2020 年 8 月 Journal of Terahertz Science and Electronic Information Technology

文章编号: 2095-4980(2020)04-0738-06

质子在 a-SiO₂ 中的扩散机制

张福杰,左 旭*

(南开大学 电子信息与光学工程学院, 天津 300350)

摘 要:半导体电子器件中质子的扩散会导致器件性能下降。然而,迄今为止关于质子在氧化物中的扩散机制目前尚未完全清楚。本文从原子层面研究了质子在 a-SiO2 中的扩散行为。采用从头计算分子动力学模拟方法,计算得到了质子在 a-SiO2 中的扩散系数和活化能。同时,观察到了质子扩散路径。研究发现,质子主要是通过与 a-SiO2 中的氧原子形成和解离化合键的形式进行扩散。本文提出了质子在 a-SiO2 中扩散的 2 种方式:跳跃扩散和旋转扩散,并分别计算了这 2 种扩散方式所需要的势垒。

关键词:质子; a-SiO₂;从头计算分子动力学;扩散 **中图分类号:** TN405 **文献标志码:** A **doi:** 10.11805/TKYDA2018245

Proton diffusion mechanism in a-SiO₂

ZHANG Fujie, ZUO Xu^{*}

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

Abstract: The diffusion of proton in semiconductor electronic devices can cause performance degrading. Nevertheless, it is seldom known to date about the mechanism of this process in oxide. In this work, proton diffusion is studied in a-SiO₂ using Ab Initio Molecular Dynamics(AIMD) from the atomic scale. The diffusivity, activation energy in a-SiO₂ are calculated, and the diffusion paths are discovered. In a-SiO₂, the proton is found to be diffusing via forming and dissociating bonds with oxygen atoms. Two diffusion means of proton in a-SiO₂ are proposed, hopping diffusion and rotation diffusion. Meanwhile, the energy barriers for these two diffusion methods are calculated respectively.

Keywords: proton; a-SiO₂; Ab Initio Molecular Dynamics; diffusion

辐射导致的 Si/SiO₂ 界面陷阱会严重影响微电子器件的可靠性^[1]。在界面陷阱形成机制的研究中,研究人员 发现质子是其中的关键。以质子形式存在的氢,会与界面处的 Si-H 基团发生去钝化反应,重新激活缺陷,进而 增强微电子器件的退化^[2-3]。与此同时,质子在金属氧化物半导体器件中迁移,还会引起界面充电及介电击穿现 象,这些都会导致器件性能的下降。迄今为止关于质子在半导体器件中的迁移机制尚未完全清楚。质子在半导 体氧化物中的迁移仍然值得研究。

LI 和 ROBERTSON 通过计算研究了带电氢原子在晶体二氧化硅中的行为^[4]。当氢原子带负电(H⁻)时,间隙 氢原子会粘到硅原子上,形成一个五配位硅原子。当氢原子是中性时(H⁰),氢原子仍在间隙处,并不与其他原 子成键。当氢原子带正电(H⁺)时,氢原子会粘到桥氧原子上,形成一个三配位氧原子。在 a-SiO₂中, PASQUARELLO 等得到了类似结论^[5]。在 a-SiO₂中,中性 H 原子不会稳定存在,只有 H⁺和 H⁻稳定存在。而对 于一般器件,费米能级在 Si 能带范围内,只有质子(H⁺)才稳定存在^[6]。

MCLEAN 等首先研究了质子的扩散机制,提出了质子在近邻氧原子之间跳跃的模型,测出来的活化能为 0.85 eV^[7]。2001 年,DEVINE 等通过实验研究了质子在电场作用下的输运过程^[8]。研究的温度有限,数据清楚

收稿日期: 2018-10-18; 修回日期: 2019-04-01

作者简介:张福杰(1991-),男,在读硕士研究生,主要研究方向为质子在 a-SiO2 中的扩散。email:zhangfujie_de@126.com

*通信作者: 左 旭 email: xzuo@nankai.edu.cn

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);国家重点基础 研究计划(973 计划)(2011CB606405)

地表明了实际测得的活化能明显低于质子在近邻氧原子之间跳跃的活化能,跳跃长度也远远超出了最近邻氧的距离,这说明质子在氧原子间的跳跃还存在其他模式。2006 年,GODET^[7]等基于第一性原理分子动力学对 a-SiO₂中质子的扩散进行了研究,并且提出了质子在 a-SiO₂中包含 2 种运动模式:一种是振动模式,质子粘在桥接氧原子上,围绕着氧桥在 1.1 Å 附近振动。这种模式的质子运动轨迹主要围绕在中心 Si-Si 的垂直平分面附近;另一种则是跨环跳跃模式,即质子在非相邻 2 个氧原子之间跳跃的模式。此外,RASHKEEV^[9-11]等还发现,质子沿界面输运所要克服的势垒约为 0.3 eV,而质子跨越过界面要比沿界面传输克服更大的势垒,达到 1.0 eV 左右。这样,质子就被限制在界面上,成为界面正电荷积累的一部分。质子之间由于静电排斥作用也不会发生团聚,进一步增加了质子在界面处与 Si-H 键发生钝化反应的几率。

本文使用分子动力学的方法研究了质子在 a-SiO₂ 中扩散的机制,计算得到了质子的扩散系数、活化能以及 扩散路径。同时,使用爬坡弹性带方法(Nudged Elastic Band, NEB)^[12]计算了质子 2 种扩散方式的势垒。

1 计算方法

使用基于密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)的从头算量子力学程序包(Vienna Ab initio Simulation Package, VASP)^[13]进行分子动力学模拟。计算中采用广义梯度近似(Generalized-Gradient Approximation, GGA)下的 PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof)^[14]形式的交换关联泛函。价电子与原子实部分采用投影缀加平面波的方法进行描述,平面波的截断能取 520 eV。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。模拟过程在 7 个不同温度(400 K,500 K,600 K,700 K,1 000 K,1 200 K,1 500 K)下分别进行,模拟时长 10 ps, 步长 1 fs。H,O 和 Si 均使用保守赝势,在布里渊区使用 1×1×1 k 点采样。使用正则系综进行模拟,正则系综是由粒子数 N、体积 V、温度 T 都相同的热力学体系组成的系综。相比于等温等压系综,正则系综很大程度上降低了由于晶胞体积变化导致质子在扩散过程中产生的不必要的波动^[15]。

1.1 准备 a-SiO₂

无缺陷 a-SiO₂的结构来自前人发表论文的补充材料^[16]。曾对无定形二氧化硅中氧空位缺陷进行过研究,选出了其中 4 个结构作为研究对象。认为中性氧空位捕获空穴后可以形成具有不同结构的带电中心,这些中心可以在捕获电子后恢复中性,同时发生结构驰豫,相关成果已经发表^[17]。这些结构模型在相同条件下产生,产生过程可以在前人论文中找到^[16]。每一个无缺陷 a-SiO₂的单元由 216 个原子组成,单胞尺寸约为 16.50×16.5×12.4 Å³。选取其中一个模型,然后将一个质子放在 a-SiO₂单元的间隙位置,优化后质子粘到近邻的一个氧原子上。无缺陷 a-SiO₂体系添加质子前后的局部结构特征如表 1 所示。

Table1 The local structural characteristics of a-SiO $_2$ system before and after adding proton			
	bond length/Å		angle/(°)
	Si-O	H-O	Si-O-Si
SiO ₂	1.63	null	166.63
H^+-SiO_2	1.80	1.001	147.52

表 1 a-SiO₂体系添加质子前后局部结构特征

1.2 均方位移计算

文中使用均方位移(Mean Square Displacement, MSD)计算质子的扩散速度:

$$MSD = s \triangleleft r(t+t_0) - r(t)|^2 >$$
⁽¹⁾

式中:r表示质子的移动距离;t为时间;t₀为截取轨迹的时长。

由于开始的一段时间内,体系尚未稳定,因此去掉了前 2 ps 的质子扩散的轨迹数据,只使用 2 ps 到 9 ps 时 长内的轨迹信息。MSD 是通过不断改变质子的初始点计算得到的。轨迹从 2 ps 开始,每步进 10 fs 取一段时长 跨度为 0.1 ps 的轨迹,最后将得到的 700 段轨迹进行平均。此时 *MSD* 公式可变为:

$$MSD = \frac{1}{700} \sum_{\{t=2,2,01,\dots,9\}} |r(t+t_0) - r(t)|^2$$
⁽²⁾

为了验证选取数据的合理性,计算了质子扩散速度的自相关函数(Velocity Autocorrelation Function, VACF)。当质子在扩散过程中达到平衡后,质子前后 2 个时刻的速度 v(t)和 $v(t+\Delta t)$ 之间的相关性越来越小,质子会逐渐失去对以往运动速度的记忆,变得越来越不相关,直到完全失去对以前速度的记忆,变得完全无关,如图 1 所示。因此,认为这里取步长为 10 fs, t_0 =0.1 ps 是合理的。

根据不同温度下的 MSD,使用爱因斯坦方程计算得到了每个温度下质子的扩散系数 D(T):

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

式中: T 表示温度; N 为放入晶胞中质子的数目, 文中 N=1, 表示只有一个质子。根据阿伦尼斯公式:

$$D(T) = D_0 e^{-E_a \frac{1}{kT}}$$
(4)

可以得到质子扩散的活化能。这里 D₀为指前因子,是一个 常数。k 为玻尔兹曼常数, E_a为活化能。

2 结果与讨论

图 2 给出了质子在 a-SiO₂ 中 10 ps 内扩散的轨迹,其 中黑色粗实线即为质子的扩散轨迹。可以从图 1 中看出, 在 500 K 和 1 200 K 下的质子扩散速度的自相关函数,实 线表示温度为 500 K 的质子的 VACF,点线表示 1 200 K 的 VACF。VACF 在起始时刻是一个迅速衰减函数,但是,随 着时间的推移,VACF 会很快衰减为零,并越过零值成为 负相关,然后在零点附近反复振动多次,最后衰减为零。 VACF 成为负值,说明此刻质子扩散向反方向运动,引起 了速度的负相关。反复振动多次才衰减为零,表明质子与 氧原子发生多次碰撞和能量的转移。从图 1 中可以看出, 质子在 2 ps 后,VACF 值小于 0.05,表明质子此时已基本 达到平衡态。同时,相比于 1 200 K 的模拟温度,质子在 500 K 下会更快达到平衡态。





时,质子扩散速度的自相关函数



- Fig.2 Proton diffusion over span of 10 ps at a-SiO₂. Si, O and H atoms corresponding to grey, black and white balls, respectively
- 图 2 质子在 a-SiO₂中 10 ps 内的扩散轨迹。Si,O 和 H 原 子分别对应于灰色、黑色和白色球

2.1 a-SiO₂的结构变化

从表 1 中可以发现,当质子粘到氧原子上后,a-SiO₂局部结构发生了明显变化。与质子相连的氧原子两侧 的 Si-O 键长度达到 1.80 Å,比添加质子之前增加了 10.4%。Si-O-Si 键角也发生了很大变化,Si-O-Si 键角由 原来的 166.63° 变为 147.52°,降低了 11.5%。



(b) ln D vs 1/kT for proton diffusion. The dash lines represent the two linear fits, with their corresponding activation energies.
图 3 (a) 不同温度下 a-SiO₂中质子的 MSD 时间依赖性; (b) 质子扩散的 ln D 与 1/kT。 短划线代表 2 个线性拟合,以及它们相应的活化能

2.2 质子扩散系数和活化能

图 3(a)描述了质子分别在不同温度下扩散的 MSD,随着温度的升高,质子的 MSD 逐渐增加。图 3(b)给出 了质子的扩散系数和活化能,因为质子扩散满足阿伦尼斯定理,将扩散区域分为 2 个不同的部分:高温区域和 低温区域。低温区域质子以振动为主,计算得到活化能 *E*_a=0.082 eV,指前因子 *D*₀=3.46×10⁻⁴ cm²/s。在高温区 域质子的跳跃的频率增加,因此扩散系数也随之增加;计算得到质子扩散的活化能 $E_a=0.256 \text{ eV}$,指前因子 $D_0=1.9\times10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。这与前人研究的结果高度符合^[18]。文献[18]中研究了质子在施加应力的 a-SiO₂ 中扩散,给出 了质子扩散的活化能,温度较高时活化能为 0.33 eV,温度较低时活化能为 0.05 eV;但是文献中并没有给出质 子扩散的指前因子 D_0 。通过对比实验数据^[19-20],计算得到的指前因子符合实验结果。

2.3 扩散路径

使用 NEB 方法研究了质子扩散路径并计算了其扩散所需要的势垒。从中发现了质子扩散的 2 种不同路径。 第 1 种路径是跳跃扩散,质子从一个氧原子跳跃到另一个氧原子上,过程中质子会以 O-H-O 的结构存在。由 于这个过程伴随着 H-O 键的形成和解离,需要一个较高的扩散势垒,图 4 描述了这个演变过程。同时,还发现 当 2 个氧原子距离接近 2.3 Å 时,才会发生质子的跳跃扩散,这与前人的研究成果是高度符合的^[7]。如图 5 所 示,实线是 O₁和质子的距离,点线表示 O₂和质子的距离,短划线表示氧原子 O₁和 O₂之间的距离。认为当质 子与氧原子之间的距离为 1 Å 时,质子粘到了氧原子上^[21]。起初,质子在 O₁上,O₁-H⁺距离为 1 Å,当 2 个氧 原子的距离接近 2.3 Å 时,质子发生跳跃扩散,由 O₁跳跃到 O₂, O₂-H⁺距离为 1 Å。



Fig.4 Evolution of proton hopping diffusion 图 4 质子跳跃扩散的演变过程

图 6 展示了跳跃过程质子上的价电子数目的变化。氢原子的价电子数为 1.0 |e|, 质子的价电子数为 0 |e|。跳 跃发生前, 质子粘到了氧原子上。根据 Bader 电荷分析,此时的质子与所在的氧原子共享电子,质子的价电子 数为 0.26 |e|。跳跃发生时,质子即分享所在氧原子上的电子,同时也分享了目标氧原子上的电子。跳跃完成 后,质子只与目标氧原子分享电子,价电子数目降为 0.26 |e|。因此质子上的价电子数目开始处于平衡状态,然 后随着跳跃的发生,质子上电子数随之增加,达到峰值 0.46 |e|后逐渐下降,直到再次处于平衡状态。图 7 给出 了质子跳跃扩散过程中初、末态能量,以及扩散所需要的势垒,约为 0.16 eV。



 u_{1} u_{2} u_{3} u_{4} u_{6} u_{8} u_{1} u_{1

Upper panel:evolution of the O₁-H⁺ (solid line),O₂-H⁺(dotted line), 图 6 质子在跳跃过程价电子变化

and O₁–O₂(dashed line) distances vs. time 图 5 质子在 O₁和 O₂两个氧原子之间跳跃。上图:O₁–H⁺(实线), O₂–H⁺(点线)和 O₁–O₂(短划线)之间的距离与时间的变化





3 结论

在本文中,计算了质子处于不同温度区域的扩散系数和活化能,同时也观察到了质子的扩散路径。发现了 质子扩散的 2 种方式:跳跃扩散、旋转扩散。由于旋转扩散的势垒要远比跳跃扩散低得多,因此,可以得出结 论:质子在 a-SiO₂ 中发生旋转扩散的可能性更大。当 2 个氧原子距离接近 2.3 Å 时,质子会发生跳跃扩散,跳 跃扩散过程中 H-O 键必须解离,然后质子与另一个氧原子形成一个新的 H-O 键。

参考文献:

- FLEETWOOD D M. Effects of hydrogen transport and reactions on microelectronics radiation response and reliability[J]. Microelectronics Reliability, 2002,42(4-5):523-541.
- [2] RASHKEEV S N, FLEETWOOD D M, SCHRIMPF R D, et al. Effects of hydrogen motion on interface trap formation and annealing[J]. IEEE Transactions on Nuclear Science, 2004,51(6):3158-3165.
- [3] CHEN X J,BARNABY H J,VERMEIRE B,et al. Mechanisms of enhanced radiation-induced degradation due to excess molecular hydrogen in bipolar oxides[J]. IEEE Transactions on Nuclear Science, 2007,54(6):1913-1919.
- [4] XIONG K,ROBERTSON J,CLARK S J. Behavior of hydrogen in wide band gap oxides[J]. Journal of Applied Physics, 2007, 102(8):083710-1-083710-13.
- [5] GODET J,PASQUARELLO A. Ab initio study of charged states of H in amorphous SiO₂[J]. Microelectronic Engineering, 2005(80):288-291.
- [6] BUNSON P, VENTRA Di M, PANTELIDES S, et al. Ab initio calculations of H^{*} energetics in SiO₂:implications for transport[J]. IEEE Transactions on Nuclear Science, 1999,46(6):1568-1573.
- [7] GODET J, PASQUARELLO A. Proton diffusion mechanism in amorphous SiO₂[J]. Physical Review Letters, 2006,97(15):155901.
- [8] DEVINE R A B,HERRERA G V. Electric-field-induced transport of protons in amorphousSiO₂[J]. Physical Review B, 2001,63 (23):233406-1-233406-4.
- [9] RASHKEEV S N,FLEETWOOD D M,SCHRIMPF R D,et al. Dual behavior of H⁺ at Si-SiO₂ interfaces:mobility versus trapping[J]. Applied Physics Letters, 2002,81(10):1839-1841.
- [10] BATYREV I G,HUGHART D,DURAND R,et al. Effects of hydrogen on the radiation response of bipolar transistors:experiment and modeling[J]. IEEE Transactions on Nuclear Science, 2008,55(6):3039-3045.
- [11] RASHKEEV S,FLEETWOOD D,SCHRIMPF R,et al. Proton-induced defect generation at the Si-SiO₂ interface[J]. IEEE Transactions on Nuclear Science, 2001,48(6):2086-2092.
- [12] SHEPPARD D,TERRELL R,HENKELMAN G. Optimization methods for finding minimum energy paths[J]. The Journal of Chemical Physics, 2008,128(13):134106-1-134106-10.
- [13] KRESSE G,FURTHMULLER J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. Physical Review B Condens Matter, 1996,54(16):11169-11186.
- [14] PERDEW J P,BURKE K,ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Physical Review Letters, 1996,77(18):3865-3868.
- [15] 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] YUE Y, SONG Y, ZUO X. First principles study of oxygen vacancy defects in amorphous SiO₂[J]. AIP Advances, 2017,7(1):015309.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] TUTTLE B. Energetics and diffusion of hydrogen in SiO₂[J]. Physical Review B, 2000,61(7):4417-4420.
- [21] YUE Y, WANG J, ZHANG Y, et al. Interactions of atomic hydrogen with amorphous SiO₂[J]. Physica B:Condensed Matter, 2018(533):5-11.

(上接第 717 页)

- [5] 张博,郭戈,王丽媛,等. 基于信号灯状态的燃油最优车速规划与控制[J]. 自动化学报, 2018,44(3):461-471. (ZHANG Bo,GUO Ge,WANG Liyuan, et al. Vehicle speed planning and control for fuel consumption optimization with traffic light state[J]. Acta Automatica Sinica, 2018,44(3):461-471.)
- [6] KAMAL M A S,MUKAI M,MURATA J. Ecological vehicle control on roads with up-down slopes[J]. IEEE Transactions on Intelligent Transportation Systems, 2011,12(3):783-794.
- YANG X Y,LI D,ZHENG P J. Effects of eco-driving on driving performance[J]. Applied Mechanics and Materials, 2012, (178-181):2859-2862.
- [8] NGUYEN V,KIM O T T,DANG T N,et al. An efficient and reliable green light optimal speed advisory system for autonomous cars[C]// The 18th Asia-Pacific Network Operations and Management Symposium. Kanazawa,Japan:IEEE, 2016:1-4.
- [9] ZHENG X Z,ZHANG L G,KHOLODOV Y. Model predictive control of eco-driving for transit using V2I communication[C]// Proceedings of the 34th Chinese Control Conference. Hangzhou, China:IEEE, 2015:2511-2516.
- [10] GUAN T Y,FREY C W. Predictive fuel efficiency optimization using traffic light timings and fuel consumption model[C]// Proceedings of the 16th International IEEE Conference on Intelligent Transportation Systems. Hague,Netherlands:IEEE, 2013:1553-1558.
- KAMAL M A S,MUKAI M,MURATA J,et al. Ecological driving based on preceding vehicle prediction using MPC[J]. IFAC Proceedings Volumes, 2011,44(1):3843-3848.
- [12] KARAGIANNIS G,ALTINTAS O,HEIJENK G. Vehicular networking: a survey and tutorial on requirements, architectures, challenges, standards and solutions[J]. IEEE Communications Surveys & Tutorials, 2011,13(4):584-616.
- [13] MAHMOD M,AREM BV,PUEBOOBPAPHAN R,et al. Reducing local traffic emissions at urban intersection using its countermeasures[J]. IET Intelligent Transportation System, 2013,7(1):78-86.