

# 外电场下含有缔合缺陷的 $\text{ZnO}/\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 界面电学性能研究\*

李亚莎<sup>†</sup> 刘世冲 刘清东 夏宇 胡豁然 李光竹

(三峡大学电气与新能源学院, 宜昌 443002)

## 摘 要

电力设备的安全运行很大程度上取决于避雷器的过电压保护水平,  $\text{ZnO}$  压敏电阻因其具有优异的非线性伏安特性而广泛应用于电力系统避雷器的核心元件。为了从微观结构上了解  $\text{ZnO}$  压敏电阻的电学性能, 本文采用基于密度泛函理论的第一性原理对含有锌填隙  $\text{Zn}_i$  与氧空位  $\text{V}_o$  缺陷的  $\text{ZnO}/\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  界面进行分析计算, 并研究其在不同外电场下的相关电学性质。计算结果表明, 弛豫后氧空位  $\text{V}_o$  缺陷发生迁移。在外电场的作用下, 填隙  $\text{Zn}$  离子向界面处偏移, 界面能在电场强度超过  $0.1\text{V}/\text{\AA}$  后快速升高, 界面之间的相互作用力变大, 层间距减小, 体系导电性迅速增强。采用差分电荷密度、功函数以及 Bader 电荷分析方法, 计算出了界面处的势垒高度, 证实了内建电场是  $\text{ZnO}$  压敏电阻具有非线性伏安特性的重要原因。采用态密度分析的方法, 分析了原子轨道能级、陷阱能级以及能隙等微观参数对  $\text{ZnO}$  压敏电阻宏观导电性能的影响。该工作通过调控外电场的强度对含有缔合缺陷的  $\text{ZnO}/\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  界面不同电气参数进行分析, 为理解和调控  $\text{ZnO}$  压敏电阻的电学特性提供了新的思路。

**关键词:**  $\text{ZnO}$  压敏电阻, 缺陷, 微观特性, 内建电场

**PACS:** 68.35.bg, 61.72.J-, 68.35.DV, 73.20. At

**基金:** 国家自然科学基金 (批准号: 51577105) 资助的课题

<sup>†</sup> 通讯作者. E-mail: [liyasha@ctgu.edu.cn](mailto:liyasha@ctgu.edu.cn)

## 1 引言

近年来, 随着电气工程和电子学的快速发展, 对供电可靠性的要求也越来越高, 据研究表明, 电力系统中大多数事故是由雷电引起的过电压所造成的<sup>[1-3]</sup>, 因此过电压及其防护成为当今电力系统重点研究解决的问题之一。 $\text{ZnO}$  压敏电阻作为避雷器的核心元件, 其具有优异的非线性伏安特性和浪涌吸收能力, 在线路工作电压时呈现高阻态, 不影响线路的正常运行, 而在承受过电压时能迅速降为低阻态导通, 可以有效限制过电压, 吸收过电压带来的高能量, 对电力系统的安全运行起到至关重要的保护作用。而随着特高压电网的建设, 传统的避雷器已经不

能很好地满足当下特高压电网对过电压防护的要求,极大地影响了电力系统安全、稳定、可靠运行,避雷器的性能亟待提高<sup>[4]</sup>。

ZnO 压敏电阻内部的微观结构和晶界性质决定了其相关宏观电气特性<sup>[5]</sup>。目前对 ZnO 压敏电阻导电机理的研究主要集中于宏观试验,通过在压敏电阻中掺杂诸如 Bi、Mn、Cr、Zr、Sb、Si 等不同元素的金属氧化物的方法,使 ZnO 压敏电阻内部形成错位、取代、填隙等结构缺陷,从而达到改善 ZnO 压敏电阻某些特性或者使其具有新特性、新功能的目的<sup>[6-11]</sup>。但因为实验原料、成分配方和工艺条件与宏观电气性能参数之间具有非常复杂的关联关系,精确的结果必然是基于大量的实验时间和资源的浪费上,这样机械化的研究方式势必会导致研究效率低下且缺乏合理的理论解释<sup>[12]</sup>。由于晶界层的结构决定着 ZnO 压敏电阻的特性<sup>[13]</sup>,因此从 ZnO 压敏电阻微观分子结构的角度出发,运用第一性原理对 ZnO 压敏电阻内晶界层进行研究,从更深层次对 ZnO 压敏电阻的电学机理进行探讨不免是一个新的研究方法。

本文建立了含有缔合缺陷的 ZnO/ $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面模型,从体系的结构、能量、差分电荷密度、功函数、Bader 电荷分析以及态密度等角度,对界面的导电性、内建电场、非线性伏安特性等相关电学性能进行了详细分析,对相关实验结果做出理论解释,为制造出性能更加优异、可靠性更强的 ZnO 避雷器提供坚实的理论基础。

## 2 模型的建构及计算方法

### 2.1 构建含有缔合缺陷的 ZnO(002)/ $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(210) 界面模型

据 W. Onreabroy 等<sup>[14]</sup>的研究发现,当 ZnO 压敏电阻中以  $\beta$  相和  $\delta$  相 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为主要成分时,其非线性伏安特性更为优异。通过 TEM 发现 ZnO(002)与  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(210)存在实际的晶界面。徐彭寿等<sup>[15]</sup>指出任何实际应用的晶体均存在缺陷,且在 ZnO 晶体中以 O 空位和 Zn 填隙两种缺陷较为常见。因此本文以含有

Zn 填隙与 O 空位缔合缺陷的 ZnO (002) /  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (210) 界面作为研究对象，对含有该缔合缺陷界面的电学特性进行研究。

如图 1 所示，紫色球代表 Bi 原子，红色球代表 O 原子，灰色球代表 Zn 原子。为了得到含有缔合缺陷的 ZnO/ $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面，首先通过计算确定了 6 层 ZnO(002) 与 6 层  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (210) 层片来构建不含有缺陷的晶界面，接着对界面进行 ZnO 缔合缺陷处理并进行结构优化<sup>[14,17-20]</sup>。详细的模型建立步骤如下：对 ZnO 与  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶胞分别进行结构优化，并对优化后的晶胞结构进行切割处理，得到 ZnO (002) 与  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (210)。由文献<sup>[16]</sup>可知，以 Zn 为终端的 ZnO 表面能小，形成的界面较 O 为终端的稳定性好，因此模型采取以 Zn 原子为终端的 ZnO 表面与实际更为相符。在此基础上构建含有缔合缺陷的晶界层结构。对结构的层数按如下公式进行测试计算。

$$\sigma = \frac{E_{Slab} - NE_{Bulk}}{2A} \quad (1)$$

$$N = \frac{n_{Slab}}{n_{Bulk}} \quad (2)$$

其中， $\sigma$ 代表表面能， $E_{Slab}$ 是层片的能量， $E_{Bulk}$ 表示单胞的能量， $N$ 可用 (2) 式求得， $n_{Slab}$ 与 $n_{Bulk}$ 分别表示层片的原子个数与单胞的原子个数。

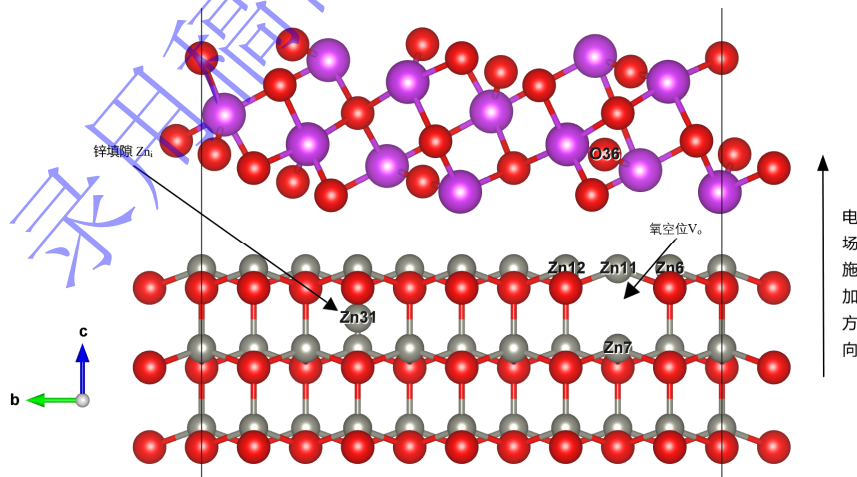


图 1 含有缔合缺陷的 ZnO(002)/ $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(210)界面初始模型

Fig. 1. Initial model of ZnO(002)/ $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(210) interface with aggregation defects.

经计算，ZnO 层片与  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层片的表面能在原子层数为 6 层时收敛于 0.809 J/m<sup>2</sup> 和 1.161 J/m<sup>2</sup>，因此分别选取 6 层来构建该界面模型能够满足模拟计算的要

求。界面之间的间距也需要通过计算确定,界面层间距收敛测试数据如图 2 所示,结果表明,界面间距约为 2.06 Å 时存在最小的界面能量,因此选择 2.06 Å 的界面间距是合理的。在构建界面模型中,晶格匹配同样是不容忽视的因素之一,一般来说,晶格失配度应在 5%以下,如果界面结构的晶格失配度过高,则界面结构会由于应力过大而不能稳定存在,本文所构建的界面结构的晶格失配度如表 1 所示,表 1 中 U 和 V 分别代表晶胞的长与宽,由表 1 可知,最大晶格失配度为 3.16%,符合界面构造规律。

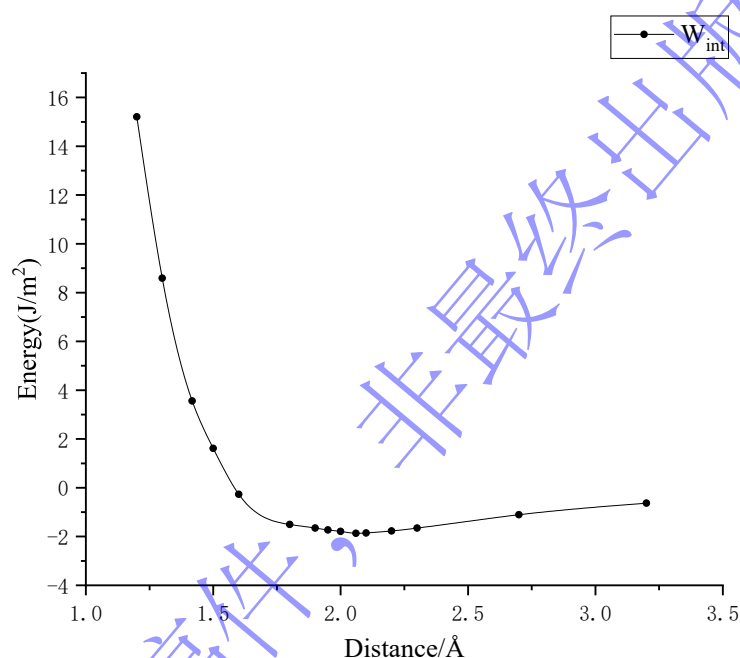


图 2 界面层间距收敛测试数据

Fig. 2. The convergence of interfacial layer spacing test data.

表 1 界面结构晶格失配度

Table 1. Interfacial structure lattice mismatch.

|                                      | U/Å    | V/Å    |
|--------------------------------------|--------|--------|
| ZnO(002)                             | 5.628  | 16.246 |
| Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (210) | 5.630  | 17.307 |
| 晶格失配度                                | 0.018% | 3.160% |

为了模拟含有缔合缺陷的 ZnO/ $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面,在尽可能靠近界面处添加一个锌离子并去除一个氧原子。为了避免 z 方向相邻两层片的相互作用,在结构的两侧共选取了 20 Å 的真空层来消除影响。该界面结构能相对精确的描述实际 ZnO 压敏电阻的内部微观情况。

## 2.2 计算方法

本文采用基于密度泛函理论 (DFT) 的 VASP(Vienna ab initio simulation package) 软件包对晶体结构进行优化和电子结构计算。在广义梯度近似(GGA)的框架下利用 PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof)泛函来描述电子交换和相关势, 离子实和价电子之间的相互作用通过投影缀加平面波(Projector-augmented wave, PAW)方法进行描述。用于电子波函数平面波扩展的能量截断值设置为 450 eV, 布里渊区取样采用 Monkhorst Pack 方法产生的  $4 \times 1 \times 1$   $k$  点网格用以几何优化, 力和能量的收敛判据分别为  $1 \times 10^{-5}$  eV/atom 和 0.02 eV/Å。

## 3 结果与讨论

### 3.1 外电场对界面结构和能量的影响

运用 GGA 方法对具有缔合缺陷的 ZnO/ $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面进行优化, 得到具有最低能量的优化结构如图 3 所示。在界面结构的 ZnO 侧, Zn31 为填隙锌离子, Zn24 与 Zn29 是处于界面处且临近 Zn31 的锌原子, 与 Zn6、Zn7、Zn11、Zn12 共同连接的氧原子缺失而形成氧空位。含有缺陷的 ZnO/ $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面经优化后, Zn<sub>i</sub> 周围的锌原子与氧原子稍微向内弯曲, 这是因为 Zn<sub>i</sub> 与周围的锌原子有很强的共价键, 同时 Zn<sub>i</sub> 的正电势场会使处于其周围的氧原子在电磁作用的影响下向 Zn<sub>i</sub> 处偏移。处于  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 侧的 O36 发生界面迁移, 导致 V<sub>o</sub> 发生了反方向的界面转移, 在  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 侧的 Bi1、Bi9、Bi12 处形成新的 V<sub>o</sub>, 这是因为在 ZnO 中锌填隙缺陷形成焓要低于氧空位缺陷形成焓, 且氧化锌中锌原子的原子半径低于氧原子<sup>[15]</sup>, 所以在 ZnO 表面更容易形成锌填隙缺陷, 同时受到表面悬挂键的影响, 这使得界面和界面附近原子在满足收敛条件下, 处于  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 侧的 O36 受静电力的影响而发生跃迁, 在  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 侧形成新的 V<sub>o</sub>。由于 V<sub>o</sub> 而形成的正电势场和力学势场, 使得处于 V<sub>o</sub> 周围的 Bi1 与 Bi9、Bi12 会受到电磁作用和结构力场的影响而向 V<sub>o</sub> 处偏移。



为了研究含有缔合缺陷的  $\text{ZnO}/\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  界面在不同电场强度下结构以及能量的变化情况, 本文沿着  $z$  轴正方向以  $0.05\text{V}/\text{\AA}$  为步长, 对界面结构施加  $0\text{-}0.25\text{V}/\text{\AA}$  的电场强度, 并分别对其进行结构优化, 分析界面结构的几何构型变化。结果表明, 在  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  侧新形成  $\text{V}_\text{o}$ 。附近的原子会随着电场的加强而更加偏向于  $\text{V}_\text{o}$  中心, 外加电场会使  $\text{V}_\text{o}$  处电磁作用的影响更加明显,  $\text{ZnO}$  侧的填隙锌离子会在电场的作用下逐渐向界面方向移动。下文差分电荷密度图以及 Bader 电荷分析中可以看出, 填隙锌离子在向界面移动的过程中会捕获电子, 陷阱不断填充, 致使  $\text{ZnO}$  压敏电阻的肖特基势垒发生畸变, 这也是导致  $\text{ZnO}$  压敏阀片老化的原因之一<sup>[21,22]</sup>。值得注意的是, 外加电场在  $0\text{-}0.1\text{V}/\text{\AA}$  范围内, 界面结构并未发生明显的变化, 而在  $0.1\text{-}0.25\text{ V}/\text{\AA}$  的电场作用下, 结构变化明显, 平均层间距减小, 界面的导电性增强。

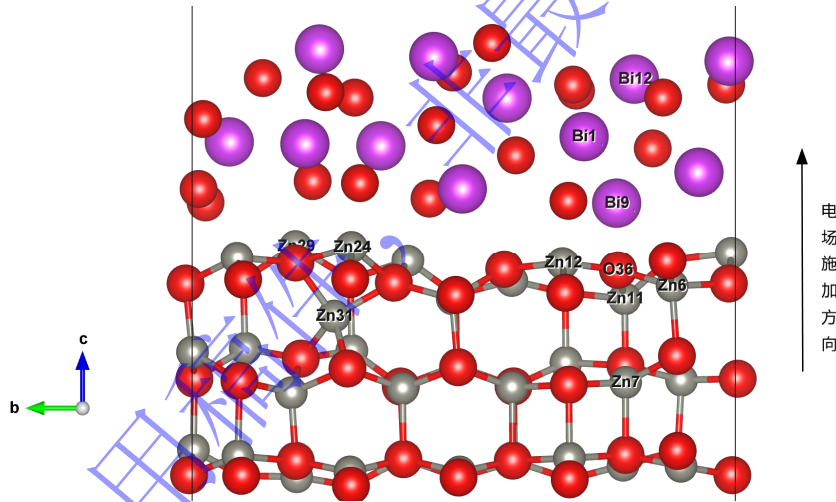


图 3 含有缔合缺陷的  $\text{ZnO}(002)/\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3(210)$  界面优化模型

Fig. 3. Optimization model of  $\text{ZnO}(002)/\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3(210)$  interface with aggregation defects.

界面之间结合的强弱对材料的宏观性能有重要的影响<sup>[22]</sup>。界面能是衡量界面之间相互作用力的重要参数, 反映了自由表面结合形成界面过程中能量的释放, 界面能越小则在结合成界面的过程中释放的能量越大, 不同界面之间的相互作用力也就越大, 界面之间结合的更加紧密。可用下面公式来计算界面能:

$$W_{\text{int}} = \frac{E_{\text{ZnO}/\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3}^{\text{interface}} - E_{\text{ZnO}}^{\text{Slab}} - E_{\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3}^{\text{Slab}}}{2A} \quad (3)$$

式中 $E_{\text{ZnO}/\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3}^{\text{interface}}$ 是界面总能量, $E_{\text{ZnO}}^{\text{Slab}}$ 与 $E_{\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3}^{\text{Slab}}$ 分别是 ZnO 与  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  块体能量, $A$ 是界面的面积。

图 4 是不同电场下界面能的变化曲线, 外电场强度在  $0\text{-}0.1\text{ V/\AA}$  时, ZnO/ $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  界面能变化幅度较小, 表明在该阶段界面的结合能力基本不变。当场强超过  $0.1\text{ V/\AA}$  后, 体系的界面能显著降低, 尤其在施加  $0.15\text{ V/\AA}$  的电场时, 界面能以更快的速度下降, 界面的结合力大幅度升高。

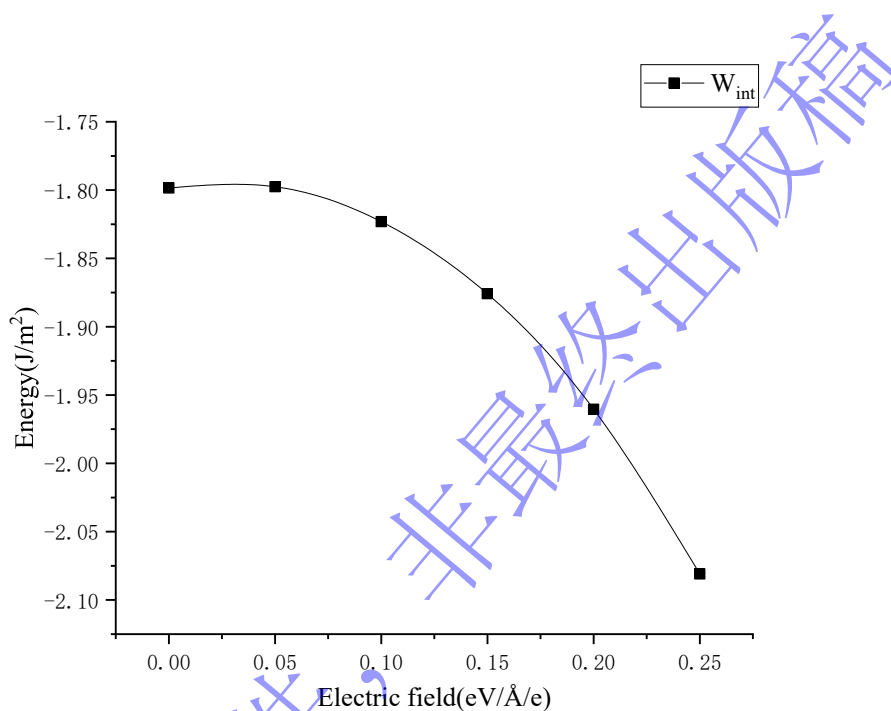


图 4 ZnO/ $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  界面能

Fig. 4. Interface energy of ZnO/ $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$

晶界主要依靠分子中导带上的自由电子与价带中的空穴运动进行导电, HOMO 能级上对应的能量越高表明电子更容易跃迁, 因此, 可以用 HOMO 能级上对应能量的高低来反映材料的导电性能, ZnO/ $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  体系 HOMO 与 LUMO 能级能量随电场变化如图 5 所示。

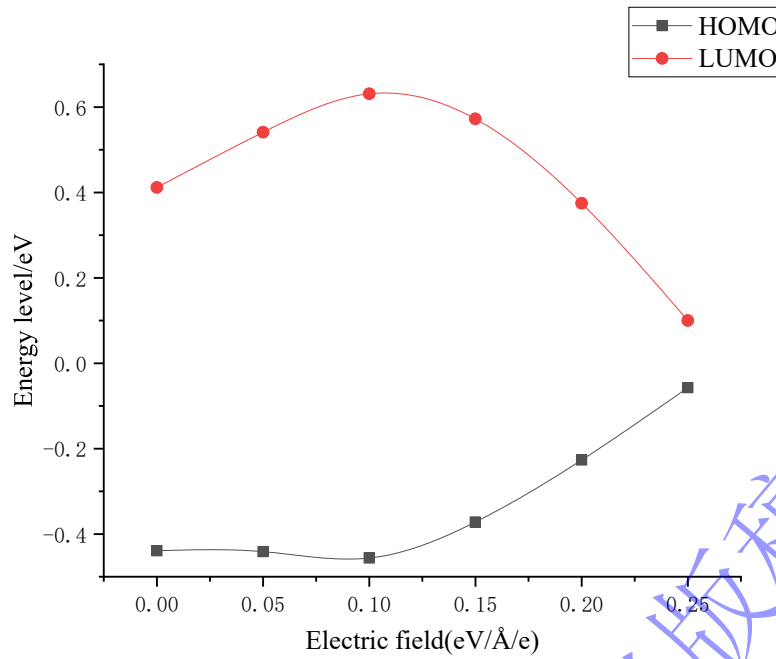


图 5 ZnO/ $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系 HOMO 与 LUMO 能量

Fig. 5. HOMO and LUMO energy of ZnO/ $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

由图 5 可知，当电场强度在 0-0.1V/Å 之间，HOMO 能级上的电子能量略有降低，LUMO 能级能量持续升高，LUMO 与 HOMO 之间的宽度增加，表明界面的导电性稍有减弱，电子更难发生跃迁，结合上述对 ZnO/ $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系在该电场范围内界面能的分析，从宏观上来看，ZnO/ $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系在此电场强度区间处于预击穿区，ZnO 压敏电阻能够稳定的在这一区域工作，伏安特性曲线接近线性化。当电场强度超过 0.1V/Å 后，HOMO 能级的电子能量增加，LUMO 随着电场强度的增加而减小，LUMO 与 HOMO 之间的禁带宽度迅速减小，尤其是当电场强度超过 0.15V/Å 以后，HOMO 能级的电子能量和禁带宽度变化的速度更快，使得 HOMO 能级上的电子更容易跃迁至导带上，由价电子变成自由电子，且界面间的相互作用显著增加，层间距缩小，材料的导电性能迅速增加。在宏观上称此阶段为击穿区，这里所提及的击穿并不是一般介质的破坏击穿，而是指当 ZnO 压敏电阻所承受的电压超过某一个数值以后，ZnO 压敏电阻的阻值急剧下降的现象<sup>[22,23]</sup>。在这一区域中的伏安特性曲线呈非线性特征，且随着外加电场的不断增大，HOMO 能级上的电子能量也随之增大，价电子获得



的能量不断增强，使电子的迁移变得愈发容易。综合图 4 和图 5 的数据可以得出，ZnO/ $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系的击穿场强在 0.15 V/Å 附近，一般 ZnO 压敏陶瓷单晶界击穿电压为 2.5-3.6V 之间<sup>[24]</sup>，通过 TEM 观察到非晶区晶界宽度为 1-2nm<sup>[14]</sup>，因此可求得实际单晶界击穿场强在 0.12-0.36V/Å 之间，进一步说明本文所构建的界面模型能够较好地反映实际 ZnO 压敏阀片的内部微观结构。

### 3.2 不同外电场对界面内建电场的影响

#### 3.2.1 差分电荷密度分析

为了定量分析不同外电场对界面内建电场的影响，本文分别对外加电场强度为 0 V/Å、0.1 V/Å 以及 0.25 V/Å 时界面附近的差分电荷密度、电荷转移量以及肖特基势垒高度进行具体研究。图 6(a)-(c)为计算得到的电场强度分别为 0 V/Å、0.1 V/Å 及 0.25 V/Å 时的界面差分电荷密度图。图 6(a)中黄色区域代表电子的聚集，蓝色区域表示电子的损失，可以看出在 ZnO 和  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组成界面后，层片的电子发生重排，集聚于  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层片与界面处，且  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层片中的 O 原子与 Bi 原子周围电子的局域性分布明显，显示出较强的离子键。界面处可以看出 ZnO 层片中的 Zn 原子与  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层片的中 O 原子存在明显的电荷转移，电子由 ZnO 层向  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层发生转移，形成一个由 ZnO 层片指向  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的内建电场。在图 6(b)中，施加 0.1 V/Å 的电场后，与未加电场时的差分电荷密度相比，电子之间的交互由  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层更多的聚集到界面处，且电子的运动更为活跃。通过后文对 Bader 电荷分析不难看出，ZnO 层向  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层转移的电子数达到最大值，内建电场强度增强，ZnO 层内部向界面处注入电子的速率与界面向  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层转移电子的速率也达到一个平衡，结合前文分析知该电场强度对应开始放电击穿前的状态。随着外电场的持续增大，如图 6(c)所示，在高电场能量的驱动下，电子在界面处的聚集更加明显，ZnO 层的 Zn 原子与  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层的 O 原子成键性增强，靠近界面处的 ZnO 层与  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层之间产生强烈的相互作用，与前文界面能大幅度下降

的分析相符。因此，在该电场强度下更容易形成空间电荷的聚集，并与界面中存在的陷阱相结合，导致内建电场强度降低，对电子的束缚能力减小，电子的跃迁难度下降，导电性能增强，层片更易于击穿。

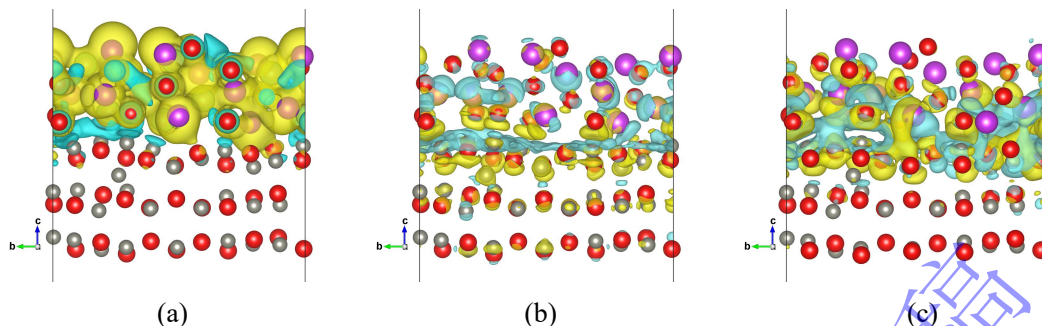


图 6 差分电荷密度 (a) 电场强度为 0 V/Å; (b) 电场强度为 0.1 V/Å; (c) 电场强度为 0.25 V/Å  
Fig. 6. Differential charge density (a) Electric field strength is 0 V/Å; (b) Electric field strength is 0.1 V/Å; (c) Electric field strength is 0.25 V/Å.

### 3. 2. 2 Bader 电荷分析

Bader 电荷分析方法是基于实空间划分的计算原子电荷的方法。该电荷分析方法将电子密度零通量面称为原子间的分界面，将每个被划分出的原子独立空间称为原子盆，满足  $\nabla \rho(\mathbf{r}') \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}') = 0$  的条件。上述公式中  $\mathbf{r}'$  为原子界面上的任意点， $\mathbf{n}$  为界面上的单位法矢量， $\rho$  是电子密度函数<sup>[25]</sup>。这样的空间划分相较于其他方法而言，具有更加严格的物理解释，并且理论意义也更加明确。原子电荷可用以下公式求得。

$$q_A = Z_A - \int_{\Omega_A} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (4)$$

式中  $\Omega_A$  代表 A 原子盆， $Z_A$  代表 A 原子盆核电荷数。

对界面中的原子进行 Bader 电荷分析，正值意味着失去电子，负值意味着得到电子，如表 2 所示，列出了界面中不同原子的电子分别在电场强度为 0、0.1 V/Å 以及 0.25 V/Å 时的转移情况。

表 2 不同电场下 Bader 电荷分析

Table 2. Bader charge analysis with different electric fields.

| Layer                                   | Species | Electric field (eV/Å/e) | Total/e | Charge/e |
|---|---------|-------------------------|---------|----------|
| ZnO                                     | Zn      | 0                       | 339.845 | 32.155   |
|   |         | 0.1                     | 340.959 | 31.041   |
|   |         | 0.25                    | 340.805 | 31.195   |
|   | O       | 0                       | 211.328 | - 31.328 |
|   |         | 0.1                     | 209.399 | - 29.399 |
|   |         | 0.25                    | 210.394 | - 30.394 |
| $\beta$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Bi      | 0                       | 158.342 | 21.658   |
|   |         | 0.1                     | 160.337 | 19.663   |
|   |         | 0.25                    | 159.098 | 20.902   |
|   | O       | 0                       | 136.486 | - 22.486 |
|   |         | 0.1                     | 135.304 | - 21.304 |
|   |         | 0.25                    | 135.703 | - 21.703 |

由表 2 可以看出, 当 ZnO 与  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组成晶界层后, ZnO 层的电子减少, 空穴产生, 而  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层的电子增加, 空穴数量减少。电荷在界面发生了重新排布, 使界面附近产生了电子-空穴对和内建电场。由表 2 可知, 基态 ZnO 层片向  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层片转移 0.827e, 证明在 ZnO 与  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组成的界面之间有一个方向由 ZnO 层片指向  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层片的内建电场。当电场强度为 0.1 V/Å 和 0.25 V/Å 时, ZnO 层片向  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层片转移分别转移 1.642e 和 0.801e。在 0.1 V/Å 的电场强度下, ZnO 层片向  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层片转移电子数最多, 内建电场强度达到最大值, 界面中的电子更难以跃迁, 导电性能降低。继续增加电场强度至 0.25 V/Å 后, 在外电场的驱动作用下, 更多的电子得以注入界面, 形成空间电荷的聚集并与处于空态的陷阱结合, 势必会使 ZnO 层片向  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层片转移电子数降低, 内建电场强度降低, 使电子跃迁更加容易。在该电场强度下, 界面被外部电场击穿发生导通, 导电性增强, 外电场的能量能通过界面迅速释放。这进一步说明内建电场与材料导电性的关系, 是材料呈现非线性伏安特性的重要原因。

### 3.2.3 肖特基势垒分析

为了定量表示内建电场与外电场之间的关系, 可以用 Schottky 势垒高度来进行描述<sup>[26,27]</sup>。对于典型的金属与 n 型半导体接触而言, Schottky 势垒可用以下公式

进行表示:

$$\Phi_{Bn} = W_m - X_s \quad (5)$$

式中 $W_m$ 为金属的功函数， $X_s$ 为半导体的电子亲和能。由于本文中的 ZnO 层厚度远远小于胞体内部空间电荷形成区，所以仅用考虑 ZnO 层与  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层接触形成的空间电荷区，可以认为 ZnO 和  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组成界面产生的电势差全部作用于 ZnO 与  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之间，在 ZnO 与  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的各自表面和晶粒内部之间是不存在电势差的<sup>[28]</sup>。对上述公式进行改写，可知此时 n 型半导体与 p 型半导体的肖特基势垒的公式如下：

$$\Phi_{Bn} = W_m - X_s = E_C - E_F \quad (6)$$

$$\Phi_{Bp} = I_s - W_m = E_F - E_V \quad (7)$$

式（6）和式（7）中， $E_C$ 表示导带底所处能级， $E_F$ 为 Fermi 能级， $E_V$ 代表价带顶所处能级。从前文中的讨论可知，ZnO 与  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组成的界面为 n 型 Schottky 接触，而在外加电场的作用下，自 0.05 V/Å 起变化为 p 型 Schottky 接触，因此根据 n 型及 p 型 Schottky 接触的公式可求出在不同电场强度下界面的 Schottky 势垒高度，如图 7 所示。从图 7 中可以看出，Schottky 势垒高度随电场变化可分为三个阶段，第一个阶段在 0-0.05V/Å 电场范围内，Schottky 势垒高度随电场强度的增大逐渐增大，该阶段由于外电场的影响，原来的平衡态被打破，界面中处于定域态的电子在外电场的驱动下从陷阱内脱陷，于是界面中的陷阱会由占据态变为空态，陷阱能级随之降低，界面中电子数目增多，内建电场逐渐加强，电子需克服的 Schottky 势垒高度变高。在 0.05-0.15V/Å 电场下进入第二阶段，此时陷阱中的电子在外电场的作用下全部脱陷，陷阱能级达到最低点，Schottky 势垒高度在 0.1V/Å 电场强度下达到最大值。随着电场的进一步增大，外电场对电子的驱动超过了内建电场对电子转移的抑制作用，于是在晶界层中形成大量空间电荷，使更多的陷阱被占据，占据态陷阱能级不断上升，同时内建电场也因为电子的入陷而

减小，高强度电场也使镜像力对 Schottky 势垒的影响愈发明显<sup>[29]</sup>，于是 Schottky 势垒高度会较之前以更快的速度下降，最终会随着电场强度的不断升高，使晶界内的陷阱全部填满而导致晶界击穿。计算得到的 Schottky 势垒高度变化趋势与成鹏飞等<sup>[29]</sup>实验得出的 Schottky 势垒高度变化趋势相符的很好。

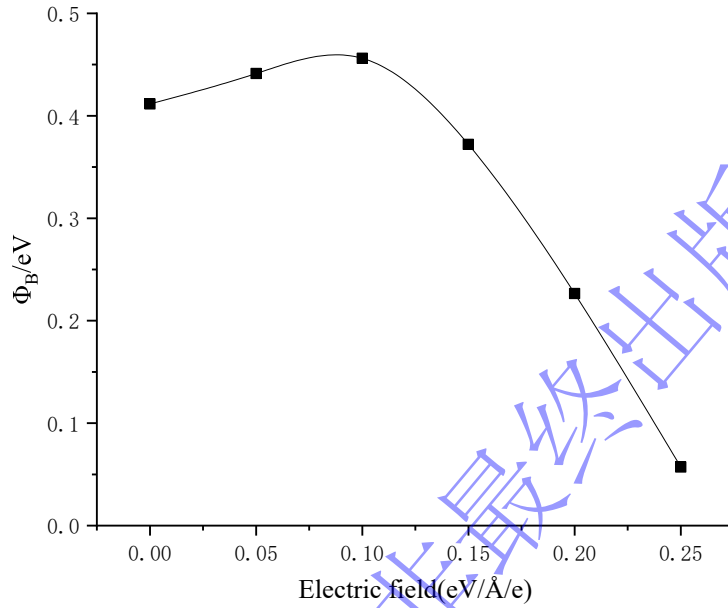


图 7 界面的肖特基势垒高度

Fig. 7. Schottky barrier height of the interface.

内建电场形成的根本原因可概括为 ZnO 与  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 各自的 Fermi 能级不同，而在两者形成界面后，载流子必然会在在界面中扩散来使两侧的 Fermi 能级相等，从而达到一个稳定的状态。由图 8 可知，ZnO 的平均功函数小于  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的平均功函数，驱动电子从 ZnO 层片向  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层片转移，因此在界面处形成具有一定宽度的空间电荷区。在施加强度为 0.25 V/Å 的电场后， $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层片的平均功函数曲线相较于 0 V/Å 时的曲线有所下偏，而 ZnO 层片的平均功函数曲线有一定程度上升。功函数的计算公式：

$$W_s = E_0 - E_F \quad (8)$$

式中  $E_0$  代表真空能级。由式 (8) 可知，ZnO 和  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Fermi 能级分别向禁带中央移动，使得两者的 Fermi 能级之差减小，内建电场强度降低。综合以上对肖

特基势垒和界面功函数的分析,可知界面中内建电场的存在是 ZnO 压敏电阻具有良好非线性特性的关键因素。

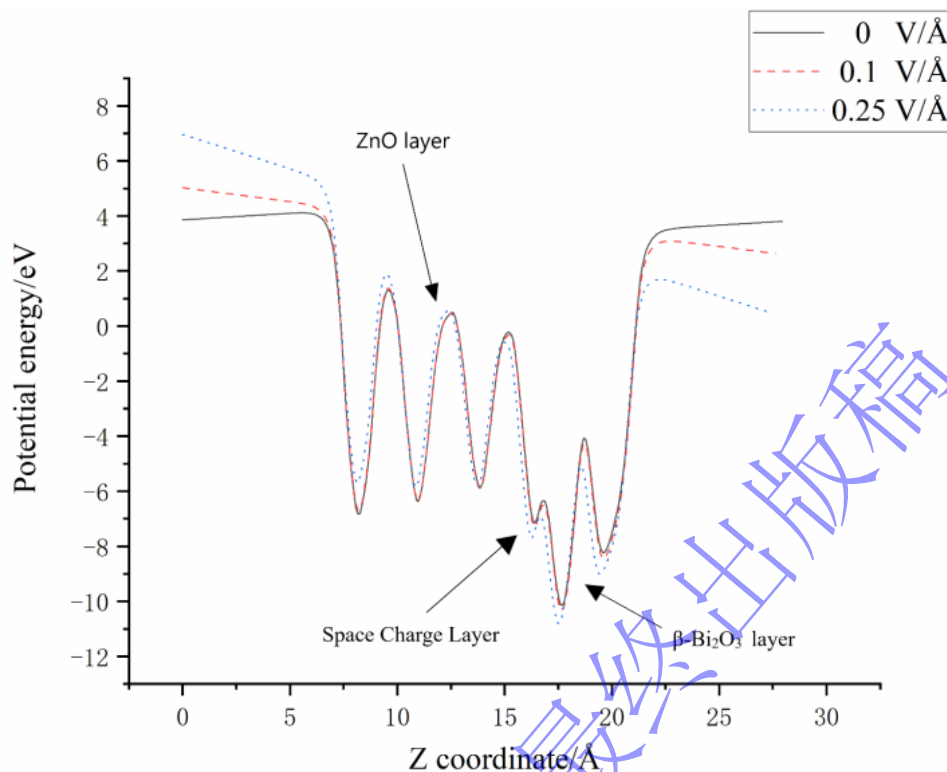


图 8 沿着 z 轴方向的平均功函数

Fig. 8. Average work function along the z axis.

### 3.3 不同外电场下界面的态密度

图 9(a)绘制的是未加外电场 ZnO/ $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面的总态密度和分波态密度,从图中可以看出,价带分布在 $-19.89$  eV $\sim 0$  eV 能级区间,其中第一价带位于 $-19.89$  eV $\sim -16.07$  eV 价带区域,该峰宽度较窄,局域性很强,主要由 O 2s 轨道贡献,属于深能级处的轨道相互作用。第二价带位于 $-11.54$  eV $\sim -8.02$  eV,主要由 Bi 6s 轨道以及 O 2p 轨道贡献,从分波态密度中可以看出 Bi 6s 轨道与 O 2p 轨道存在态密度“共振”,说明该区域存在 s-p 杂化现象,属于成键能级区域。在 $-7.86$  eV $\sim 0$  eV 能量区域内存在两个高密度态分布,其峰值所对应的能量分别为 $-5.68$  eV 和 $-2.16$  eV,该区域主要由 Zn 3d 轨道与 O 2p 轨道贡献,且根据分波态密度图来看, Zn 3d 轨道与 O 2p 轨道同样存在态密度的“共振”现象,有较强的成键性,且存在 p-d 杂化。由于缔合缺陷的引入,与纯 ZnO/ $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面的态密度相对比<sup>[16]</sup>,



存在缺陷界面的态密度曲线在带隙之间出现了陷阱能级，在 Fermi 能级附近出现了由 Zn 4s 轨道和 O 2p 轨道贡献的施主能级，距导带底约 0.33 eV。位于导带区域的能级主要由 O 2p 轨道和 Bi 6p 轨道组成，分布在 0 eV~7 eV 区域内。

图 9(b)是施加 0.1V/Å 电场时的总态密度和分波态密度，界面的总态密度和分波态密度曲线相较于基态而言，价带区域并没有明显的变化。位于带隙中的陷阱能级向远离导带底方向发生偏移，移动后距导带底约 0.39 eV。处于导带区域的 O 2p 轨道与 Bi 6p 轨道向右移动，使得共价键成键增强，能级增大，价带顶与导带底之间的距离增大。该结果表明，在 0.1V/Å 外加电场的作用下会使占据态陷阱变为空态，电子的脱陷造成陷阱能级向深能级方向移动，载流子浓度增大，内建电场强度也因此升高，对电子跃迁抑制作用增强，致使界面的导电性减弱。图 9(c)是在施加 0.25 V/Å 的电场时总态密度和分波态密度，由于 Stark 效应的影响<sup>[30,31]</sup>，原子在外加电场的作用下能级会发生分裂，造成能级的移动，对应轨道的能级变宽。位于价带区域的 O 2p、O 2s、Zn 3d 和 Bi 6s 均有向右偏移，能级升高。位于带隙中的陷阱能级向左移动，穿过 Fermi 能级成为完全占据态的施主能级。导带处的 O 2p 轨道和 Bi 6p 轨道向 Fermi 能级处偏移，使得 O 与 Bi 原子间的共价键成键减弱，带隙宽度降低。上述结果表明，在该外加电场的作用下，界面中的陷阱捕获空间电荷而重新恢复占据态，使自身能级得到提高，界面之间电子交换数量减少，更多的在各自层片中进行电子交换，内部电场强度降低，外层电子的跃迁难度降低。从 TDOS 曲线可以看出，该界面已处于击穿状态，界面的导电性增强。

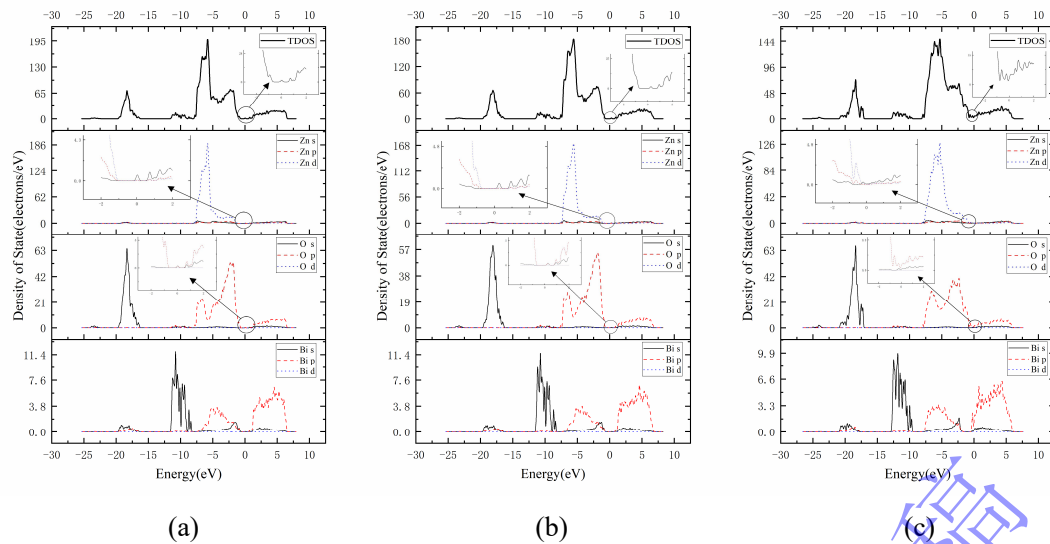


图 9 界面的态密度和分波态密度 (a) 电场强度为 0 V/Å; (b) 电场强度为 0.1 V/Å; (c) 电场强度为 0.25 V/Å

Fig. 9. Interface density of states and partial density of states (a) Electric field strength is 0 V/Å; (b) Electric field strength is 0.1 V/Å; (c) Electric field strength is 0.25 V/Å.

## 4 结 论

本文采用密度泛函理论对不同外加电场下 ZnO/β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面的相关电学特性进行了研究，建立了相对精确的界面模型，并对其结构和能量进行分析，揭示了不同电场强度对界面中内建电场的影响，从态密度的角度分析了外电场对能带带隙的调控机制，分析结果表明：

1) 由于界面中锌填隙 Zn<sub>i</sub> 与氧空位 V<sub>o</sub> 缔合缺陷的存在，会使得周围的原子向缺陷中心偏移，使结构发生变化，并在外电场的作用下，平均层间距有明显的减小，使得界面导电能力提高。

2) 电场强度为 0-0.1 V/Å 时，界面间结合能力基本不变，LUMO 能级对电场敏感，随电场的增大而增大，HOMO 能级略微有减小，导带处的 O 2p 轨道与 Bi 6p 轨道相较于基态而言均向右偏移而价带区域并没有明显的变化，陷阱能级向深能级偏移，占据态陷阱变为空态，带隙增大，导电性减弱。在 0.1-0.25 V/Å 电场作用下，LUMO 能级随电场的增大而减小，HOMO 能级随电场的增大而迅速增大，两相界面之间的相互作用大幅度增强，价带区域与导带区域对应的轨道均有

向低能级偏移, 陷阱能级上升, 空态陷阱与空间电荷结合变为完全占据态, 带隙明显减小, 导电性能增大, 界面的击穿场强约在  $0.15 \text{ V/\AA}$  附近。

3)  $\text{ZnO}$  层片中  $\text{Zn}$  原子出现电子的缺失,  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  层片中  $\text{O}$  原子出现电子的聚集, 形成由  $\text{ZnO}$  层片指向  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  层片的内建电场。在外电场的作用下,  $\text{ZnO}$  层片向  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  层片电子转移在  $0.1 \text{ V/\AA}$  电场时达到顶峰, 转移电荷  $1.642e$ , 在电场强度增加至  $0.25 \text{ V/\AA}$  时, 转移电荷减少到  $0.801e$ , 肖特基势垒高度呈现先增大后减小的趋势。阐述了内建电场与导电性的关系是材料呈现非线性伏安特性的重要原因。

## 参考文献

- [1] Li P, Li J Z, Cui B Y, Dong Q X, Shi W D, Zhao Z G 2016 *High Voltage Eng.* **42** 1068 (in Chinese) [李鹏, 李金忠, 崔博源, 董勤晓, 时卫东, 赵志刚 2016 高电压技术 **42** 1068]
- [2] Han X C, Sun X, Chen H B, Qiu N, Lv D, Wang N H, Zhang J L 2020 *Chin. Soc. Elec. Eng.* **40** 4371 (in Chinese) [韩先才, 孙昕, 陈海波, 邱宁, 吕铎, 王宁华, 王晓宁, 张甲雷 2020 中国电机工程学报 **40** 4371]
- [3] Chen J H, Zhao C, Gu S Q, Xiang N W, Wang Y, Lei M F 2016 *High Voltage Eng.* **42** 3361 (in Chinese) [陈家宏, 赵淳, 谷山强, 向念文, 王宇, 雷梦飞 2016 高电压技术 **42** 3361]
- [4] He J L, Liu J, Hu J, Long W C 2011 *High Voltage Eng.* **37** 634 (in Chinese) [何金良, 刘俊, 胡军, 龙望成 2011 高电压技术 **37** 634]
- [5] Finnis M W 1996 *Phys. Condens. Matter* **8** 5811
- [6] Liu J K, Chen Y J, Cui Y H, Han C, Zhang C, Fan Y H, Liang C X 2016 *Chin Ceram Soc.* **44** 1736 (in Chinese) [刘建科, 陈永佳, 崔永宏, 韩晨, 张诚, 范亚红, 梁楚轩 2016 硅酸盐学报 **44** 1736]

- [7] Wang F G, Lv M S, Pang Z Y, Yang T L, Dai Y, Han S H 2008 *Appl. Surf. Sci.* **254** 6983
- [8] Huang W G, Cai J, Hu J, Zhu J F, Yang F, Bao X 2021 *Chinese J. Catal.* **42** 971
- [9] Meng P F, Hu J, Wu J B, He J L 2017 *Chin. Soc. Elec. Eng.* **37** 7377 (in Chinese)
- [孟鹏飞, 胡军, 邬锦波, 何金良 2017 中国电机工程学报 **37** 7377]
- [10] Huang B Q, Zhou T G, Wu D X, Zhang Z F, Li B K 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 252 (in Chinese) [黄炳铨, 周铁戈, 吴道雄, 张召富, 李百奎 2019 物理学报 **68** 252]
- [11] B. S. Skidan, Maung Maung M'int 2007 *GLASS CERAM+* **64** 31
- [12] Meng P F, Liu Z, Cao W, Du C B, Zhou K, Hu j 2021 *Chin. Soc. Elec. Eng.* **41** 1588 (in Chinese) [孟鹏飞, 刘政, 曹伟, 杜传报, 周凯, 胡军 2021 中国电机工程学报 **41** 1588]
- [13] Zhao X T, Li J Y, Li H, Li S T 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 147 (in Chinese) [赵学童, 李建英, 李欢, 李盛涛 2012 物理学报 **61** 147]
- [14] W.Onreabroy, N.Sirikulrat, A.P. Brown, C. Hammond, S.J. Milne 2006 *Solid State Ion* **177** 411
- [15] Xu P S, Sun Y M, Shi C S, Xu F Q, Pan H B 2001 *Sci. China, Ser. A* **04** 358 (in Chinese) [徐彭寿, 孙玉明, 施朝淑, 徐法强, 潘海斌 2001 中国科学(A 辑) **04** 358]
- [16] Li Y S, Huang T H, Xu C, Liu G C 2019 *J. At. Mol. Phys.* **36** 1003 (in Chinese) [李亚莎, 黄太焕, 谢云龙, 徐程, 刘国成 2019 原子与分子物理学报 **36** 1003]
- [17] Xu P S, Sun Y M, Shi C S, Xu F Q, Pan H B 2002 *J. Infrared MILLI WAVE* **S1** 91 (in Chinese) [徐彭寿, 孙玉明, 施朝淑, 徐法强, 潘海斌 2002 红外与毫米波学报 **S1** 91]
- [18] Cheng P F, Li S T, Li J Y 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 560 (in Chinese) [成鹏飞, 李盛涛, 李建英 2010 物理学报 **59** 560]

- [19] Li P, Chen Z H, Yao P, Zhang F J, Wang J W, Song Y, Zuo X 2019 *Appl. Surf. Sci.* **483** 231
- [20] Ma C M, Liu T Y, Chang Q X, Luo G Y 2016 *CHEM J CHINESE U* **37** 932 (in Chinese) [马昌敏, 刘廷禹, 常秋香, 罗国胤 2016 高等学校化学学报 **37** 932]
- [21] Eda K 1982 *Materials Research Society Symposia Proceedings, Grain Boundaries in Semiconductors* **05** 381
- [22] Zhang N 2018 *M.S. Thesis* (Guizhou: Guizhou University) (in Chinese) [张宁 2018 硕士学位论文 (贵州: 贵州大学)]
- [23] Slavko Bernik, Cheng L H, Matejka Podlogar, Li G R 2018 *Ceramics-Silikáty* **62** 8
- [24] T. K. Gupta, W. G. Carlson 1982 *Appl. Phys.* **53** 7401
- [25] Lu T, Chen F W 2012 *Acta Phys-Chem. Sin.* **28** 1 (in Chinese) [卢天, 陈飞武 2012 物理化学学报 **28** 1]
- [26] Wang Q, Ding L J, Ju Z L 2011 *SCIENTIA SINICA Technologica* **41** 1128 (in Chinese) [王倩, 屠幼萍, 丁立健, 琚泽立 2011 中国科学:技术科学 **41** 1128]
- [27] Cheng C L, He J L, Hu J 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 173508
- [28] Zhang F, Jia L Q, Sun X T, Dai X Q, Huang Q X, Li W 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 307 (in Chinese) [张芳, 贾利群, 孙现亭, 戴宪起, 黄奇祥, 李伟 2020 物理学报 **69** 307]
- [29] Cheng P F, Li S T, Jiao X L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4253 (in Chinese) [成鹏飞, 李盛涛, 焦兴六 2006 物理学报 **55** 4253]
- [30] Kang J, Wu F M, Li J B 2012 *J. Phys. Condens. Matter* **24** 165301
- [31] Francis Opoku, Penny Poomani Govender 2019 *Mater Chem Phys* **224** 107

# Research on electrical properties of ZnO/ $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interfaces featuring aggregation defect within external electric fields\*

Li Ya-sha<sup>†</sup>   Liu Shi-chong   Liu Qing-dong   Xia Yu   Hu Huo-ran   Li Guang-zhu

(College of Electrical and New Energy, Three Gorge University, Yichang 443002, China)

## Abstract

The safe operation of power equipment largely depends on the overvoltage protection level of the arrester. ZnO varistors are widely used as the core components of the arresters in power systems because of the excellent nonlinear volt-ampere characteristics. In order to study the electrical properties of ZnO varistors under different external electric fields from the microstructure, the method of First-Principles based on density functional theory (DFT) is used, and structure of ZnO/ $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interface containing zinc interstitial (Zn<sub>i</sub>) and oxygen vacancy (V<sub>o</sub>) defects has been built. The results show that the V<sub>o</sub> defect migrates after fully relaxation. Zn<sub>i</sub> shift to the interface under the external electric field. The interface energy increases rapidly after the electric field intensity exceeds 0.1V/Å, which means the interaction force between the interfaces becomes larger, the distance between ZnO and  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers decreases, and the conductivity increases rapidly. The differential charge density, work function and Bader charge analysis methods are used to calculate the barrier height at the interface, which proved that the built-in electric field is an important reason for the non-linear volt-ampere characteristics of ZnO varistors. The effects of atomic orbital energy level, trap energy level



and energy gap on the macroscopic conductivity of ZnO varistors are analyzed by using the method of density of states analysis. This work analyzes the different electrical parameters of the ZnO/ $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interface with aggregation defects by adjusting the intensity of the external electric field, and provides a new idea for learning the electrical characteristics of ZnO varistors.

**Keywords:** ZnO varistor, defects, micro characteristics, built-in electric field

**PACS:** 68.35. bg, 61.72.J-, 68.35. DV, 73.20. At

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No.51577105).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: liyasha@ctgu.edu.cn