文章编号: 0258-7025(2010)05-1347-05

脉冲激光烧蚀制备 TaSi₂ 纳米颗粒

黄立娟¹ 王 磊¹ 吴正龙² 朱世伟¹ 杜 军¹ (¹北京有色金属研究总院先进电子材料研究所,北京 100088) ²北京师范大学分析与测试中心,北京 100875</sup>

摘要 利用脉冲激光烧蚀(PLA)技术烧蚀高纯 TaSi₂ 靶材,在高定向热解石墨(HOPG)基底上制备 TaSi₂ 纳米颗 粒,用扫描电镜(SEM)分析纳米颗粒表面形貌,X 射线光电子能谱(XPS)分析颗粒的化学组分和元素化学价态。 SEM 分析结果表明,PLA 制备的 TaSi₂ 纳米颗粒平均尺寸为 10 nm,面密度约 1×10¹² cm⁻²;XPS 分析表明 HOPG 基底上纳米颗粒表面的化学组分为 Ta,Si,C,O 元素,Ta 和 Si 元素的存在方式主要是 TaSi₂,用积分面积灵敏度因 子法计算 Ta 和 Si 原子比为 1:2.2,接近 TaSi₂ 的化学计量比。进一步分析表明烧蚀过程中,部分 Ta 元素与 C 发 生反应生成 TaC,部分 Si 元素与 C 反应生成 SiC;而 O 主要以化学吸附方式存在于样品表面。

关键词 激光技术;纳米颗粒;TaSi2;脉冲激光烧蚀;X射线光电子能谱

中图分类号 O472.1; TN429 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20103705.1347

TaSi₂ Nanoparticles Prepared by Pulsed Laser Ablation

Huang Lijuan¹ Wang Lei¹ Wu Zhenglong² Zhu Shiwei¹ Du Jun¹

Advanced Electronic Materials Institute, General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China
² Analytical and Testing Center, Beijing Normal University, Beijing 100875, China

Abstract TaSi₂ nanoparticles have been synthesized on highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) by ablating high purity TaSi₂ target using pulsed laser ablation (PLA) technique. Scanning electron microscopy (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) are applied to analyze the surface morphology and chemical states of the sample. The SEM results reveal that the average size and surface density of nanoparticles are 10nm and 1×10^{12} cm⁻² respectively; The XPS spectra show that the surface chemical elements of the nanoparticles on the HOPG substrate include Ta, Si, C and O. The corresponding investigations confirm the presence of TaSi₂ compound. Quantitative analyses indicate the atom ratio of Ta and Si is 1:2.2 utilizing integral peak area sensitivity factor method, which is close to that of stoichiometry TaSi₂. The further analysis demonstrates that the formation of TaC is due to the reaction of Ta element and C in the laser ablation process, and the formation of SiC is due to the reaction of Si with C. At the same time, most of the O signals come from the chemical adsorption oxygen on the surface composition of TaSi₂ nanoparticles.

Key words laser technique; nanoparticles; $TaSi_2$; pulsed laser ablation; X-ray photoelectron spectroscopy

1 引 言

硅与很多金属可以形成稳定的硅化物,由于具 有电阻率低、化学稳定性好等优点,这些金属硅化物 常用作金属氧化物半导体(MOS)器件的电极接触 及互连材料^[1,2],低肖特基势垒的 NiSi, TiSi, CoS 和稀土硅化物薄膜作为电极接触材料倍受关注,特 别是当集成电路的光刻线宽向纳米尺度发展时,纳 米尺度的金属硅化物材料更加不可或缺^[3~5]。最近

收稿日期: 2009-08-14; 收到修改稿日期: 2009-09-01

基金项目:北京有色金属研究总院创新技术基金(200952701)资助课题。

作者简介:黄立娟(1984—),女,硕士研究生,主要从事金属硅化物纳米材料方面的研究。

E-mail: huanglijuan0819@126.com

导师简介:杜 军(1959—),男,教授,博士生导师,主要从事纳米介电材料、微电子功能薄膜材料等方面的研究。 E-mail: dujun@grinm.com(通信联系人)

研究表明金属硅化物纳米颗粒具有特殊的光学、电 学和机械性能,是微纳电子领域的新兴材料。NiSi 和 CoSi₂ 纳米颗粒夹杂在高 k 介质中形成的"三明 治"结构,具有存储量高、读写电压低的特性^[6,7];纳 米结构的 FeSi₂ 材料具有明显的紫光发射功能^[8]; 而微米长度的 TaSi₂ 纳米线的失效电流密度高达 $3 \times 10^8 \text{A/cm}^2$,使得纳米结构的 TaSi₂ 在场致发射 领域受到重视^[9,10]。

然而,到目前为止,TaSi₂纳米结构的生长技术 还不完善, TaSi2 纳米线的制备完全依赖于 Si 纳米 线模板和其他金属硅化物基体辅助生长。最初的 TaSi₂ 纳米线是将 FeSi₂ 薄膜在 Ta 气态环境中退火 形成量子点,随后在 FeSi2 量子点辅助生长机制作 用下形成 Si 纳米线;与此同时, 气态 Ta 扩散进入 Si 线形成 TaSi2 纳米线^[11]。后来发现在 NiSi 薄膜基 体上也可以采用退火处理,利用 Ta 的扩散反应生 成 TaSi₂ 纳米线^[12]。但由于其他催化金属的引入 和 Ta 扩散反应深度差异,不同方法制备的 TaSi₂ 纳 米线的场致发射性能差异较大。实现纳米结构的 TaSi₂ 是获得优异场致发射性能材料的基础。根据 TaSi₂纳米线形成机制, Ta 硅化物是由 Ta 热扩散 进入纳米结构 Si 中,处理工艺差异导致形成的 Ta 化合物可能为 Ta 氧化物或 TaSi₂, Ta₅Si₃ 等^[13]。 直接采用高稳定性的 TaSi2 靶源更可能获得成分均 一的 TaSi₂ 纳米结构。

鉴于脉冲激光烧蚀(PLA)技术的生长速率可控 性和低污染性,该技术已经被广泛用于制备均匀分 布的纳米薄膜^[14]、纳米颗粒^[15]等。本项工作中尝试 采用脉冲激光直接烧蚀高纯 TaSi₂ 靶,在高定向热 解石墨(HOPG)基底上沉积纳米尺度的 Ta 硅化 物。通过 X 射线光电子谱(XPS)对纳米结构的 Ta 硅化物表面的化学组分和元素化学价态进行详细 分析。

2 实 验

激光烧蚀靶材为热压烧结高纯 TaSi₂ 靶,纯度为 99.9%,靶材尺寸为 ϕ 60 mm×5 mm。激光烧蚀设备 采用德国 Complex-Pro-205F 型 KrF 准分子脉冲激光 器,其激光波长为 248 nm,输出脉冲宽度为 10 ns,脉 冲重复频率为 1 Hz,激光能量密度为 10 J/cm²。烧蚀 腔室真空度抽至 5×10⁻⁵ Pa 后,充入惰性气体 Ar 至 5 Pa,缓冲气体 Ar 体积分数为 99.5%。在尺寸为 5 mm×5 mm 见方的 HOPG 基底上沉积 TaSi₂ 纳米 颗粒。基底与 TaSi₂ 靶材之间的距离保持在 30 mm, 激光以 45°入射至靶材表面,靶材和基底自转速度均为 60(°)/min。沉积过程中 HOPG 基底采用液氮冷却,通过质量流量计控制液氮流量,调节基底温度至 200 K,沉积时间为 5 min 以获得分散的纳米颗粒。

采用 Hitachi-S4800 型冷场发射扫描电子显微 镜(SEM)对 HOPG 基底上制备的样品形貌和颗粒 尺寸进行观察。为了得到纳米颗粒的化学组分和元 素化学价态等有关信息,对样品进行异位测试,所用 仪器为 VG Mark-II 多功能电子能谱仪,激发源 X 光为 AlK α ($h\nu$ =1486.6 eV),通过能为 50 eV。所 有样品的峰位都采用 C 1s(284.6 eV)进行校正,仪 器的能量线性采用 Au 4f_{7/2}进行校正。

3 结果与讨论

光

图 1 为 HOPG 基底上沉积 TaSi₂ 纳米颗粒的 表面形貌。在可视范围内 TaSi₂ 纳米颗粒均匀分 散,平均尺寸大约为 10 nm。HOPG 表面存在少量 异常长大的颗粒,这些颗粒是激光烧蚀产生的 TaSi₂ 靶材液滴。由于靶材与 HOPG 基底之间的 距离较短(30 nm),激光烧蚀产生的等离子体羽辉 很可能直接喷射至基底表面,导致部分颗粒异常长 大。另外,等离子体在靶材与基底之间产生谐振振 荡,促使颗粒长大^[16]。采用粒度统计软件计算颗粒 沉积密度为 1×10¹² cm⁻²。



图 1 HOPG 基底上 TaSi2 纳米颗粒的 SEM 照片 Fig. 1 SEM image of TaSi2 nanoparticles deposited on HOPG substrate

为了确定激光烧蚀 TaSi₂ 靶制备纳米颗粒的表面化学组分,采用 XPS 技术对样品进行表征。图 2 为样品的 XPS 全扫描谱。由图可见,颗粒表面除了Ta,Si 元素外,还有大量的 C 和 O 元素。沉积在HOPG 基底上的纳米颗粒不足以完全遮盖基底,因此全谱中的 C 信号非常明显;另外,O 信号很可能来源于样品表面化学吸附氧。每种元素的具体化学价态需要根据精细谱确定。

图 3 给出了 Si 2p 芯谱的详细拟合结果。由拟



图 2 TaSi₂ 纳米颗粒的 XPS 全扫描谱 Fig. 2 XPS full spectrum of TaSi₂ nanoparticles deposited on HOPG substrate

合前的 Si 2p 芯谱可见, Si 2p 呈双峰结构,峰 I 和峰 II 分别位于 98.6 和 103.5 eV,这与 TaSi₂ 和 TaSi₂O_x中 Si 2p 结合能相一致^[17]。对双峰 Si 2p 谱线进行拟合,在峰 I 和峰 II 间位于 100.2 eV 处出 现较弱的单峰,这一位置与 SiC 中的 Si 2p 结合能较 为接近^[18]。根据 Si 2p 芯谱的分析结果可以初步判 断,Si 元素大部分来源于形成的 TaSi₂ 纳米颗粒。 然而,峰 II 和峰 III 表明激光烧蚀时羽辉中的 Si 元素 还与 C 和 O 元素发生了反应。鉴于激光烧蚀过程 在真空环境中完成,峰 II 很可能是样品取出后暴露 于大气,TaSi₂ 纳米颗粒表面氧化所致。另外,较弱 的 Si^{Si-C}信号需要结合 C 1s 和 Ta 4f 芯谱分析进行 标定,以推断 Si 元素与 C 元素的反应过程。



图 3 Si 2p 芯谱及其 Gaussian-Lorentzian 拟合结果 Fig. 3 Si 2p core level spectrum and Gaussian-Lorentzian fitting results

XPS 扫描全谱中存在明显 O 信号,通过 O 1s 芯谱拟合结果确定 TaSi₂ 纳米颗粒表面 O 的化学 态。由图 4 O 1s 芯谱可见,O 1s 谱线呈不对称结 构,左侧存在较小的峰肩。对实测谱进行 Gaussian-Lorentzian 拟合,峰 I 位于 529.8 eV,与 TaSi₂O_x 中 O 1s 结合能相一致^[17]。峰 II 结合能为 533.1 eV, 与标准谱结果比对,高结合能的 O 1s 来源于颗粒或 HOPG 表面化学吸附氧^[18]。对比峰 I 和峰 II 的积 分面积,发现由 TaSi₂ 纳米颗粒氧化所引入的低结 合能 O 信号所占比例很小,O 1s 信号大部分来源于 颗粒或 HOPG 表面的化学吸附氧。而通过 Ta 扩 散制备 TaSi₂ 纳米颗粒,由于难以消除 Si 纳米线或 FeSi₂,NiSi 合成过程中引入的 O 元素,Ta 很容易 形成 Ta⁵⁺氧化物,Ta 硅化物反而很难获得^[1,7,13]。 比较而言,脉冲激光烧蚀更利于直接制备 TaSi₂ 纳 米颗粒。





图 2 中的 C 信号与 HOPG 基底密切相关。在 样品测试前,对表面经过超声处理的 HOPG 基底进 行 C 1s 检测,结果发现 HOPG 的 C 1s 峰位接近设 备内的 C 污染结果。因此,将 HOPG 中 C_{1s}^{C-C} 也定 义为284.6 eV。样品的C1s芯谱结果如图5所示, 双峰结构的 C 1s 谱表明 C 元素具有不同化合态。 C 1s 主峰位于 284.6 eV, 说明样品中 C 元素主要以 C--C方式存在。对 C 1s 结果进行 Gaussian-Lorentzian 拟合,结果如图 5 中表格所示,C 分别以 单质 C,TaC 和 SiC 三种形式存在,拟合后的峰位分 别为 284.6,281.4 和 283.2 eV^[19,20]。根据三峰拟 合后的积分面积比例可以得出,样品中 C 元素主要 以表面 C 污染为主,其次为少量的 TaC 和 SiC。尽 管 SiC 和 TaC 都属于高熔点难熔化合物,合成温度 高,但激光烧蚀过程具有形成 C 化物的高温外因。 激光烧蚀 TaSi2 靶,气化的 TaSi2 形成等离子体向 外喷射,高温高能的 TaSi2, Ta 和 Si 粒子随羽辉扩 展。根据激光烧蚀动力学过程的谐振振荡模型[16], 扩展的羽辉因为缓冲气体 Ar 和基底阻挡而在靶与 基底之间进行振荡,具体表现为烧蚀区的羽辉向内 压缩,形成中心凹陷的环状羽辉。振荡过程中,羽辉 中的 TaSi2, Ta 和 Si 粒子之间以及羽辉粒子与缓冲 气体分子之间激烈碰撞,TaSi2 粒子逐渐凝聚生长, 最后形成 TaSi2 纳米颗粒。随着颗粒团聚长大,颗 粒向前运动的速度急剧降低,导致纳米颗粒动能不 断减小,最终 TaSi₂ 纳米颗粒沉积在 HOPG 基底 上。实验中,由于采用小靶基间距、低缓冲压力,羽 辉能量损失较少,少量高能 Ta 和 Si 粒子会直接冲 击到 HOPG 基底上,此时,激光烧蚀产生的高温高 能满足 SiC 和 TaC 合成所需条件。这一结果也与 图 1 中异常长大颗粒的成因相符。





以往的 TaSi₂ 纳米结构合成过程,常常生成大 量 Ta₂O₅, 而 TaSi₂ 生成量较少。根据 Si 2p, O 1s 和 C 1s 芯 谱 拟 合 结 果, 激 光 烧 蚀 TaSi₂ 靶 制 备 TaSi₂ 纳米颗粒过程中,产物中 Ta 4f 信号可能来源 于 TaSi₂和 TaC,图 6 是样品的 Ta 4f 芯谱和相应 的拟合结果。与金属 Ta, Ta₂O₅, TaC 和 TaSi₂ 的 Ta 4f 芯谱进行比对, 4f5/2 和 4f7/2 之间的能级差为 $1.6 \sim 2.2 \text{ eV}^{[21]}$ 。因此,具有峰肩的明显展宽的 Ta 4f 芯谱必然由两种以上的 Ta 化合物组成。参 照 N. H. Turner 等^[22]关于 XPS 表面分析原理和 J. H. Weaver等^[23]关于难熔金属硅化物 XPS 分析 结果,对图 6 中的 Ta 4f 芯谱进行拟合,拟合结果如 图 6 中列表所示。峰 Ⅰ 和峰 Ⅱ 对应 Tatfa-Si 和 Ta^{Ta-Si},结合能分别为 22.1 和 23.9 eV。比较拟合 后的 Ta 4f 积分面积, TaSi2 对应的 Ta 4f 所占比例 最大,表明激光烧蚀产物主要以 TaSi₂ 为主。在 25~30 eV 范围内, Ta 4f 拟合出现 4 个峰, 依据 TaC 和 TaSi₂O_x 中 Ta 4f 的结合能^[17,19], 25.0 和 26.8 eV 处的峰 Ⅲ 和峰 Ⅳ 分别来自 TaC 中 Ta_{4f7/2} 和 Ta^{Ta-C}; 而 TaSi2 氧化生成 TaSi2Ox 的 Ta 4f 结 合能 Ta_{4f7/2}^{Ta-Si-O}(峰 V)和 Ta_{4f5/2}^{Ta-Si-O}(峰 VI)分别位于 27.9和29.6 eV。

鉴于少量 TaC 来源于激光烧蚀过程中高能 Ta 粒子与 HOPG 基底的反应, Ta 硅化物最终的化学 计量可能会受到影响。采用灵敏度因子法, 对 Ta



图 6 Ta 4f 芯谱及其 Gaussian-Lorentzian 拟合结果 Fig. 6 Ta 4f core level spectrum and Gaussian-Lorentzian fitting results

硅化物的化学计量进行计算。为了更加真实地反映 Ta 硅化物的化学组分,Ta 和 Si 的积分面积分别采 用拟合后 TaSi₂ 对应的 Ta 4f 和 Si 2p 芯谱峰面积, 计算结果表明 Ta 和 Si 的原子比为 1:2.2,与化学 计量的 TaSi₂ 较为接近。之所以没有出现很大的化 学计量偏移,一方面由于激光烧蚀过程 TaSi₂ 的原 子比例能够保持一致;另一方面,Si 与 C 反应也容 易损失一定量的 Si 原子。因此,尽管烧蚀过程会生 成少量的 TaC 和 SiC,但纳米颗粒的主要成分还是 TaSi₂。结合脉冲激光烧蚀过程的动力学分析,为了 减少 TaC 和 SiC 的生成,可以适当增加靶材与基底 之间的距离,降低羽辉在靶与基底之间的振荡,避免 高能羽辉直接接触基底。

4 结 论

采用脉冲激光烧蚀技术在 HOPG 基底上沉积 TaSi₂ 纳米颗粒。SEM 表面形貌观察发现 TaSi₂ 纳 米颗粒平均尺寸为 10 nm,面密度约 1×10¹² cm⁻²。 XPS 结果表明 Ta 和 Si 元素的存在方式主要是 TaSi₂ 化合物;Si 2p,C 1s 和 Ta 4f 芯谱分析表明 Ta 元素和 Si 元素还以少量的 TaC 和 SiC 化合物的形 式存在,这主要是激光烧蚀过程中高能羽辉直接接 触 HOPG 基底所致;另外,O 1s 和 Ta 4f 芯谱拟合 结果也揭示了 TaSi₂ 纳米颗粒在空气中氧化,生成 少量 TaSi₂O_x。尽管 Ta 元素消耗,灵敏度因子法表 明 Ta 与 Si 的原子比为 1:2.2,较为接近 TaSi₂ 的化 学计量。

参考文献

1 D. Lin, S. Huang, Y. Chen *et al.*. Ta-rich tantalum silicide nano-cluster diffusion barrier in ULSI metallization[C]. *The 6th International Conference on Solid-State and Integrated-Circuit* Technology, 2001, 1: 497~500

- 2 L. J. Chen. Metal silicides: an integral part of microelectronics [J]. JOM J. the Minerals, Metals and Materials Society, 2005, $57(9): 24 \sim 30$
- 3 T. Morimoto, T. Ohguro, H. S. Momose *et al.*. Self-aligned nickel mono silicide technology for high-speed deepsubmicrometer logic CMOS ULSI[J]. *IEEE T. Electron. Dev.*, 1995, 42(5): 915~922
- 4 M. Stevens, Z. He, D. J. Smith *et al.*. Structure and orientation of epitaxial titanium silicide nanowires determined by electron microdiffraction [J]. J. Appl. Phys., 2003, **93**(9): 5670~5674
- 5 J. Y. Yew, H. C. Tseng, L. J. Chen *et al.*. Formation of self-aligned CoSi₂ on selective epitaxial growth silicon layer on (001)
 Si inside 0.1~0.6 μm oxide openings prepared by electron beam lithography[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**(24): 3692~3694
- 6 J. Kim, J. Yang, J. Lee *et al.*. Memory characteristics of cobalt-silicide nanocrystals embedded in HfO₂ gate oxide for nonvolatile nanocrystal flash devices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**(1): 013512
- 7 W. Chen, T. Chang, P. Lin *et al.*. Formation of stacked Ni silicide nanocrystals for nonvolatile memory application [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**(11): 112108
- 8 S. Murase, T. Sunohara, T. Suemasu. Epitaxial growth and luminescence characterization of Si/beta-FeSi₂/Si multilayered structures by molecular beam epitaxy[J]. J. Cryst. Growth, 2007, 301-302: 676~679
- 9 M. Tanaka, S. Kurita, M. Fujisawa et al.. Optical properties of single-crystal TaSi₂ in the photon-energy range 0. 6~20 eV[J]. *Phys. Rev. B*, 1992, **46**(16): 10442~10445
- 10 J. Kim, D. Shindo, Y. Murakami *et al.*. Direct observation of field emission in a single TaSi₂ nanowire[J]. *Nano Lett.*, 2007, 7(8): 2243~2247
- 11 Y. L. Chueh, L. J. Chou, S. L. Cheng *et al.*. Synthesis and characterization of metallic TaSi₂ nanowires [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 87(22): 223113
- 12 Y. Chueh, M. Ko, L. Chou et al., TaSi₂ nanowires: a potential field emitter and interconnect [J]. Nano Lett., 2006, 6(8): 1637~1644
- 13 G. H. Yu, T. Yang, F. W. Zhu et al.. Study of the SiO₂/Ta interface in magnetic multilayers prepared by magnetron sputtering[C]. The 8th International Conference on Electronic

Materials, 2002, 777~788

- 14 Liu Yaodong, Zhao Lei. Preparation of ZnO thin films by pulsed laser deposition[J]. Chinese J. Lasers, 2007, 34(4): 534~537 刘耀东,赵 磊. 脉冲激光沉积法制备氧化锌薄膜[J]. 中国激 光, 2007, 34(4): 534~537
- 15 Zhao Yan, Jiang Yijian. Spectroscopy properties of ZnO nanoparticles by pulsed laser ablation[J]. Chinese J. Lasers, 2007, 34(s1): 206~209 赵 艳,蒋毅坚. 激光烧蚀法制备氧化锌纳米颗粒及其光谱特性
 - [J]. 中国激光, 2007, **34**(s1): 206~209
- 16 Li Yanli, Liu Jingwang, Zhang Rongmei *et al.*. Relation between size-uniformity of Si nanoparticles and oscillating stabilization time of the mixed region during laser ablation [J]. J. Hebei University (Natural Science Edition), 2005, 25(5): 478~481 李艳丽,刘景旺,张荣梅等.激光烧蚀过程中密度交叠区振荡稳定时间与晶粒尺寸均匀性的关系[J]. 河北大学学报(自然科学 版), 2005, 25(5): 478~481
- 17 X. Zhao, N. P. Magtoto, M. Leavy *et al.*. Copper interaction with a tantalum silicate surface: implications for interconnect technology[J]. *Thin Solid Films*, 2002, **415**(1-2): 308~314
- 18 C. D. Wagner, G. E. Muilenberg. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: a Reference Book of Standard Data for Use in X-ray Photoelectron Spectroscopy[M]. USA: Perkin-Elmer, 1979, 190
- 19 S. Kohli, P. R. McCurdy, C. D. Rithner *et al.*. X-ray characterization of oriented β-tantalum films [J]. *Thin Solid Films*, 2004, 469-470: 404~409
- 20 Wu Xinglong, Gu Yi, Bao Ximao. Preparation of nanoscale β-SiC quantum dot array [J]. The Chinese J. Process Engineering, 2002, 2(4): 301~304 吴兴龙,顾 沂,鲍希茂. 硅基纳米β-SiC 量子点列阵的制备[J]. 过程工程学报, 2002, 2(4): 301~304
- 21 M. Zier, S. Oswald, R. Reiche *et al.*, XPS investigations of thin tantalum films on a silicon surface [J]. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2003, **375**(7): 902~905
- 22 N. H. Turner, J. A. Schreifels. Surface analysis: X-ray photoelectron spectroscopy and auger electron spectroscopy[J]. *Anal. Chem.*, 2000, 72(12): 99~110
- 23 J. H. Weaver, V. L. Moruzzi, F. A. Schmidt. Experimental and theoretical band-structure studies of refractory metal silicides [J]. *Phys. Rev. B*, 1981, **23**(6), 2916~2922