные тетраэдры типа Si–Si₃O и SiO₄. Увеличение содержания меди до 65 мас. % приводит к формированию диоксида кремния SiO_2 и более богатых кислородом кремний-кислородных тетраэдров типа Si–Si₂O₂, как на поверхности, так и в глубоких слоях пленки Cu–Si. Согласно данным работы [45], окисление

кремния может быть описано следующим соотношением: $\text{Cu}_3\text{Si} + 2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 3\text{Cu}$. В данном случае кислород вступает в реакцию с фазой Cu_3Si , что приводит к высвобождению атомов меди и их перемещению к атомам кремния, а также повторному образованию фазы Cu_3Si : $3\text{Cu} + \text{Si} \rightarrow \text{Cu}_3\text{Si}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования влияния содержания меди на формирование фаз субоксидов кремния в пленках Cu–Si, полученных ионно-лучевым распылением составной мишени, показали, что в пленках с низким содержанием меди (~15 мас. %) по данным рентгеновской дифракции формируется фаза $\gamma\text{-Cu}_3\text{Si}$, но не происходит формирования кристаллитов кремния. В случае высокого содержания меди в составе пленки Cu–Si (~65 мас. %) возникает фаза $\eta\text{-Cu}_3\text{Si}$, а также происходит частичное окисление меди с формированием оксида Cu_2O .

По данным ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии в пленке Cu–Si с содержанием меди ~15 мас. % кремний преимущественно находится в аморфной фазе $\alpha\text{-Si}$, и незначительная часть атомов кремния окисляется с образованием субоксида кремния $\text{SiO}_{0.47}$. Высокое содержание аморфного кремния в пленке Cu–Si с содержанием меди ~15 мас. % объясняет отсутствие дифракционных отражений, связанных с кремнием, на рентгеновской дифрактограмме. В то же время в случае пленки Cu–Si с высоким содержанием меди обнаружено формирование фазы Cu_3Si , присутствие которой приводит к образованию фазы диоксида кремния SiO_2 и субоксида кремния $\text{SiO}_{0.8}$, как в приповерхностных, так и более глубоких слоях пленки, до 60 нм.

Согласно результатам рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии пленок Cu–Si с содержанием Cu ~15 и 65 мас. % установлено, что при содержании меди в пленке ~15 мас. % кремний с кислородом образует преимущественно кремний-кислородные тетраэдры типа $\text{Si-Si}_3\text{O}$ и SiO_4 . Увеличение содержания меди до 65 мас. % приводит к формированию диоксида кремния SiO_2 и более богатых кислородом кремний-кислородных тетраэдров типа $\text{Si-Si}_2\text{O}_2$, как на поверхности, так и в глубоких слоях пленки Cu–Si.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Результаты исследований частично получены на оборудовании Центра коллективного пользования Воронежского государственного универ-

ситета (<http://ckp.vsu.ru>). Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-79-10294.

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kammer C. Aluminum and aluminum alloys. // Springer Handbook of Materials Data. / Ed. Warlimont H., Martienssen W. Springer, 2018. P. 157. https://doi.org/10.1007/978-3-319-69743-7_6
2. Parajuli O., Kumar N., Kipp D., Hahm J.I. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 1. <https://doi.org/10.1063/1.2730578>
3. Ahn H.J., Kim Y.S., Kim W.B., Sung Y.E., Seong T.Y. // J. Power Sources. 2006. V. 163 P. 211. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.12.077>
4. Li H., Huang X., Chen L., Zhou G., Zhang Z., Yu D., Jun Mo Y., Pei N. // Solid State Ionics. 2000. V. 135. P. 181. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00362-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00362-3)
5. Su K., Luo J., Ji Y., Jiang X., Li J., Zhang J., Zhong Z., Su F. // J. Solid State Chem. 2021. V. 304. P. 122591. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122591>
6. Stolt L., Charai A., D'Heurle F.M., Fryer P.M., Harper J.M.E. // J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. 1991. V. 9 P. 1501. <https://doi.org/10.1116/1.577653>
7. Liu Y., Song S., Mao D., Ling H., Li M. // Microelectron. Eng. 2004. V. 75. P. 309. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2004.06.002>
8. An Z., Kamezawa C., Hirai M., Kusaka M., Iwami M. // J. Phys. Soc. Japan. 2002. V. 71. P. 2948. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.71.2948>
9. Wang J., Xu X., Ding C., Liu T., Dai Z., Qin H. // 2021 22nd Int. Conf. Electron. Packag. Technol. ICEPT. 2021. V. 1. P. 1. <https://doi.org/10.1109/ICEPT52650.2021.9567953>
10. Somaiah N., Kanjilal A., Kumar P. // MRS Commun. 2020. V. 10. P. 164. <https://doi.org/10.1557/mrc.2020.6>
11. Liu C.S., Chen L.J. // J. Appl. Phys. 1993. V. 74. P. 5501. <https://doi.org/10.1063/1.354205>
12. Parditka B., Verezhak M., Balogh Z., Csik A., Langer G.A., Beke D.L., Ibrahim M., Schmitz G., Erdélyi Z. // Acta Mater. 2013. V. 61. P. 7173. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.08.021>

13. Ibrahim M., Balogh-Michels Z., Stender P., Baither D., Schmitz G. // *Acta Mater.* 2016. V. 112. P. 315.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.04.041>
14. Guillet S., Regalado L.E., Lopez-Rios T., Cinti R. // *Appl. Surf. Sci.* 1993. V. 65/66. P. 742.
[https://doi.org/10.1016/0169-4332\(93\)90748-Z](https://doi.org/10.1016/0169-4332(93)90748-Z)
15. Sufryd K., Ponweiser N., Riani P., Richter K.W., Cacciamani G. // *Intermetallics*. 2011. V. 19. P. 1479.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2011.05.017>
16. Hallstedt B., Gröbner J., Hampl M., Schmid-Fetzer R. // *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* 2016. V. 53. P. 25.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2016.03.002>
17. Mattern N., Seyrich R., Wilde L., Baehz C., Knapp M., Acker J. // *J. Alloys Compd.* 2007. V. 429. P. 211.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.04.046>
18. Chromik R.R., Neils W.K., Cotts E.J. // *J. Appl. Phys.* 1999. V. 86. P. 4273.
<https://doi.org/10.1063/1.371357>
19. Polat D.B., Eryilmaz L., Keleş Ö. // *ECS Meet. Abstr. MA*. 2014. P. 433.
<https://doi.org/10.1149/ma2014-02/5/433>
20. Polat B.D., Eryilmaz O.L., Keleş O., Erdemir A., Amine K. // *Thin Solid Films*. 2015. V. 596. P. 190.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.09.085>
21. Sarkar D.K., Dhara S., Nair K.G.M., Chaudhury S. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*. 2000. V. 161. P. 992.
[https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(99\)00774-0](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(99)00774-0)
22. Gumarov A.I., Rogov A.M., Stepanov A.L. // *Compos. Commun.* 2020. V. 21 P. 8.
<https://doi.org/10.1016/j.coco.2020.100415>
23. Pászti Z., Pető G., Horváth Z.E., Karacs A., Guczi L. // *J. Phys. Chem. B*. 1997. V. 101. P. 2109.
<https://doi.org/10.1021/jp961490d>
24. Benouattas N., Mosser A., Raiser D., Faerber J., Bouabellou A. // *Appl. Surf. Sci.* 2000. V. 153. P. 79.
[https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(99\)00366-9](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(99)00366-9)
25. Benouattas N., Mosser A., Bouabellou A. // *Appl. Surf. Sci.* 2006. V. 252. P. 7572.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.09.010>
26. Saad A.M., Fedotov A.K., Fedotova J.A., Svito L.A., Andrievsky B.V., Kalinin Y.E., Fedotova V.V., Malyutina-Bronskaya V., Patryn A.A., Mazanik A.V., Sitnikov A.V. // *Phys. Status Solidi C Conf.* 2006. V. 3. P. 1283.
<https://doi.org/10.1002/pssc.200563111>
27. Svito I., Fedotov A.K.F., Koltunowicz T.N., Zukowski P., Kalinin Y., Sitnikov A., Czarnacka K., Saad A. // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 615. P. S371.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.01.136>
28. Domashevskaya E.P., Mahdy M.A., Ivkov S.A., Sitnikov A.V., Mahdy I.A. // *Mater. Chem. Phys.* 2022. V. 277. P. 125480.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125480>
29. Terekhov V.A., Domashevskaya E.P., Kurganskii S.I., Nesterov D.N., Barkov K.A., Radina V.R., Velichko K.E., Zanin I.E., Sitnikov A.V., Agapov B.L. // *Thin Solid Films*. 2023. P. 772. P. 139816.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2023.139816>
30. Ситников А.В. // *Альтернативная энергетика и экология*. 2003. № S2. P. 114.
31. Agarwal B.K. *X-Ray Spectroscopy*. // *Springer Series in Optical Sciences*. / Springer Berlin, Heidelberg, 1991. P. 421.
<https://doi.org/10.1007/978-3-662-14469-5>
32. Зимкина Т.М., Фомичев В.А. *Ультратонкая рентгеновская спектроскопия*. / Ред. Порай-Кошиц Е.А. Изд-во Ленинградского университета, 1971. С. 132.
33. Terekhov V.A., Kashkarov V.M., Manukovskii E.Yu., Schukarev A.V., Domashevskaya E.P. // *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*. 2001. V. 114–116. P. 895.
[https://doi.org/10.1016/S0368-2048\(00\)00393-5](https://doi.org/10.1016/S0368-2048(00)00393-5)
34. Zimmermann P., Peredkov S., Abdala P.M., De Beer S., Tromp M., Müller C., van Bokhoven J.A. // *Coord. Chem. Rev.* 2020. V. 423. P. 213466.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213466>
35. Baker A.D., Brundle C.R. *Electron Spectroscopy: Theory, Experiments and Applications*. Academic Press, 1978. P. 361.
36. Hufner S. *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications*. // *Springer Series in Solid-State Sciences*. V. 82. / Ed. Lotsch K.V. Springer Science & Business Media, 2013. P. 515.
<https://doi.org/10.1007/978-3-662-03150-6>
37. Himpel F.J., McFeely F.R., Taleb-Ibrahimi A., Yarmoff J.A., Hollinger G. // *Phys. Rev. B*. 1988. V. 38. P. 6084.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.38.6084>
38. Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) (2024) International Centre for Diffraction Data, USA.
<https://www.icdd.com/>
39. Solberg J.K. // *Acta Crystallogr. Sect. A*. 1978. V. 34. P. 684–698.
<https://doi.org/10.1107/S0567739478001448>
40. Wiech G., Feldhütter H.O., Šimůnek A. // *Phys. Rev. B*. 1993. V. 47. P. 6981.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.6981>
41. Moulder J.F. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data* / Ed. Chastain J. Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, 1992. P. 261.
42. Fang D., He F., Xie J., Xue L. // *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.* 2020. V. 35. P. 711.
<https://doi.org/10.1007/s11595-020-2312-7>
43. Banholzer W.F., Burrell M.C. // *Surf. Sci.* 1986. V. 176. P. 125.
[https://doi.org/10.1016/0039-6028\(86\)90167-6](https://doi.org/10.1016/0039-6028(86)90167-6)
44. Hollinger G., Himpel F.J. // *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film*. 1983. V. 1 P. 640.
<https://doi.org/10.1116/1.572199>
45. Huang H.Y., Chen L.J. // *Appl. Phys. Lett.* 2000. V. 88. P. 1412.
<https://doi.org/10.1063/1.373832>

The Effect of Copper Content on the Formation of Silicon Suboxides Phases in Cu–Si Films Obtained by Ion-Beam Sputtering

K. A. Barkov^{1,*}, V. A. Terekhov¹, E. S. Kersnovsky¹, I. V. Polshin¹, S. A. Ivkov¹,
A. I. Chukavin^{1,2}, S. V. Rodivilov³, N. S. Buylov^{1,3}, D. N. Nesterov¹, V. V. Pobedinsky^{1,3},
A. K. Pelagina¹, K. M. Moiseev^{1,4}, A. E. Nikonov⁵, A. V. Sitnikov⁵

¹Voronezh State University, Voronezh 394018 Russian Federation

²Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
Izhevsk, 426067 Russia

³Research Institute of Electronic Technology, Voronezh, 394033 Russia

⁴Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005 Russia

⁵Voronezh State Technical University, Voronezh, 394006 Russia

*e-mail: barkov@phys.vsu.ru

Cu–Si systems are important for a wide range of technological applications. This work is devoted to the study of the influence of copper content on the formation of silicon oxide phases in Cu–Si films obtained by ion beam sputtering. According to X-ray diffraction and ultra-soft X-ray emission spectroscopy data in a film with a low copper content of ~15 wt. % silicon is partially in an amorphous state, and partially oxidized, forming a $\text{SiO}_{0.47}$ suboxide. In films with a high copper content, Cu ~65 wt. % Cu_3Si phase is formed, which leads to the formation of phases of SiO_2 dioxide and $\text{SiO}_{0.8}$ suboxide in both near-surface and deeper layers. X-ray photoelectron spectroscopy indicates the formation of predominantly silicon-oxygen tetrahedra of the $\text{Si-Si}_3\text{O}$ and SiO_4 types for Cu ~15 wt. % and more oxygen-rich $\text{Si-Si}_2\text{O}_2$ silicon-oxygen tetrahedra for Cu ~65 wt. %, both on the surface and in deep layers of Cu–Si films.

Keywords: ion-beam sputtering, Cu–Si films, Cu_3Si , ultra-soft X-ray emission spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy.