

金属硅化物

许振嘉

(中国科学院半导体研究所)

硅与周期表上许多金属能形成金属硅化物^[1-3]。近十年来,由于半导体科学技术的发展和要求,对金属硅化物的研究很活跃。

微电子器件(LSI, VLSI)的基本结构中含有大量的金属化系统,例如器件和单元的互连,硅与金属的接触[肖特基势垒(SB)和欧姆接触]和栅电极。据估计,每一片256KMOS RAM就有50万个左右的金属互连。一块中规模集成电路则平均有70个左右的SB二极管和400个左右的欧姆接触。这些金属化系统决定着LSI和VLSI的成品率、可靠性和重复性。

金属硅化物中有不少基础物理问题,例如,有些金属(Pt, Pd和Au等)在室温甚至在液氮温度下形成金属硅化物的机理,金属硅化物的能带结构,以及金属/硅界面的电子结构和态密度等。这些基础研究将为金属硅化物的应用奠定基础,因此具有十分重要的意义。

本文扼要地介绍金属硅化物的两方面研究:金属硅化物的形成与界面物理。

一、金属硅化物的制备

1. 制备

金属硅化物的制备工艺,是一般常用的薄膜制备技术并配合各种热处理工艺。常见的工艺有:高真空蒸发、高真空溅射和化学汽相淀积(CVD)。

高真空蒸发可以分为两种,即单源蒸发和双源蒸发,后者按一定比例将金属和硅同时蒸发到硅衬底上。加热源为灯丝或电子束。

高真空溅射,是利用高频溅射或磁控溅射把纯金属溅射到硅片上。也可将纯金属和纯硅

同时溅射到硅片上。有时利用热压硅化物靶,把硅化物直接溅射到硅片上。

化学汽相淀积,是用半导体工艺中常用的CVD技术淀积硅化物。

另外,也有人用离子束混合技术制备金属硅化物。

常用的热处理方法可分为两大类:稳态热处理和瞬态热处理。

稳态热处理是最常用的方法,它是将样品放进一个电阻丝加热炉中,在高真空或高纯惰性气体中进行加热。此时整个样品各部位的温度相同。

瞬态热处理是利用电子束或激光束对样品辐照进行热处理。有两类:一类是脉冲辐照,时间比较短(μs — ns);另一类是定点或扫描辐照,作用时间较长(s — ms)。在这样短的辐照时间下,被辐照的样品各部位的温度是不均匀的,而且冷却很快。

在实际制备金属硅化物的工艺中,硅片表面虽然经过认真清洗,但仍存在一层自然氧化膜($\sim 3\text{nm}$)。因此,硅化物的形成问题实际是金属/ SiO_2 /Si的反应问题。实验证明^[2]:许多过渡元素(如Fe, Co, Ni, Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Ti, Zr和Hf)一旦与 SiO_2 相接触,首先产生金属氧化物,加热后可以逐步形成金属硅化物。有些贵重金属如Pt和Pd,不与 SiO_2 形成金属氧化物,而只形成金属硅化物。

金属硅化物的制备是半导体材料科学的一个新课题。不同的金属-硅偶,不同的金属膜厚,形成的金属硅化物很不相同。其它如薄膜工艺,热处理技术,测试技术等都具有一些独特之处,这些需要我们重视并认真研究。

2. 金属硅化物生长动力学

从实用观点和形成的难易程度出发, 目前研究的金属硅化物 (M_xSi_y) 主要集中在过渡金属方面。最常见的 M_xSi_y 有三种: M_2Si (Mg, Co, Ni, Pd 和 Pt); MSi (Ti, Hf, Mn, Fe, Co, Rb, Ir, Ni 和 Pt); MSi_2 (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, V, Mn, Fe, Co, Ni, Gd, Dy, Ho 和 Er)^[4]。

M_xSi_y 的形成规律与薄膜厚度 $x_M(x_{Si})$ 有极密切关系^[5]。按薄膜厚度 $x_M(x_{Si})$ 分为四种情况:

- (1) 体材料: $x_M, x_{Si} \sim 1\text{mm}$ 。
- (2) 薄膜材料: $x_M, x_{Si} \sim 1000\text{\AA}$ 或
 $x_M \sim 1000\text{\AA}, x_{Si} \sim 1\text{mm}$ 。
- (3) 超薄层材料: $x_M, x_{Si} \sim 10-50\text{\AA}$, 形成多层结构;
 $x_M \sim 10-50\text{\AA},$
 $x_{Si} \sim 1\text{mm}$ 。
- (4) 单原子层 (ML): $x_M \sim \text{ML},$
 $x_{Si} \sim 1\text{mm}$ 。

在稳态加热条件下, 形成 M_xSi_y 的固相反应一般可分为两大类:

(1) M_xSi_y 在垂直于界面和平行于表面上都能均匀、无限制地生长, 且有明确的生长动力学规律和温度依赖关系。

(2) M_xSi_y 在垂直于界面和平行于表面的方向上生长不均匀, 或只能有限制地生长, 且只在很窄的温度范围内 ($10-30^\circ\text{C}$) 进行。一般认为这种反应是成核控制反应。例如从 Ir_xSi_y 中生长 $IrSi_3$, $NiSi_2$ 中生长 $NiSi$ 和 Pd_2Si 中生长 $PdSi$ 等。对于第二类 M_xSi_y 的生长问题, 目前较少研究。因此, 我们只讨论第一类 M_xSi_y 的生长动力学问题。

简单说, M_xSi_y 的生长动力学归纳为两种。

(1) 扩散控制的生长动力学

若 M_xSi_y 的形成主要由 M/Si 的 M 原子与 Si 原子相互扩散所控制, 则形成 β 相的厚度 x_β 与作用时间 t 的关系为

$$x_\beta = B_\beta \sqrt{t},$$

B_β 是一个依赖于相互扩散系数因素的常数。但

是, 在不同厚度的薄膜中, 原子扩散的规律很不相同。若扩散是在 100nm 以上进行的, 则 Fick 定律成立, 则区域称为线性扩散区域; 若扩散只在 1nm 左右的距离中进行, 则扩散流与浓度不存在简单的线性关系, 问题比较复杂, 这区域称为非线性扩散区。另一方面, B_β 可取正值、负值或零。后两种情况说明 M_xSi_y 的 β 相并不存在。但是, 若在开始时 M_xSi_y 存在 β 相, 后来又逐步消失, 则仅用扩散控制模型是无法解释的。因此, 虽然利用扩散控制动力学可以说明许多现象, 但是仍然有大量细致工作尚待完成。

(2) 界面反应控制动力学

M_xSi_y 的形成主要由 M/Si 的界面反应所控制。此时, 形成 β 相的厚度 x_β 与时间 t 的关系为

$$\begin{aligned} x_\beta &\propto t && \text{当 } x_\beta \ll x_\beta^* \text{ 时;} \\ x_\beta &\propto \sqrt{t} && \text{当 } x_\beta \gg x_\beta^* \text{ 时;} \end{aligned}$$

其中 x_β^* 是临界厚度。

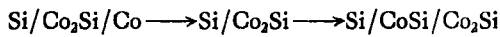
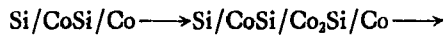
由以上分析可见, 关于 M_xSi_y 的形成, 开始时是界面反应控制机理, 在 M_xSi_y 的厚度逐渐增厚后, 生长动力学转变为扩散控制。

3. 多晶与单相

在实际应用中, 希望形成的 M_xSi_y 是一种均匀的单相薄膜。因此, 当研究 M_xSi_y 的形成问题时, 对多相与单相的生成机理与规律特别关注。

对于体材料, 形成的 M_xSi_y 常常是多相的。如 Ni/Si 系统, 在 850°C 热处理 24 小时, 得到 $Ni_3Si_2(10\mu\text{m})$, $Ni_2Si(55\mu\text{m})$, $Ni_3Si_2(670\mu\text{m})$ 和 $NiSi(10\mu\text{m})$ 。

对于薄层材料, 在 M_xSi_y 中一种相先形成之后相继产生第二种相, 这种一个单相接一个单相不断生长的机理, 目前还没有被人们完全了解。初步证明, 这与金属薄膜的厚度有关, 即存在一个临界厚度 x_M^* , 当 $x_M > x_M^*$ 时, 第二相可以出现。曾有人对 Co/Si 系统进行了研究。首先, 在 Si 上蒸发上一层 Co, 形成 CoSi 相后, 再淀积一层 Co。之后, 在 460°C 下加热, CoSi 与 Co 作用形成 Co_2Si 。再加热, 则不断进行以下反应:



关于 CoSi 相的消失机理,尚待进一步探讨。

当金属层是超薄层时,情况很不相同。缓慢加热后,常常可以得到一层非晶合金层。这种现象类似于,在 Si 上热生长 SiO₂时在 Si 上形成的一层薄非晶层。因缓慢加热法形成非晶合金层过去研究不多。例如,190Å a-Si 淀积在 60Å Rh 上,300°C 下缓慢加热,这一非晶层结晶为 RhSi 合金。

关于形成单相的规律,经常引用的是一种经验规则 (Walser-Bené 规则),认为在 M/Si 界面处首先形成一层很薄的非晶区,之后无定形相的硅化物成核。无定形相的成分接近金属-硅二元相图中最低共晶点 (T_{DE}) 的成分。因此,首先成核相就是这种最低共晶点近旁的相。但事实上,与这规则相违背的情况仍然很多。

二、界面物理

近年来,超高真空技术和各种各样的表面能谱技术的发展,为金属与硅界面上发生的原子量级的物理现象的研究提供了条件,使我们对金属硅化物有了更细致的了解。

1. 界面反应

金属 M 覆盖在 Si 上,可以分为如图 1 所示的几种不同情况^[6]。由图可见,原子量级的 M/Si 界面是比较复杂的。粗浅地考虑,可以分为两大类:外延生长和非外延生长。这两类生长在实际应用中都很重要。非外延生长的结果,常常得到多晶的 $M_x\text{Si}_y$,而界面的性质则由于存在晶粒而受到很大影响。外延生长或非外延生长的发生决定于硅与硅化物的表面晶格常数差 $\Delta a/a$ 。例如, $\text{NiSi}_2(111)$, $\Delta a/a \sim 0.5\%$ 时; $\text{CoSi}_2(111)$, $\Delta a/a \sim 1.2\%$ 时; $\text{Pd}_3\text{Si}(0001)$, $\Delta a/a \sim 2\%$ 时都可外延生长;而 $\text{PtSi}(001)/\text{Si}(111)$ 的 $\Delta a/a \sim 12\%$,属于准外延生长。

金属与硅接触后,在一定温度下能否反应形成硅化物,决定于提供的能量是否达到了硅化物所需的形成能。例如 V/Si, Ti/Si 在 300K

物理

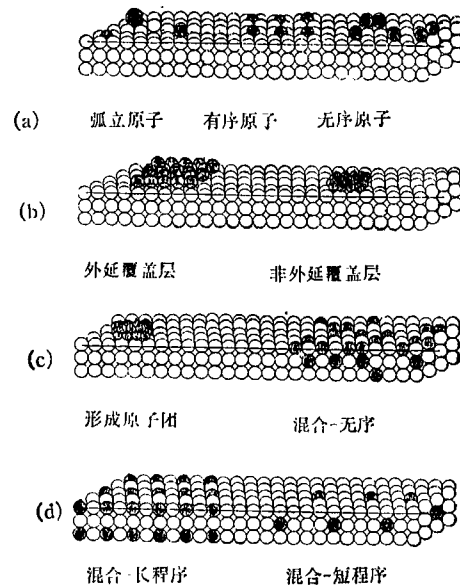


图 1 金属原子覆盖在硅表面上可能形成的界面形貌^[6]
(理想的简化示意图)

下不能产生反应;而大多数金属如 Pd, Pt, Ni, Cr 和 Au 等,在 300K 下甚至 77K 下都可反应,形成硅化物。硅是典型共价晶体,它的键能较大 ($\sim 2\text{eV}$),熔点也较高 ($\sim 1440^\circ\text{C}$)。但是,一旦与金属相接触后,在很低温度下硅原子本身的共价键就可以断裂而形成金属硅化物。这样一种固相反应确实很值得研究。这里举个例子。

利用 AES, UPS, XPS, TEM 和 LEED 等技术研究 V/Si 的界面反应。实验证明^[7], V/Si 在 300K 下不发生反应。在超高真空下,在 $\text{Si}(111)(7 \times 7)$, $\text{Si}(111)(2 \times 1)$ 和 $\text{Si}(100)C(4 \times 2)$ 的原子级清洁表面,用升华的方法覆盖 0.1—20 单原子层的超纯 V。300K 下得到 V 覆盖度 (\AA) 与 AES 的相对强度关系如图 2 所示。 $\text{SiL}_{2,3}\text{VV}$ 和 KLL 强度随着 V 覆盖度的增加而指数下降;V 的强度则上升,最后渐近于 1 (纯 V)。从数据拟合计算得到俄歇电子的逸出深度: $\text{SiL}_{2,3}\text{VV}$, $\lambda = 8\text{\AA}$; SiKLL , $\lambda = 20\text{\AA}$; $\text{VL}_{2,3}\text{M}_{2,3}\text{V}$, $\lambda = 7\text{\AA}$ 。这些 λ 的数值符合纯 Si 和纯 V 的 λ 值。因此,可认为 V/Si 系统在 300K 下并未发生反应。但是, AES 的深度分辨率为

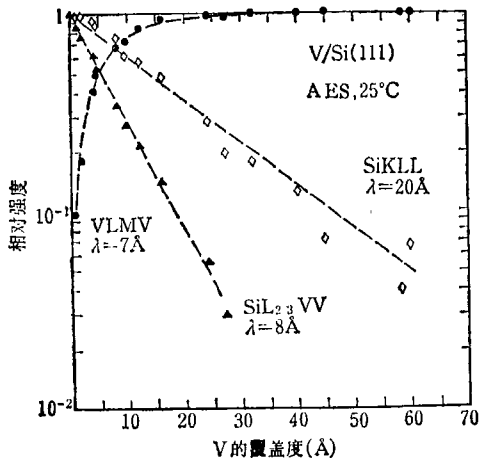


图 2^[7]

7—12Å, 还不能肯定~3Å或更薄的情况。所以,利用UPS观察了V/Si(100)电子态。由强度差曲线(IDC)可以说明,300K下V/Si并未反应,如图3所示。类似的结果也在Ti/Si观察到。在300K下,M/Si产生反应的系统很多,其中对Pd/Si系研究最多、最细致。在原子级清洁的Si(111)和Si(100)面上蒸发纯Pd,

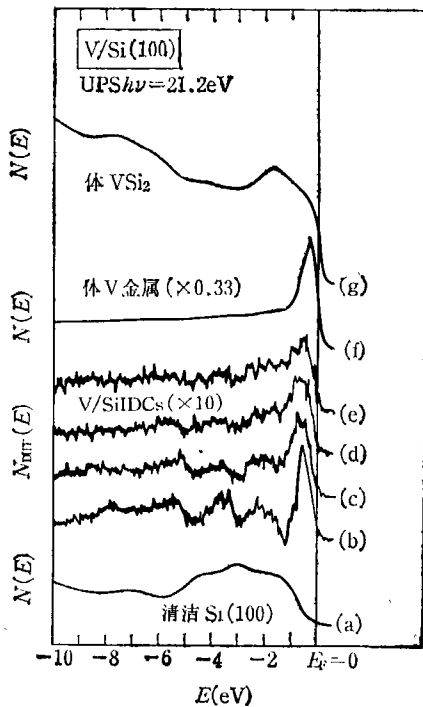


图 3^[7]
(图中E为电子结合能)

得SiL_{2,3}VV, SiKLL和PdM_{4,5}VV AES峰强与Pd₂Si厚度关系曲线如图4所示^[8]。由图可见, SiL_{2,3}VV和SiKLL AES峰强并不象V/Si系统(不反应)那样随着Pd₂Si增厚而指数下降,

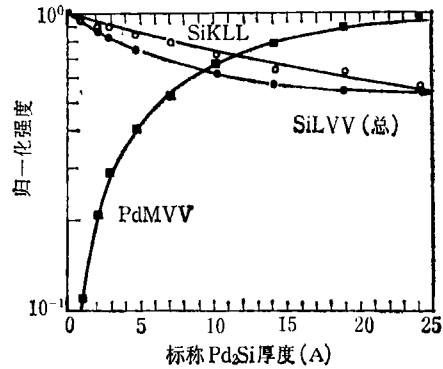


图 4^[8]

而是接近一个平台,即Pd₂Si的数值。当Pd原子覆盖更厚时,Si从Pd₂Si的峰强值开始减弱,这说明多覆盖的Pd并未发生反应。利用TEM可以证明,当Pd原子覆盖到~5Å或更厚时,可以清楚地看见Pd₂Si的晶格像。一般来说,在300K下,在Pd/Si界面上反应的是~15Å的Pd或厚25Å的Pd₂Si。同样,用UPS观察电子态也得到类似结果。

关于M/Si界面反应形成的机理,目前虽提出过一些模型,但仍无统一看法。比较集中的一种看法是^[9]:当金属原子向Si表面覆盖时,在M/Si界面反应前,金属原子处在Si原子占优势的环境中。当金属原子不断增加,一旦超过临界值时,先产生一层非晶硅化物薄膜,然后再生成第一相硅化物。小于临界值,金属原子与Si不发生反应。如300K时的Si/Au系统,当Au的覆盖小于3ML时,Au与Si不发生反应;当大于3ML后,逐步反应。金属原子的覆盖增厚以后,反应速度常常减慢。达到薄膜厚度(~1000Å)后,反应就遵循一定的热力学及反应动力学规律。这时,温度的数值是一个很关键的因素。

2. 界面微结构

了解Si/M界面的原子排列和化学配比,对了解M_xSi_y的形成具有重要意义。表面能

谱技术的深度分辨率约 7—25Å, 利用它确定 3—4Å 范围内的界面微结构和 Si 原子的排列变化等是很困难的. 利用高分辨 TEM, 沟道技术(一般的沟道技术和透射沟道技术), 有可能对界面微结构进行研究. 目前已对 Pd, Au, Ag 和 Ni 等 M/Si 界面进行了一些研究工作^[4,5], 其中对 Pd/Si 在 300K 下界面微结构研究是最细致的. TEM 横断面的晶格像研究说明 Pd₂Si/Si(111) 和 Si(100) 的界面变化很陡, 其范围大约是 3Å^[6]. 同时, 离子沟道技术证明, 300K 下覆盖 1ML 的 Pd 在 Si(111) 面上, 部分 Pd 原子位于三重的中空位置, 一大部分 Pd 原子替代了该中空位置周围的三个 Si 原子. 当覆盖度达到临界值 4ML 时, Si 原子与 Pd 原子的混合相互作用开始发生. 实验表明, NiSi₂ 在 Si(111)

和 Si(100) 上的界面微结构和 NiSi 在 Si(111) 上的界面微结构类似 Pd₂Si/Si(111), 也是很陡的. 大于 $4 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 的 Ni 原子位于硅晶格的间隙位置上.

目前关于 M/Si 或硅化物/Si 界面的微观结构研究工作还不够多, 不够系统, 有些问题仍有争论. 有人认为, 一些重要的界面特征如电子结构和 SB 高度等决定于更本质的 M/Si 化学相互作用, 而不决定于原子排列微结构. 例如, NiSi₂/Si(111) 外延界面有 A 型和 B 型两种, 测量所得的 SB 高度是一样的. 但是, 也有人报道, A 型和 B 型两种的 SB 高度可差 0.15eV.

3. 电子结构

硅化物的电子结构包括体硅化物的电子结构和硅化物/Si 界面的电子结构^[9].

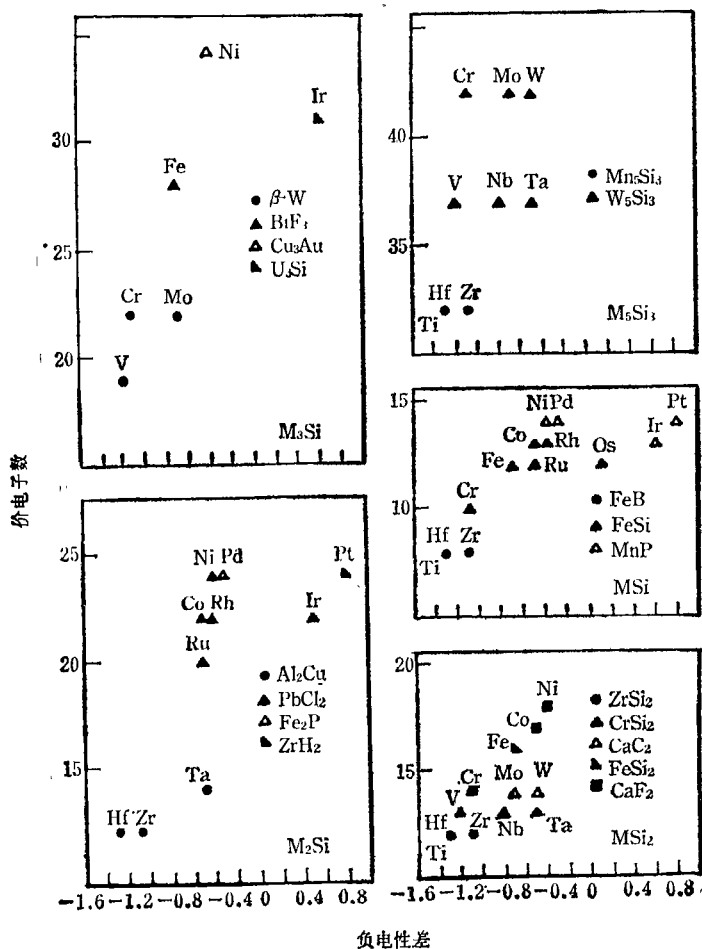


图 5^[9]

对硅化物的能带进行研究,在实验和理论两方面都已进行了大量工作^[9],主要集中在近贵金属(Ni, Pd 和 Pt)和难熔金属(Cr, Mo, V 和 Nb),其中对 Pd₂Si 的研究最深入.一个很有趣的唯象研究,是把硅化物的晶体结构和电子结构的关系表达出来,如图 5 所示^[9].这个结构图的纵坐标是包括 d 电子的价电子数,横坐标是 Mulliken 负电性差 ($\chi_{Si} - \chi_M$).从图可见,各种硅化物的晶体结构按类分开了.这是一种唯象的经验规律.但是有两点值得注意:(1) 结构图的价电子数包括 d 电子.这说明 d 电子是关键的因素之一.过渡金属的内聚能早已证明主要是决定于 d 电子.因此,这结果是预料之中的.(2) 横坐标是负电性差.这说明硅化物的晶体结构主要决定于短程的化学作用.因此,这种结构图启示了硅化物的晶体结构与电子结构的内在联系.

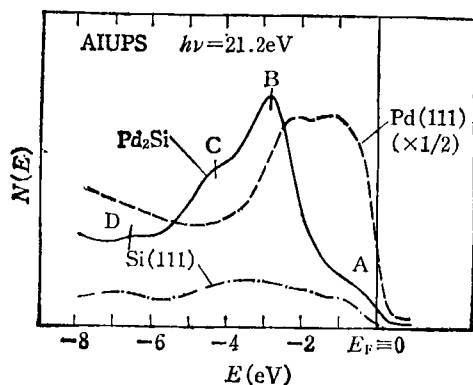


图 6^[10]
(E 为电子结合能)

这里举一个 Pd₂Si 的 UPS 谱为例,以便说明大多数金属硅化物的电子结构问题^[10].图 6 是一个清洁 Si(111), Pd(111) 和体 Pd₂Si 的 UPS 谱图.从理论计算和 UPS, AES 实验结果可得出 Pd₂Si 的电子结构:首先 (Pd-Si) 的键合要克服 (Si-Si) 的共价键,形成 Pd₂Si.形成 Pd₂Si 后,元素 Si 的 sp³ 杂化和定向共价键在 Pd₂Si 中不再存在.硅的 3p 电子和 Pd 的 4d 电子形成了基本上是共价性质的化学键,其中成键态在 -5eV 附近,而反键态在 E_F 附近.其余的 Pd4d 电子在 M^d-Si^p 键的成键和反键带

之间 -2.75eV 处,形成主要的态密度(DOS). Si 的 3S 态在这些价态下面,靠近 -10eV 处.在 E_F 处的 Fermi-Dirac 线型是很陡的,这说明 Pd₂Si 是一种扩展范围很狭的金属间化合物. Pd₂Si 这种电子结构, M^dSi^p, 似乎普遍存在于各种金属硅化物中,例如 VSi₂, MoSi₂, TaSi₂ 和 CrSi₂ 都具有类似的电子结构.

关于硅化物界面的电子态研究,首先应当分析利用各种表面谱仪所观察到的现象是代表哪些实质问题,因为各种表面谱仪所观察到的是最顶层 (5—30Å) 的情况.这一区域的情况与较深的区域 (30—200Å) 或类似体材料的情况常常是不一样的.因此,对于较厚的覆盖层,利用表面谱仪得到的一些信息常常并不代表界面的真实情况.例如,利用 UPS 研究 Pd/Si(111) 的界面时^[11], 第一层 12Å 的 Pd 覆盖在 Si 上,证明在 300K 就形成了 Pd₂Si, 其结果与经 200°C 加热所观察到的 Pd₂Si 相一致.但是覆盖更多 Pd 原子后,主峰似乎不断移向 E_F.这是因为表面谱仪的取样区只在表面顶层,这些区域并未完全形成 Pd₂Si.再加厚覆盖度,得到的信息就全部是纯 Pd 的信息,其峰位于 -1.5eV 处.硅化物的生长速率随着硅化物的厚度增加而降低,所以在膜厚增大后,常常得到硅化物与金属的混合信息或完全是金属的信息.此外,应当注意热处理的条件.例如, Pd/Si(111) 系统加热到 400°C,会产生“过反应”问题,这是由于在顶层产生 Si 的分凝所引起的.

4. 肖特基势垒 (SB)

金属/半导体接触形成肖特基势垒,其机理已研究了几十年、提出了各种各样的模型,但目前仍未完全解决.近年来对金属硅化物的研究,对肖特基势垒形成机理提供了不少有益的启示.

为了说明金属硅化物的 SB 高度,过去提出了一些唯象的经验规律^[1-3].例如把 SB 高度与硅化物反应形成热相联系;把 SB 高度与 M/Si 系统的共晶温度相联系等等.但是,取得比较重要进展的课题是原子量级的 SB 形成机理研究.这些进展可以归纳为以下几点:

(1) SB 高度与硅化物的物相关系不大, 如 Ni_2Si 、 NiSi 或 NiSi_2 , 其 SB 高度 $\sim 0.63\text{eV}$ 。

(2) SB 高度与 Si 的晶面和覆盖金属的微观结构(如多晶结构或外延硅化物)等关系不大。这说明 SB 高度决定于 Si 与 M 原子在界面的局域化学键(形成硅化物的反应)。

(3) 界面的硅化物反应一旦发生, 则原来界面的玷污情况, 清洁界面的方法等, 对 SB 高度的影响也不太大。

综上所述, SB 高度决定于界面的化学反应。最近, 利用同步辐射研究原子量级的 SB 形成机理, 也得到同样的结论^[22]。

5. 杂质的影响

杂质对硅化物各方面的影响事实上是不可避免的。例如, 所用金属元素不可能不含有杂质; 制备工艺的各种气氛, 条件常有玷污; 硅化物常常是在重掺硅的基底上形成的等等。因此, 杂质对硅化物的形成, 对硅化物的特征参数的影响, 以及杂质在 M/Si 和硅化物/Si 的各种规律, 引起人们广泛的关注。对以上问题没有充分研究, 就不可能保证硅化物应用的可靠性、稳定性和重复性。但是这方面的工作还很不成熟, 特别是从原子量级方面的研究还不多。硅化物作为互连时, 其结构常常是硅化物/多晶硅薄膜。在这种应用中, 最感兴趣的问题是杂质如何影响薄层电阻, 热处理过程中杂质如何再分布等。硅化物作为接触时, 其结构往往是由金属/Si 再形成硅化物/Si。这时最感兴趣的问题是杂质如何影响硅化物的形成, 对欧姆接触或 SB 高度有什么影响。

目前的工作结果已说明有以下几种情况:

(1) 热处理过程中, 杂质在硅化物中是不移动的。例如 TiSi_2 中的氮, 这种情况比较简单, 硅化物的特性主要决定于所含杂质的量。

(2) 热处理过程中, 杂质在硅化物(或金属或硅)中是移动的。例如在 SiO_2 衬底/注 B 或 As 多晶硅/ WSi_2 系统中, 经 1000°C 氮气气氛处理两小时后, B 和 As 发生了不同的移动。这种杂质再分布可严重影响 MOS 器件的阈电压、互连线的电阻率和腐蚀性质等。

(3) 在硅衬底上注入各种杂质, 然后覆盖金属形成硅化物。在这种情况下, 杂质对界面的影响是很复杂的。无论是欧姆接触或 SB 接触, 这种界面杂质都会使其稳定性受影响。若 M/Si 界面上的杂质是不移动的, 则可以有三种情况: i. 界面杂质可以作为一层很薄的势垒阻止硅化物的形成。ii. 界面杂质可以作为一层很厚的势垒而完全终止硅化物的形成。iii. 若杂质的分布是不均匀的, 则可以同时产生上述两种情况。结果是硅化物厚度在硅化物/硅界面上是不均匀的。实际的情况更为复杂。例如在 Si 中注入 ^{121}Sb , ^{75}As , ^{31}P , ^{16}O 和 ^{40}Ar ($40-75\text{keV}$, $1.25 \times 10^{16}\text{cm}^{-2}$), 然后覆盖 Ti 原子, 在 700°C 下形成 TiSi_2 。实验表明, 注入 Sb, As 和 P 后, TiSi_2 的生长慢了一倍, 在热处理过程中, Sb 原子向外扩散, 且在 TiSi_2/Ti 界面和 Ti 表面都有 Sb 原子的分凝。Sb 在 TiSi_2 中扩散激活能为 $E_a = 1.9\text{eV}$ 。As 也向外扩散, 但 As 在硅化物中分布是均匀的。对注 Ar 和 O 的样品, 经 $\sim 700^\circ\text{C}$ 热处理后, 可观察到 250nm 深度内 Ti 的沉淀。提高热处理温度, Ti 薄膜则从 Si 表面脱落。

金属硅化物用作金属化系统具有很大优越性。例如, 可以具有比高掺多晶硅低 50—100 倍的电阻率, 可以进行自钝化, 也可使器件实现自对准和双层结构。全面使用金属硅化物为时过早, 还有不少尚待研究解决的问题, 例如和常规工艺的相容性等。目前有些金属硅化物已经得到应用, 通过大量研究工作后, 金属硅化物将得到更广泛的应用。

致谢: 对于美国 IBM 公司的杜经宁先生和何兆中先生的赐教, 美国 Minnesota 州立大学的 J. H. Weaver 教授的有益讨论, 表示衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] S. P. Muraika, *Silicides for VLSI Applications*, Academic Press, (1983).
- [2] *Thin Films—Interdiffusion and Reactions*, Eds. J. M. Poat, K. N. Tu and J. W. Mayer, Wiley, (1978).
- [3] Marc-A Nicolet and S. S. Lau, in *VLSI Electronics, Microstructure Science*, Eds. N. G. Einspruch and G. B. Tarrabce V. 6, Chap. 6, (1983).

- [4] Gray W. Rubloff, *Festkörper Probleme*, 23(1983), 179.
- [5] Akio Hiraki, *Surface Science Reports*, 3(1984), 357.
- [6] J. H. Weaver, in *Treaties on Materials Science and Technology*, Eds. K. N. Tu and R. Rosenbery, V. 28, Academic Press, (1986).
- [7] J. G. Clabes, G. W. Rubloff and T. Y. Tan, *Phys. Review B*, 29 (1984), 1540.
- [8] P. E. Schmid, P. S. Ho, H. Föll and G. W. Rubloff, *Vac. Sci. Technol.*, 18(1981), 937.
- [9] C. Calandra, O. Bisi and G. Ottaviani, *Surface Science Reports*, 4-5/6 (1985), 271.
- [10] P. S. Ho, G. W. Rubloff, J. E. Lewis, V. L. Moruzzi and A. R. Williams, *Phys. Rev. B*, 22(1980), 4784.
- [11] G. W. Rubloff, P. S. Ho, J. L. Freeouf and J. E. Lewis, *Phys. Rev. B* 23(1981), 4183.
- [12] J. G. Clabes et al., *J. Vac. Sci. Technol. D*, 20(1982), 684.

无序金属中的 Aharonov-Bohm 效应

早在 1959 年, Aharonov 和 Bohm^[1]就在理论上指出了—个十分有意义的效应: 把—电子束分成两束, 分别绕—磁场两边的无场真空区传播, 在—探测器上再重合在一起, 将会显示出令人惊奇的干涉效应, 信号强度随磁通 ϕ 的变化呈周期性变化, 周期正好等于—个磁通量子 $\phi_0 = h/e$ (e 为电子电荷, h 为普朗克常数). 令这两束电子的波函数分别为 $\psi_1^0 e^{-iS_1/\hbar}$ 和 $\psi_2^0 e^{-iS_2/\hbar}$. 从相对论量子力学可知, 当空间有—磁场存在时, 绕磁场运动的电子波函数的位相变化为

$$\Delta S = - (e/\hbar) \oint \mathbf{A} \cdot d\mathbf{x},$$

而 $\oint \mathbf{A} \cdot d\mathbf{x} = \phi$ 就是回路内的总的磁通, \mathbf{A} 是矢量势. 因此, 两束电子绕—磁场两边传播到—探测器时, 位相差为 $(S_1 - S_2)/\hbar = (e/\hbar) \oint \mathbf{A} \cdot d\mathbf{x} = (e/\hbar)\phi$. 当该位相差为 2π 的整数倍 $2m\pi$ 时, 信号最强, 这时有

$$(e/\hbar)\phi = 2m\pi \text{ 或 } \phi = m(h/e),$$

这就说明了信号强度的周期性变化. 只要回路内磁通不等于零, 并不要求在回路(电子传播路径)上磁场 H 不等于零, 就可以产生干涉效应. 初看起来似乎不可思议, 但在 1960 年这种被称作 Aharonov-Bohm 效应的现象确实被电子束实验证实了.

那么是否能在—个无序的材料内观察到 Aharonov-Bohm 效应呢? 这—问题争论了整整 25 年. 去年春天, IBM 的—批物理学家用实验做了令人信服的肯定的回答. 以往只知道在超导态金属中能发生量子干涉现象, 如磁通量子化, 持续电流和约瑟夫森效应, 这来源于超导电子波函数在位相上的相干性. 在普通的无序金属材料中要观察到量子干涉效应, 也必须使样品的尺寸小于电子波函数的相干长度. 理论指出, 电子被声子散射是—种非弹性碰撞过程, 会破坏位相的相干, 而电子被晶格缺陷或杂质的弹性散射并不产生

能量的耗散, 能保持电子的“位相记忆”, 因此样品的尺寸应小于电子非弹性散射的自由程.

IBM 的 Webb 等人^[2]利用“微光刻”技术做了—个无序金的圆环, 圆环直径为 $0.8\mu\text{m}$, 而金属丝的直径只有 $0.04\mu\text{m}$. 环的两边分别与—条金属细丝相连接, 作为引线, 电流从—边流入, 分两束分别沿环的两边流到另—端的细丝. 圆环被置于—磁场内, 磁场垂直圆环平面, 场强从 0 变到 80kG . 圆环的温度为 0.01K , 在这样低的温度下, 样品的尺寸小于非弹性散射引起的电子自由程. 当磁场变化时, 测量金环的磁阻变化. 他们发现磁阻变化是周期性的, 周期正好就是 Aharonov-Bohm 效应所要求的 h/e , 在该实验中, 这相当于 76G 的磁场变化. 因此, 在 $0-80\text{kG}$ 的磁场变化范围内, 可观察到 1000 个磁阻振荡. 他们的实验确切地证实了在正常态的无序材料中也能观察到 Aharonov-Bohm 效应, 并且也从实验上验证了, 尽管弹性散射引起的电子自由程比样品的尺寸小得多, 但并不影响电子波函数的相干性.

研究固体中的 Aharonov-Bohm 效应对量子力学和固体物理的发展有重大的意义. 现象涉及几千个原子的尺度, 已超过微观的尺度, 但是固体物理中宏观的系综平均这里还不适用, 这是涉及—种介于微观与宏观之间的所谓“介观”尺度 (“mesoscopic” scale) 内的现象. 尤其是在砷化镓异结构中也观察到 Aharonov-Bohm 效应^[3], 这在半导体器件研究中可能有很大的潜在的应用价值, 因为利用先进的半导体工艺, 可以制作出最佳的半导体结构, 使其显示出大的磁的或静电的 Aharonov-Bohm 效应. (顾世杰)

- [1] Y. Aharonov and D. Bohm, *Phys. Rev.*, 115(1959) 485.
- [2] R. Webb et al., *Phys. Rev. Lett.*, 54(1985), 2696.
- [3] S. Datta et al., *Phys. Rev. Lett.*, 55(1985), 2344.