

文章编号: 2095-4980(2020)02-0325-05

氢在 α -石英中扩散的从头算分子动力学

周保花, 左 旭

(南开大学 电子信息与光学工程学院, 天津 300350)

摘 要: 采用从头算分子动力学研究在不同温度(300 K,700 K,1 000 K,1 200 K)下氢原子在 α -石英中的扩散机制, 根据爱因斯坦方程计算氢原子的扩散前项因子 $D_0(7.72 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s})$ 和活化能(0.078 eV)。研究表明, 氢原子在 α -石英中的扩散路径有 2 种。低温下氢原子主要在由硅和氧原子组成的腔中做随机运动, 直到跨过一个环到另外一个腔。同时研究温度在 1 500 K 时氢原子的扩散, 氢在周围的 3 个氧原子之间发生跳跃, 导致扩散过程中出现了 3 种缺陷结构, 缺陷结构之间可以相互转化。本文研究在微电子器件可靠性分析等方面有应用价值。

关键词: α -石英; 氢原子; 从头算分子动力学; 扩散系数; 活化能

中图分类号: TN305.93

文献标识码: A

doi: 10.11805/TKYDA2019049

Ab Initio Molecular Dynamics calculations on hydrogen diffusion in α -quartz

ZHOU Baohua, ZUO Xu

(College of Electronic Information and Optical Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China)

Abstract: The diffusion mechanism of hydrogen atom in α -quartz was investigated by using Ab Initio Molecular Dynamics(AIMD) under different temperatures (300 K,700 K,1 000 K,1 200 K) and the activation energy(0.078 eV) and pre-factor $D_0(7.72 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s})$ were calculated by Einstein relation. The study demonstrates that there are two paths of diffusion of hydrogen atom in α -quartz. Under low temperatures, the hydrogen atom mainly moves in a network of cavities connected by silicon and oxygen atoms until it jumps from a ring to another cavity. In addition,the diffusion of hydrogen atom at 1 500 K has also been studied. The hydrogen jumps among the three oxygen atoms, resulting in three types of defect structures during the diffusion, which can be converted to each other. To clarify the diffusion mechanism of hydrogen atoms in quartz has important applications in reliability analysis of microelectronic devices.

Keywords: α -quartz; hydrogen atom; Ab Initio Molecular Dynamics; diffusivity; activation energy

辐射诱导硅/二氧化硅界面陷阱是影响微电子器件可靠性的主要缺陷。导致界面陷阱的机制已被广泛研究, 其中氢起着至关重要的作用。界面退化被认为受到氢从界面进入块体 SiO_2 的扩散的限制^[1-2]。在金属氧化物半导体(Metal Oxide Semiconductor, MOS)器件中的块体 SiO_2 中, 原子氢还与漏电流和异常正电荷累积有关^[1-3]。在金属氧化物半导体晶体管中, 氢主要用于钝化 Si/SiO_2 界面处的缺陷^[4]。氢扩散引起的负偏压温度不稳定性是影响半导体器件性能的关键因素。这些现象的相关性导致许多旨在描述氢在 SiO_2 中的相关反应和扩散过程的研究。文献[5-8]研究了非晶二氧化硅(a- SiO_2)中缺陷与载流子以及缺陷与氢的反应, 有助于明确电离损伤的微观机制。文献[9]研究氢原子和氢分子在二氧化硅中的扩散, 并且估计了活化能和扩散前项因子的范围: $0.07 \text{ eV} \leq E_a \leq 1.98 \text{ eV}, 5.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s} \leq D_0 \leq 5.5 \text{ cm}^2/\text{s}$ 。TUTTLE^[10]研究温度在 600 K 时氢在 SiO_2 中的扩散和能量, 得到 D_0 的估计值 $[(1-4) \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}]$, 并没有观察到氢原子与氧原子的成键情况。基于以上研究, 本文采用从头算分子动力学研究不同温度(300 K,700 K,1 000 K,1 200 K,1 500 K)下氢原子在 α -石英中的扩散机制, 并应用 Arrhenius 方程计算了扩散系数和活化能。发现在 1500 K 时氢原子与氧原子的成键情况, 分析扩散过程中出现的几种缺陷态的电子结构。

收稿日期: 2018-10-18; 修回日期: 2019-02-26

基金项目: 科学挑战专题资助项目(TZ2016003); 中国工程物理研究院微系统与太赫兹科学技术基金资助项目(CAEPMT201501)

作者简介: 周保花(1993-), 女, 在读硕士研究生, 主要研究方向为氢在二氧化硅中的扩散机制。email:z_baohua@126.com

1 计算模型和方法

本文用 VASP(Vienna Ab initio Simulation Package)软件进行密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)和基于 DFT 的从头算分子动力学模拟,使用广义梯度近似(Generalized-Gradient Approximation, GGA)下的 PBE(Perdew Burke Ernzerhof)泛函描述电子之间的交换关联作用,用投影缀加平面波法描述价电子与原子实部分的作用^[11-13]。布里渊区的 K 点取样采取 Monkhorst-Pack 方法^[14],所有的计算中平面波截断能设置为 520 eV。结构优化计算采用共轭梯度算法^[15],当原子间相互作用力 ≤ 0.01 eV/Å 时,体系达到力的收敛标准。由于体系较大 K 点网格密度设置为 $1 \times 1 \times 1$,结构优化的收敛标准是总能差低于 10^{-4} eV,电子结构计算的标准提高到 10^{-5} eV。为了计算自旋电荷密度,整个过程中始终打开自旋极化开关。初始结构包含 72 个原子的 $2 \times 2 \times 2$ 的超晶胞 α -石英。优化后的超晶胞 α -quartz 参数 $a=b=10.039$ Å, $c=11.023$ Å, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$ 。从头算分子动力学模拟采用正则系综(Isothermal and isochoric ensemble, NVT),对温度进行 Nose 调控,采用 Gaussian smearing 方法,展宽设置为 0.1 eV,分子动力学的时间步长为 0.5 fs。先将一个氢原子随机放置于 α -quartz 中,并且使氢原子与周围的原子不成键。将晶胞在 NVT 系综下加热到目标温度(300 K,700 K,1000 K,1200 K,1500 K),加热和升温过程持续时间为 7.5 ps。NVT 系综可以避免扩散原子因为体积波动而产生不必要的运动。图 1 为 700 K 时氢原子在 α -石英中的扩散轨迹。

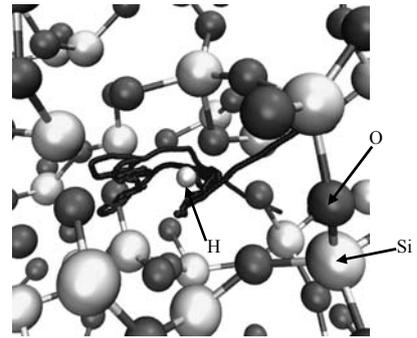


Fig.1 H atom trajectory over a span of 7.5 fs in α -quartz at $T=700$ K

图 1 $T=700$ K 时,氢原子在 α -石英中 7.5 fs 内的扩散轨迹

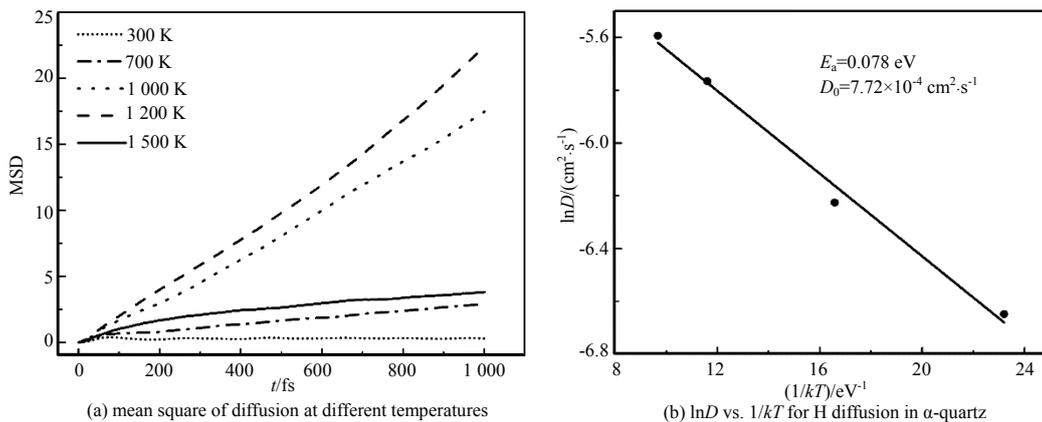


Fig.2 Diffusion of hydrogen atoms in α -quartz

图 2 氢原子在 α -石英中的扩散

2 计算结果

2.1 扩散系数与活化能

在不同温度(300 K,700 K,1000 K,1200 K,1500 K)下的氢原子扩散的均方位移与时间的关系,如图 2(a)所示。除了 1500 K 的其他温度下,氢原子扩散的均方位移随着温度的升高而升高,符合一般的扩散规律。1500 K 时的均方位移低于 1000 K 时的均方位移,后面部分将详细分析 1500 K 时的扩散过程。

为计算氢原子扩散的活化能和扩散系数,先计算氢原子扩散的均方位移(Mean Square of Diffusion, MSD):

$$MSD = \langle |\vec{r}(t+t_0) - \vec{r}(t)|^2 \rangle \quad (1)$$

舍弃前 1000 fs 的数据,在 500 fs 的轨迹上计算位移($t_0=500$ fs)。计算平均 MSD 的方法是以 10 fs 的增量步长将轨迹的起点从 1000 fs 变为 6500 fs。这样总共计算了 550 条轨迹,因此,MSD 可以表示为:

$$MSD = \frac{1}{550} \sum_{\{t=1000,1010,\dots,6500\}} |r(t+t_0) - r(t)|^2 \quad (2)$$

爱因斯坦方程,

$$D(T) = \frac{1}{6Nt_0} MSD \quad (3)$$

用来计算每个温度下的扩散系数 $D(T)$ ，和前人的研究方法类似^[16]。 T 是温度， N 是氢原子的数量(本文中用到一个氢原子)。从式(3)可以看出 t_0 越大，扩散系数越精确，本文中 $t_0=500$ fs 就可以足够大。Arrhenius 关系^[17]与活化能有关。

$$D(T) = D_0 e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (4)$$

式中： D_0 是前因子； E_a 是活化能； k 是玻尔兹曼常数。

为了计算氢原子扩散的活化能，首先根据 Arrhenius 关系画出 $\ln D$ 和 $1/kT$ 的关系，见图 2(b)。

由图 2(b)可以看出氢原子在 α -石英中扩散的 D_0 为 $7.72 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ ，活化能为 0.078 eV。TUTTLE 估算了 600 K 时氢原子在 α -方石英中扩散的 $D_0(1.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s})$ 和活化能(0.2 eV)，在 SiO_2 中扩散的 D_0 为 $8.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ ，活化能为 0.2 eV。论文中对公式里的参数进行了估值，计算结果虽有参考价值，但是不够精确^[10]。实验测得的氢原子扩散的活化能的范围是在 0.05~0.2 eV 之间^[18-21]。理论计算扩散的 D_0 的数量级和实验估计的数量级分别为 10^{-4} 和 10^{-5} ^[18,21]。

2.2 扩散路径

通过对氢原子扩散过程的模拟，发现氢原子有 2 种扩散方式。图 3(a)和图 3(b)是氢原子在 α -quartz 中的扩散路径示意图。氢原子在由硅原子和氧原子组成的腔中随机运动(图 3(a))，直到氢原子跨过硅原子和氧原子组成的环到另外一个腔中(图 3(b))。氢原子在 300 K 时由于温度低，只发生了在腔中的随机运动，未出现跨环运动。700 K, 1 000 K 和 1 200 K 时发生了图 3(a)和图 3(b) 2 种扩散，既有在腔中的随机运动，也有从一个腔跨过一个环到下一个腔的运动。

从 1 500 K 时氢原子与周围 3 个氧原子之间的距离随时间的变化关系(图 4)可以看出，氢原子在扩散过程中发生了新的运动方式。在横轴的时间范围内氢原子几乎始终与不同的氧原子保持 1 Å 左右的距离。图 4 中的 3 个插图分别为 1 500 K 时氢原子与氧原子粘连的运动示意图。氢原子首先在 O_1 周围以 1 Å 的距离振动大约 1 000 fs，随后跳跃到 O_2 重复 1 Å 的振动。完成在 O_1 和 O_2 之间的跳跃后，氢原子与 O_3 以 1 Å 的距离振动发生反应。反应过程如图 5 所示。首先，氢原子接近 O_3 形成类似于文献[22]中的 $[\text{SiO}_4/\text{H}]^0$ 结构，然后与 O_3 相连的 1 个硅原子发生断裂，距离达 2 Å，形成向前投射的羟基悬挂键结构(图 5(a))。并且 2 个缺陷结构之间可以相互转换。由图 5(b)结构转换成向后投射的羟基悬挂键结构(图 5(c))。这个反应过程结束后，向后投射的羟基悬挂键结构回到图 5(b)的结构。氢原子离开 O_3 寻找下一个氧原子重复上述反应过程。由于计算时间和资源的限制，本次模拟过程只观察到了一个完整的反应循环过程。

扩散过程中 3 种缺陷结构的自旋电荷密度如图 5 所示，原子周围云状结构为未配对电子。在无定型二氧化硅体材料中氢原子与 Si-O 键反应会形成 2 种不同的缺陷结构，即 $[\text{SiO}_4/\text{H}]^0$ 和羟基 E' 中心结构^[22]。本次研究发现的(图 5(b))与 $[\text{SiO}_4/\text{H}]^0$ 结构类似。当氢原子粘到氧原子上，氢氧键长在 1 Å 左右，受到氢原子粘连的影响，Si-O 的键长伸长到了 1.74 Å。氢原子上的 Bader 电荷为 0.37 |e|，自旋密度主要局域在硅原子上，部分局域在与硅原子相连的 3 个氧原子上，体系的磁矩约为 1 μB 。图 5(a)为向前投射的羟基悬挂键结构，文献[23]首次提出此种缺陷结构。自旋电荷主要局域在硅原子上，部分在氧原子上，三配位的硅原子面向羟基。图 5(c)向后投射的羟基悬挂键结构，断裂的硅氧距离达到 3.26 Å，此结构与文献[23]中的结构不同之处在于三配位硅原子的悬挂键背向羟基。自旋电荷主要局域在三配位的硅原子上，部分在周围的 3 个氧原子上，氢原子上的 Bader 电荷为 0.32 |e|，体系的磁矩为 1 μB 。向前投射的羟基悬挂键结构不稳定，经过弛豫可以得到图 5(b)的过渡结构。该结

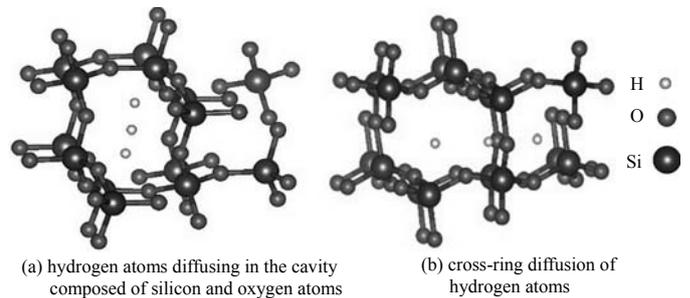


Fig.3 Diffusion diagram: two diffusion paths of hydrogen in α -quartz
图 3 氢原子在 α -quartz 中 2 种扩散路径示意图

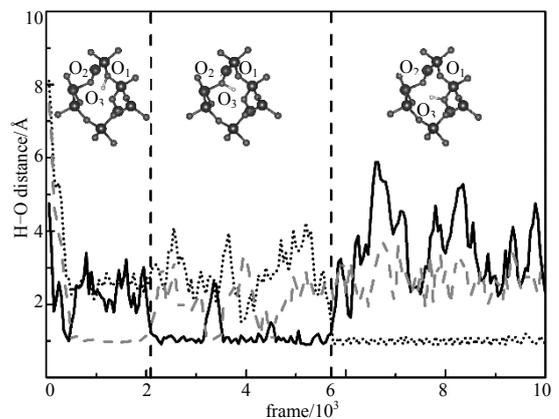


Fig.4 H diffusion in α -quartz at 1500 K. Length of H-O bond vs. frame

图 4 1 500 K 时氢原子在 α -quartz 中的扩散。H-O 距离和帧数之间的关系

构经过弛豫可以得到稳定的向后投射的羟基悬挂键结构。

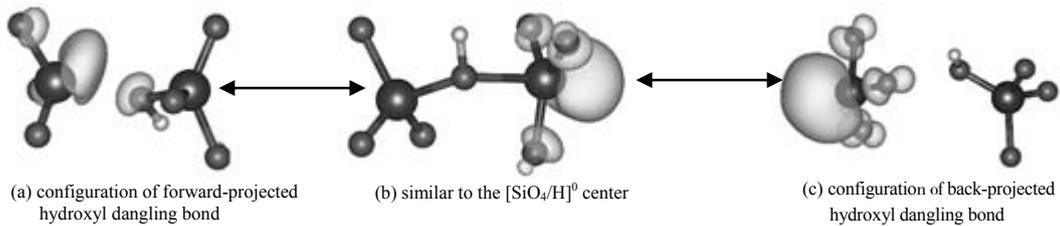


Fig.5 Atomic configurations and spin density of the defects in the simulation
图 5 扩散过程中出现的缺陷的原子结构和自旋电荷密度图

α -quartz 和扩散过程中出现的缺陷结构的态密度如图 6 所示。测得无缺陷 α -quartz 和含氢的 α -quartz 的带隙分别为 5.27 eV^[24] 和 5.39 eV。研究态密度表明, 氢原子的加入, 引入了缺陷能级(图 6(b))。含氢结构有 1 个自旋向上的占据态, 位于距价带顶 0.88 eV 处, 距离价带顶 4.36 eV 处有一个自旋向下的非占据态, 这主要来自氢原子上电子的贡献, 磁矩为 1 μ B。图 6(c)和图 6(d)分别对应于图 5(c)和图 5(b)的态密度, 对应的原子构型和自旋电荷密度显示在插图中。向后投射的羟基悬挂键结构的态密度显示在上自旋通道, 距离价带顶 1.21 eV 处有一个占据态, 在下自旋通道, 距价带顶 2.88 eV 处有一个非占据态, 缺陷态主要来自 Si 和 O 上的电子。图 5(b)结构的态密度显示占据态和非占据态分别位于距价带顶 2.86 eV 和 3.49 eV 处。计算表明 1 500 K 时扩散过程中出现的含缺陷的 α -quartz 的带隙(图 6(c)的带隙为 4.96 eV, 图 6(d)的带隙为 3.81 eV)均低于无缺陷 α -quartz 的带隙。

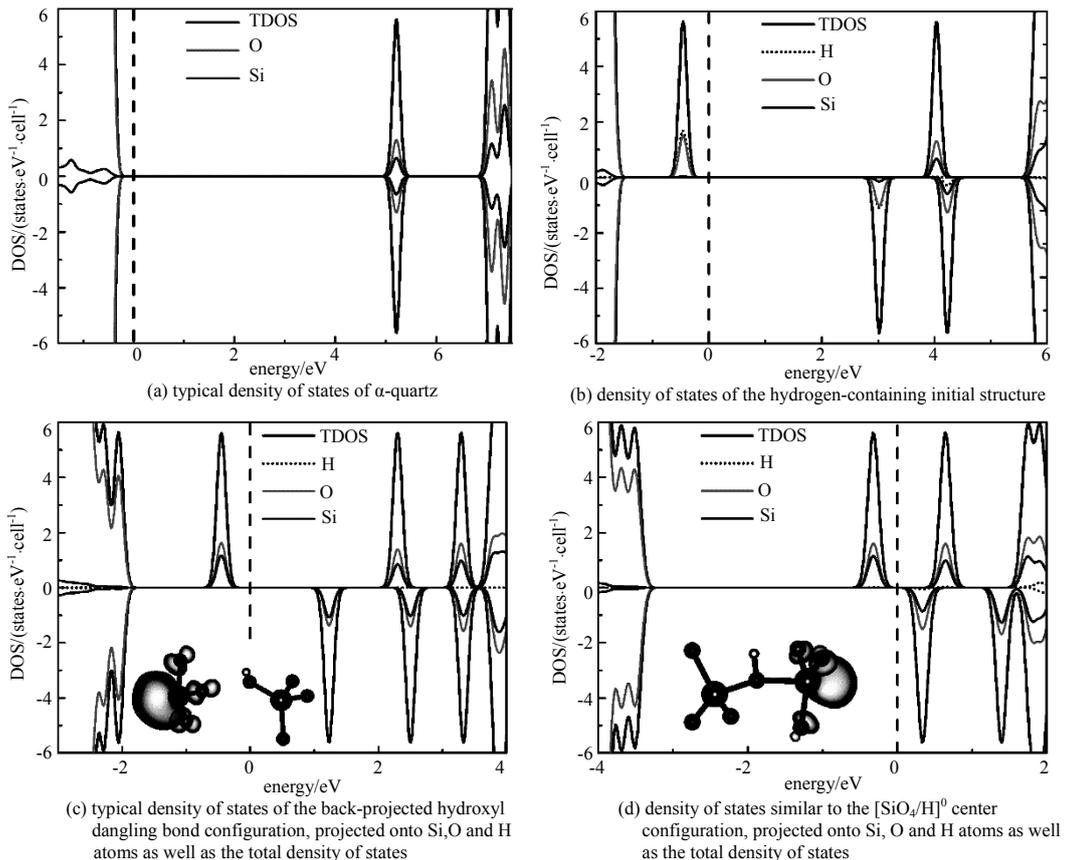


Fig.6 Density of states of α -quartz and defects in the diffusion
图 6 石英结构和扩散过程中各缺陷结构的态密度

3 结论

氢原子在 α -quartz 中扩散的从头算分子动力学研究显示: a) 通过计算得出氢在晶体中扩散的活化能和扩散前项因子分别为 0.078 eV 和 7.72×10^{-4} cm²/s, 与实验值相符合。b) 除了常规的扩散路径, 发现 1 500 K 时氢原子出现了新的扩散方式。扩散过程中发现了羟基悬挂键结构和类似于[SiO₄/H]⁰ 中心的结构, 并且缺陷之间在扩散过程中会发生相互转化。可能的原因是氢原子具有热力学不稳定的性质, 并且氢原子能与应变的 Si-O 反应。需

要特别指出的是有关于 1500 K 时氢原子的扩散现象，目前并没有研究报道过此现象。前人报道过氢在无定型二氧化硅中的扩散，发现氢在无定型二氧化硅中有跨环跳跃和邻氧跳跃 2 种扩散方式^[25]。但是该研究的方法是 LAMMPS，而本文用的是从头算分子动力学，可能由于初始结构和研究方法不同，导致研究结果出现差异。

参考文献：

- [1] CONLEY J F,LENAHAN P M. A physically based predictive model of Si/SiO₂ interface trap generation resulting from the presence of holes in the SiO₂[J]. Applied Physics Letters, 1997,71(21):3126–3128.
- [2] HU Chenming,TAM Simon C,HSU Fu-Chieh,et al. Hot-electron-induced MOSFET degradation-model,monitor,and improvement[J]. IEEE Journal of Solid-State Circuits, 1985,20(1):295–305.
- [3] STAHLBUSH R,CARTIER E,BUCHANAN D. Anomalous positive charge formation by atomic hydrogen exposure[J]. Microelectronic Engineering, 1995,28(1–4):15–18.
- [4] PACCHIONI G,SKUJA L,GRISCOM D L. Defects in SiO₂ and related dielectrics:science and technology[M]. Berlin:Springer Science & Business Media, 2012.
- [5] YUE Y,WANG J,ZHANG Y,et al. Interactions of atomic hydrogen with amorphous SiO₂[J]. Physica B:Condensed Matter, 2018(533):5–11.
- [6] YUE Y,SONG Y,ZUO X. First-principles investigations of proton generation in α -quartz[J]. Chinese Physics B, 2018,27(3): 037102.
- [7] YUE Y,LI P,SONG Y,et al. Dissociation characteristics of proton release in α -SiO₂ by first-principles theory[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2018(486):1–8.
- [8] YUE Y,SONG Y,ZUO X. First principles study of oxygen vacancy defects in amorphous SiO₂[J]. AIP Advances, 2017,7(1):015309.
- [9] BONGIORNO A,COLOMBO L. Migration of atomic and molecular hydrogen in SiO₂:a molecular dynamics study[J]. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 1997,101(9):1229–1231.
- [10] TUTTLE B. Energetics and diffusion of hydrogen in SiO₂[J]. Physical Review B, 2000,61(7):4417.
- [11] KRESSE G,JOUBERT D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method[J]. Physical Review B, 1999,59(3):1758–1775.
- [12] PERDEW J P,BURKE K,ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Physical Review Letters, 1996,77(18):3865.
- [13] KRESSE G,FURTHMÜLLER J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set[J]. Computational Materials Science, 1996,6(1):15–50.
- [14] MONKHORST H J,PACK J D. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. Physical Review B, 1976,13(12):5188–5192.
- [15] PRESS W H,TEUKOLSKY S A,VETTERLING W T,et al. Numerical recipes in fortran 77:the art of scientific computing[M]. New York:Cambridge University Press, 1992.
- [16] SHEIKHOLESLAM S A,LUO W,GRECU C,et al. Hydrogen diffusion in amorphous ZrO₂[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2016(440):7–11.
- [17] BAUER T,LUNKENHEIMER P,LOIDL A. Cooperativity and the freezing of molecular motion at the glass transition[J]. Physical Review Letters, 2013,111(22):225702.
- [18] SHKROB I,TRIFUNAC A. Time-resolved EPR of spin-polarized mobile H atoms in amorphous silica:the involvement of small polarons[J]. Physical Review B, 1996,54(21):15073.
- [19] CARTIER E,BUCHANAN,Stathis D,et al. Atomic hydrogen-induced degradation of thin SiO₂ gate oxides[J]. Journal of Non-crystalline Solids, 1995(187):244–247.
- [20] VERDI L,MIOTELLO A. Hydrogen dimerization process:a probe for investigation of the α -SiO₂ structure[J]. Physical Review B, 1993,47(21):14187.
- [21] GRISCOM D L. Diffusion of radiolytic molecular hydrogen as a mechanism for the post-irradiation buildup of interface states in SiO₂-on-Si structures[J]. Journal of Applied Physics 1985,58(7):2524–2533.
- [22] EL-SAYED A M,WIMMER Y,GOES W,et al. Theoretical models of hydrogen-induced defects in amorphous silicon dioxide[J]. Physical Review B, 2015,92(1):014107.
- [23] El-Sayed A M,WATKINS M B,GRASSER T,et al. Hydrogen-induced rupture of strained Si horizontal line O bonds in amorphous silicon dioxide[J]. Physical Review Letters, 2015,114(11):115503.
- [24] WANG W,LU P,HAN L,et al. Structural and electronic properties of peroxy linkage defect and its interconversion in fused silica[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2016(434):96–101.
- [25] SHEIKHOLESLAM S A,MANZANO H,GRECU C,et al. Reduced hydrogen diffusion in strained amorphous SiO₂:understanding aging in MOSFET devices[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2016,4(34):8104–8110.