

# 氧含量对 $\text{BiFeO}_3$ 多晶陶瓷介电特性的影响\*

常方高† 宋桂林 房 坤 王照奎

(河南师范大学物理与信息工程学院, 新乡 453007)

(2007 年 1 月 9 日收到, 2007 年 3 月 18 日收到修改稿)

采用固相反应法制备了不同含氧量的  $\text{BiFeO}_3$  多晶陶瓷样品, 利用 HP4294A 阻抗分析仪测量了样品的介电特性随频率和氧含量的变化, 用正电子湮没寿命谱学的方法研究了样品中因氧含量的变化所引起的结构缺陷. 实验结果表明: 引入氧空位和氧填隙离子缺陷都会使介电常数减小, 而介电损耗则随氧含量的增加而增加, 二者的变化范围均在 10%—35% 之间. 对不同氧含量的  $\text{BiFeO}_3$  样品, 介电常数和介电损耗随测量频率的增加而减小. 氧空位的引入使得局域电子密度变小, 正电子平均寿命  $\tau_m$  增加. 在氧含量  $\delta = 2.99$  时电子密度最大 ( $n_e = 3.90 \times 10^{23} / \text{cm}^3$ ) 继续增加氧含量对正电子寿命与局域电子密度的影响不大.  $\text{BiFeO}_3$  样品的介电常数和介电损耗随氧含量的变化可以在空间电荷限制电导的框架下来理解.

关键词: 氧含量, 正电子寿命, 介电常数, 介电损耗

PACC: 7780, 7720, 7870B

## 1. 引 言

自从 20 世纪 60 年代发现  $\text{BiFeO}_3$  具有铁磁电效应以来, 人们在实验和理论上都进行了大量的研究<sup>[1-12]</sup>.  $\text{BiFeO}_3$  属于  $R3C$  点群, 为扭曲的三角钙钛矿结构, 其晶格常数为  $a = b = c = 0.563 \text{ nm}^{[2]}$ ,  $\text{BiFeO}_3$  具有 8 个结构相变, 在室温下呈反铁磁有序(奈耳温度  $T_N = 653 \text{ K}$ )和铁电有序(居里温度  $T_C = 1083 \text{ K}$ )<sup>[3]</sup>, 具有磁电输出效应和良好的耐疲劳性, 有可能成为一种集铁电和铁磁材料优点于一身, 性能优良的新型记忆材料而备受关注. 到目前为止, 人们对  $\text{BiFeO}_3$  的研究主要集中在铁电性, 铁磁性和磁电输出特性等方面<sup>[4-6]</sup>. 随着脉冲激光沉淀方法的成熟和衬底的改善,  $\text{BiFeO}_3$  薄膜大的漏导问题已经基本解决, 大剩余极化和高度取向的  $\text{BiFeO}_3$  薄膜已经制备出来<sup>[7]</sup>. Palkar 等制备了  $\text{BiFeO}_3$  薄膜并首次观察到饱和的电滞回线( $2P_r = 1.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ), 他们认为氧分压为脉冲激光沉淀方法的关键, 氧分压的偏差会导致 Fe 离子从三价降到二价产生高的电导

而无法得到饱和的电滞回线<sup>[8]</sup>. Neaton 等用第一性原理计算  $\text{BiFeO}_3$  的铁电极化强度可达到 90—100  $\mu\text{C}/\text{cm}^{2[9]}$ . Yun 等用脉冲激光沉淀方法在  $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$  基底上制备了  $\text{BiFeO}_3$  薄膜, 并详细研究了沉积过程中氧分压的影响, 结果表明在氧分压为 6.65 Pa 和 13.3 Pa 的条件下制备的薄膜中存在  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  相, 氧分压降至 0.133 Pa 时得到纯相的  $\text{BiFeO}_3$  薄膜. 铁电测量的结果表明: 纯相的  $\text{BiFeO}_3$  薄膜因大的漏导而未能得到饱和的电滞回线, 当氧分压为 6.65 Pa 的条件下制备的薄膜在外加 125 kV/cm 的电场作用下其  $2P_r = 71.3 \mu\text{C}/\text{cm}^{2[10]}$ . Ederer 和 Spaldin 用密度泛函理论计算  $\text{BiFeO}_3$  中氧空位对其铁电性的影响, 并预言氧空位对  $\text{BiFeO}_3$  铁电性的影响不大<sup>[11]</sup>. 本文主要通过固相反应法制备  $\text{BiFeO}_3$  样品并进行退火处理以改变其氧含量, 应用正电子湮没 (PAT) 技术对  $\text{BiFeO}_3$  陶瓷样品中缺陷结构及其变化规律进行研究, 测量不同氧含量的  $\text{BiFeO}_3$  陶瓷样品的介电常数和介电损耗, 进一步探讨氧空位等晶体缺陷对  $\text{BiFeO}_3$  多晶陶瓷介电特性的影响.

\* 国家自然科学基金(批准号 60571063)教育部留学回国人员科研启动基金(批准号 [2005]55), 河南省教育厅自然科学研究计划(批准号 2006700014)资助的课题.

† E-mail: chfg@henannu.edu.cn

## 2. 实 验

### 2.1. 样品制备

采用高纯原料 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.9%)、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.9%) 按摩尔比 1:1 配比,用已丙醇作媒介通过固相反应法制备,并用稀硝酸清洗杂质从而获得纯相的 BiFeO<sub>3</sub> 陶瓷样品<sup>[13]</sup>.把样品分成 5 组进行以下处理.然后把制备好的样品用细砂磨去表面氧化层并用酒精清洗干净.

1#:抽真空至 10<sup>-4</sup> Pa,750℃ 保温 1 h 在此真空度下随炉冷却至室温;2#:抽真空至 10<sup>-4</sup> Pa,650℃ 保温 1 h 在此真空度下随炉冷却至室温;3#:没有进行任何退火处理的纯相 BiFeO<sub>3</sub> 样品;4#:在通氧的条件下 650℃ 烧结保温 1 h 随炉冷却至室温;5#:在通氧的条件下 750℃ 烧结保温 1 h,随炉冷却至室温.

### 2.2. 实验方法

用日立-5000 偏振塞曼原子吸收光谱仪测定样品的氧含量.分别把 5 组样品配成水溶液,使得溶液中 Bi<sup>3+</sup> 的浓度为 10 mg/L,Fe<sup>3+</sup> 的浓度为 2 mg/L.对金属原子 Bi 和 Fe 进行吸收分析,从而计算出各组样品的氧含量.

正电子湮没测量采用美国 ORTEC-100U 快/快符合寿命谱仪,分辨为 220 ps.所用正电子源是以 MYLAR 膜密封的 Na 源,放射性活度为 0.37 MBq (10 μCi) 样品与源为三明治夹心方式,所有测量均在室温下进行,为保证足够的统计精度,每个谱计数累计达 10<sup>6</sup> 个以上,寿命谱的解析采用国际通用的 Positronfit-Extend 程序,拟合方法为源修正后的两分量自由拟合.

室温下介电常数和介电损耗测量采用 HP4294A 精密阻抗分析仪,频率范围为 40 Hz 到 110 MHz,测量精度为 1%.样品表面涂覆烧银电极,测量样品的电容和介电损耗,进而计算出材料的介电常数.

## 3. 结果与讨论

### 3.1. XRD 物相分析

将制备好的 5 组样品进行物相分析,其衍射分

析谱如图 1 所示,从 1# 2# 4# 5# 可以看出 4 组样品都与 3# 纯相的 BiFeO<sub>3</sub> 晶体的 XRD 谱图一样,说明经过高温退火处理后 5 组样品的晶体结构并未发生明显变化.

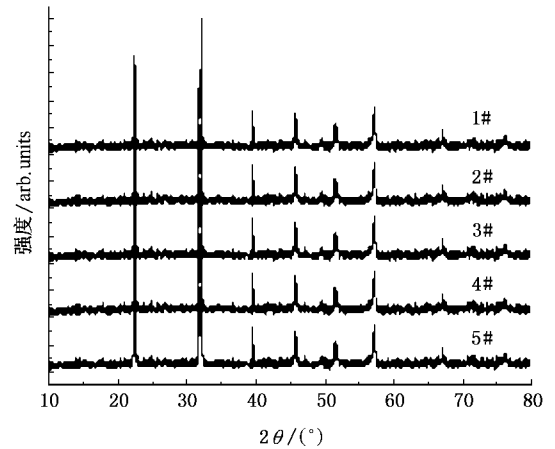


图 1 不同氧含量 BiFeO<sub>3</sub> 陶瓷样品的 XRD 衍射图

### 3.2. 正电子寿命测量结果

正电子在凝聚态物质中的湮没过程比较复杂,不同状态下的正电子给出不同的寿命谱成份,寿命谱成份可看作是由若干个具有不同寿命值的指数曲线以不同的比分组合而成.为清楚和可靠计,我们采用二态俘获模型并用平均寿命来表征样品的正电子湮没特性.二态俘获模型可分为自由本征态和缺陷俘获态,前者主要反映正电子在材料内部完整晶格点阵中的湮没过程,它可给出材料内部电子密度的分布和结构细节.后者发生在缺陷、空位处,由于离子实在空位处消失,电子密度低于平均电子密度,形成等效的静电势<sup>[13]</sup>,固体中任何低于平均离子密度的区域都是可能的离子陷阱使正电子被俘获在其中而后湮没.正电子寿命的大小主要由缺陷、空位的性质决定.从正电子实验角度,两者通常用  $\tau_1, I_1$  和  $\tau_2, I_2$  表示,分别对应于自由态和缺陷俘获态的正电子湮没寿命和强度.正电子平均寿命及电子密度为

$$\tau_m = I_1 \tau_1 + I_2 \tau_2, \quad (1)$$

$$n_e = \frac{1}{\pi r_0^2 C \tau_m}, \quad (2)$$

其中  $C$  是光速, $r_0$  是电子经典半径.平均寿命  $\tau_m$  将从整体上很好地反映正电子在材料内部完整晶格点阵中的本征湮没和在缺陷俘获态中的湮没过程,具有普遍的稳定性和可靠性<sup>[14,15]</sup>.因为正电子寿命

与湮没处的电子密度成反比,正电子在电子密度低的缺陷处湮没时其寿命必然变长.

表 1 给出 5 组 BiFeO<sub>3</sub> 陶瓷样品氧含量、正电子

寿命、相对强度及电子密度,可以看出样品中正电子的短寿命  $\tau_1$  的变化范围在 242—253 ps 之间. 短寿命  $\tau_1$  主要反映正电子在自由态( Bloch 态 )及浅俘获

表 1 BiFeO<sub>3</sub> 陶瓷样品氧含量( $\delta$ )、正电子寿命、相对强度及电子密度

样品	氧含量( $\delta$ )	短寿命/ps	相对强度 $I_1$ /%	长寿命/ps	相对强度 $I_2$ /%	平均寿命/ps	电子密度/ $10^{23} \text{ cm}^{-3}$
1 #	2.66	248	85.63	965	14.37	351	3.80
2 #	2.71	246	86.28	1012	13.72	351	3.80
3 #	2.99	253	88.53	1033	11.47	34.5	3.90
4 #	3.41	246	86.86	986	13.14	343	3.89
5 #	3.49	242	84.89	911	15.11	343	3.89

态的湮没特性,  $\tau_1$  的相对强度  $I_1$  随着 BiFeO<sub>3</sub> 陶瓷样品氧含量( $\delta$ )的增加先增大后减小,这说明正电子在自由态湮没的相对数量随着氧含量的增大先增加而后减小. 在 3 # ( $\delta = 2.99$ ) 样品中相对强度  $I_1$  取最大值. 长寿命  $\tau_2$  的变化范围在 911—1033 ps 之间,它反映的是正电子在缺陷、空位处的湮没特征.  $I_2$  的大小反映了样品中的缺陷浓度,  $I_2$  随着氧含量( $\delta$ )的增加先减小后增大,表明样品中缺陷浓度先由大逐渐减小,在  $\delta = 2.99$  时  $I_2$  达到最小后再逐渐增大.

为了讨论清楚起见,我们把正电子的平均寿命和材料的电子密度随氧含量的变化关系在图 2 3 中分别表示出来. 从图 2 可以看出平均寿命  $\tau_m$  在  $\delta = 2.71$  与 2.99 之间有一个很大的下降,从  $\tau_m = 351$  ps 减少到 343 ps,此后随着氧含量的增加,平均寿命几乎没有什么变化. 而电子密度随氧含量的变化则相反(图 3). BiFeO<sub>3</sub> 陶瓷样品中氧含量越少氧

空位越多,氧空位处的氧离子实消失从而使空位处的电子密度减小,正电子在该处湮没的概率变小,因此正电子的寿命变长. 我们注意到,在  $\delta \geq 2.99$  时,正电子平均寿命略有所增加,电子密度稍有下降,但二者随氧含量的变化幅度很小. 这可能是因为 BiFeO<sub>3</sub> 陶瓷样品在通氧的条件下退火处理后,氧原子在晶体结构中形成少量的填隙离子缺陷,而大部分氧原子分布在晶粒间隙中,样品中能够俘获正电子的空位型缺陷很少,这时,正电子平均寿命和电子密度对氧含量的变化不再敏感.

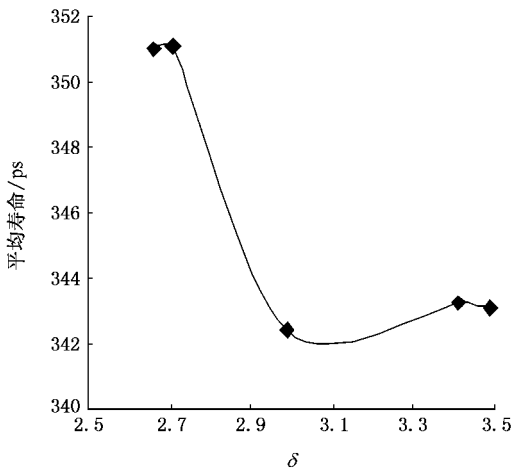


图 2 正电子在 BiFeO<sub>3</sub> 陶瓷中湮没的平均寿命与氧含量( $\delta$ )之间的关系曲线

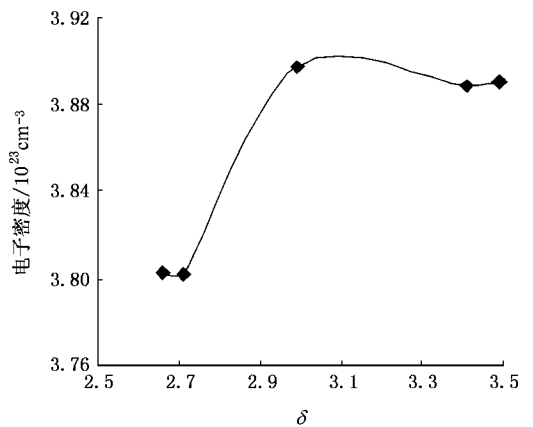


图 3 BiFeO<sub>3</sub> 陶瓷中电子密度与氧含量( $\delta$ )之间关系曲线

### 3.3. 氧缺陷对 BiFeO<sub>3</sub> 陶瓷介电常数和介电损耗的影响

室温下 BiFeO<sub>3</sub> 陶瓷的介电常数和介电损耗随频率的变化关系如图 4 5 所示.

Mahesh 等<sup>[12]</sup>测量了纯相 BiFeO<sub>3</sub> 陶瓷的介电常数随频率的变化关系,发现在 105 kHz 附近介电常数的实部和虚部均存在一个极小值,他们将之归结为 BiFeO<sub>3</sub> 陶瓷在此频率处的一个共振过程. 在图 4

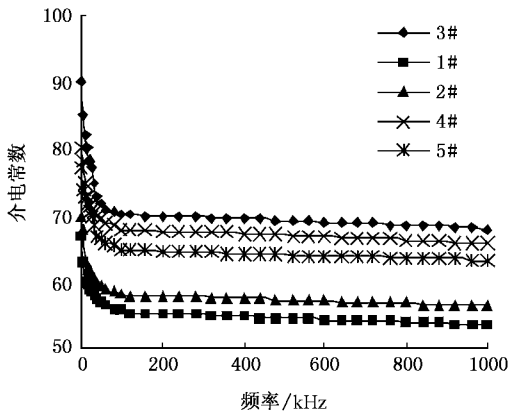


图 4 BiFeO<sub>3</sub> 陶瓷样品介电常数随频率的变化曲线

和图 5 中 3# 样品 BiFeO<sub>2.99</sub> 的介电常数的大小与文献中报道的数值吻合的很好<sup>[13]</sup>，相对较大的介电常数反映出样品具有铁电体的介电特征，这是样品中固有电偶极矩在电场作用下取向极化的结果。对同一样品，介电常数和介电损耗随测量频率的增加而减小，但没有观察到上述文献报道的极小值的存在。介电常数随频率的减小可以定性用德拜弛豫来解释，但是 BiFeO<sub>3</sub> 陶瓷的介电损耗随频率的变化却与大多数材料的介电特性不同，这个结果与文献<sup>[13]</sup>一致，其物理机理目前尚不完全清楚，一种可能是弛豫峰对应的频率很低而我们测量的频率范围处于弛豫峰的高频一侧。

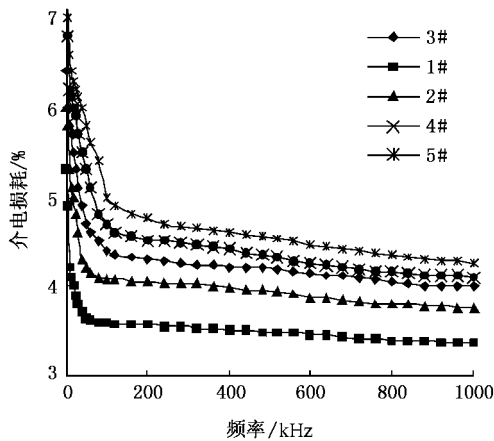


图 5 BiFeO<sub>3</sub> 陶瓷样品介电损耗与频率 (kHz) 之间的变化曲线

BiFeO<sub>3</sub> 陶瓷的介电常数和介电损耗随氧含量的变化关系如图 6 和图 7 所示。可以看出 BiFeO<sub>3</sub> 陶瓷的介电常数随着氧含量的增加先增大后减小，到 3# 样品(氧含量  $\delta = 2.99$ ) 处最大，缺氧样品的介电常数显著减小，最大减小幅度约为 30%。介电损耗

随样品氧含量单调增加，对应于不同氧含量 BiFeO<sub>3</sub> 陶瓷介电损耗的变化范围在 35% 左右。

在相对较低的频率下，BiFeO<sub>3</sub> 陶瓷的介电常数主要由两种极化机理决定：首先是偶极子的取向极化。BiFeO<sub>3</sub> 是扭曲三角钙钛矿结构属于 R3C 点群，是一种位移型铁电体，它的自发极化主要来自铁氧八面体中的三价铁离子沿三角钙钛矿的对角线方向移动，使得正负电荷重心偏离产生相对位移进而形成电偶极矩产生自发极化<sup>[16]</sup>。当有外电场时，这些电偶极矩趋向于沿电场方向排列，这就是铁电体一般具有较大的介电常数的原因。相比之下，外电场引起的电子云位移极化和离子位移极化的贡献很小可以忽略不计。

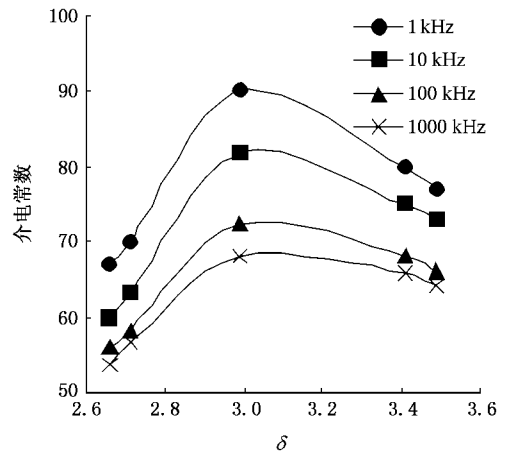


图 6 BiFeO<sub>3</sub> 陶瓷样品介电常数与氧含量( $\delta$ ) 之间的变化关系

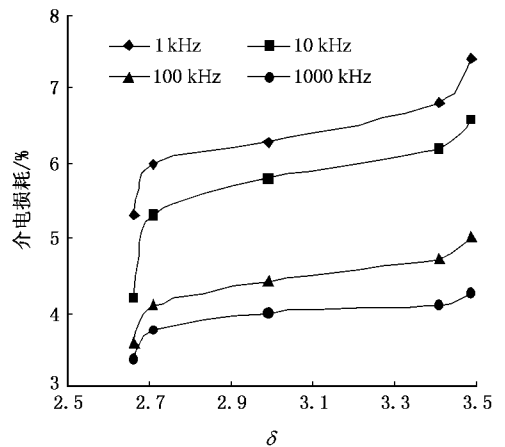


图 7 BiFeO<sub>3</sub> 陶瓷样品介电损耗与氧含量( $\delta$ ) 之间的变化关系

其次，空间电荷的存在也会对介电常数有显著的影响。例如由电极注入到样品中的电子在样品中分布不均匀就会形成空间电荷分布，从而在宏观上

改变介电常数的大小. 空间电荷在外加电场的作用下的转移还会形成空间电荷限制电流<sup>[17]</sup>, 它的大小与介质的介电常数成正比. 一般说来, 空间电荷限制电流叠加在介质的微弱导电电流上并使介电损耗增加. 空间电荷限制电流密度  $j_s$  与对应的电压  $V$  的关系由 Mot-Gurney 公式<sup>[18]</sup>给出, 即

$$j_s = \frac{9\epsilon_0\epsilon_r\mu V^2}{8d^3}, \quad (3)$$

其中  $\epsilon_0$  和  $\epsilon_r$  分别是真空介电常数与介质的相对介电常数,  $\mu$  是电荷的迁移率,  $d$  是样品厚度. 由(3)式所决定的电流密度不符合欧姆定律, 它由介质中的空间电荷完全决定, 故称之为空间电荷限制电流.

从第一性原理密度泛函理论出发, 采用局域自旋密度近似方法(LSDA+U), Ederer 和 Spaldin 计算了氧空位对  $\text{BiFeO}_3$  磁电性能的影响<sup>[11]</sup>. 计算所用单胞包含四个公式单元( $\text{Bi}_4\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ ), 其中一个氧离子被移去从而导致样品中氧含量减少 8.3%, 表观分子式变为  $\text{BiFeO}_\delta$  而  $\delta = 2.75$ . 他们的结果表明电极化强度对氧空位不敏感: 当  $\delta$  从 3 减少到 2.75 时, 自发电极化强度仅有 1%—3.3% 的微小增加. 很明显, 如此微小的变化不能解释缺氧样品介电常数约 30% 的大幅减小(见图 6),  $\text{BiFeO}_\delta$  陶瓷的介电常数随氧含量的变化需要在空间电荷限制电流的基础上理解.

在电介质陶瓷中, 由于晶粒发育受到各种限制, 杂质和缺陷特别多, 晶粒边界还会出现玻璃相, 这些杂质和缺陷附近往往会形成一些陷阱, 被陷阱俘获的电荷不能参加长程迁移导电而形成空间电荷, 这些空间电荷的转移构成空间电荷限制电流并对电极化有贡献. 由于缺氧样品(样品 1# 和 2#)中有许多氧空位存在, 带负电的阳离子的空缺使得氧空位具有等效正电荷从而可以俘获电子. 在较低的电压下(测量介电特性所用电压幅值为 500 mV), 大部分从电极注入的电荷被缺陷俘获不能参与导电, 与电荷长程迁移相联系的电极化较小, 从而导致介电常数的减小. 对没有或氧空位很少的样品(3# 4# 和 5#), 绝大部分电荷都参与导电, 对应的电极化或介电常数因此要大得多.

以上的讨论表明, 缺氧样品中大量氧空位的存在导致空间电荷数量增加, 空间电荷在外电场的作用下迁移形成空间电荷限制电流, 电流密度与电压的关系由(3)式决定. 如果样品中没有氧空位, 空间电荷相对很少, 其导电机理仍有欧姆定律决定. 为

了进一步研究空间电荷限制电流对电极化的贡献, 我们测量了不同电压下 2#、3#、4# 样品中的电流密度. 图 8 给出了 2#、3# 和 4# 样品的电流密度对数与电压对数的关系曲线.

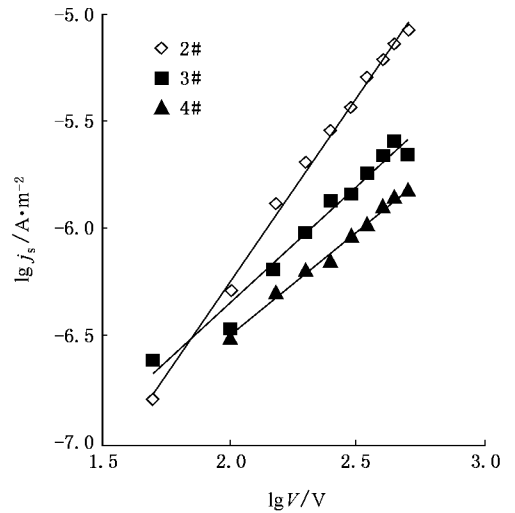


图 8 不同氧含量( $\delta$ )的  $\text{BiFeO}_\delta$  陶瓷样品中电流密度随电压的变化关系

可以看出电流密度的对数  $\lg j_s$  与电压的对数  $\lg V$  近似成线性关系:

$$\lg j_s = a \lg V + b, \quad (4)$$

图 8 中直线是对应数据的最小二乘法拟合, 拟合参数列在表 2 中. 对缺氧的 2# 样品, 拟合直线的斜率是 1.74 而不是(3)式预言的 2, 这可能是由于样品中同时存在着自由电荷与空间束缚电荷, 前者的迁移符合欧姆定律具有斜率 1, 后者的迁移遵从方程(3)对应的斜率为 2, 二者共同作用的结果使得拟合斜率介于 1 和 2 之间. 对 2# 和 3# 样品, 拟合直线的斜率大约等于 1, 这个结果与两个样品中氧空位较少、电荷迁移服从欧姆定律的事实一致. 在(4)式中参数  $b$  对应于电压为 1 伏特时电流密度对数的大小, 从表 2 可以看出,  $b$  的数值随氧含量的增加而增加, 也就是说, 氧空位的引入导致电流密度降低, 从而使介电常数减小, 这正好解释了图 6 给出的结果. 需要指出, 这个结论只适用于电压较低的情况,

表 2  $\text{BiFeO}_\delta$  陶瓷中电流密度与电压数据的拟合参数

样品	氧含量( $\delta$ )	$a$	$b$	$R^2$
2#	2.71	1.74	-9.73	0.997
3#	2.99	1.09	-8.54	0.974
4#	3.41	0.98	-8.47	0.994

当电压足够高时,被缺陷俘获的电荷被激发,氧空位多的样品反而具有更高的电流密度(见图 8)。

对在氧气氛围中处理过的、氧含量高的 4 # 和 5 # 样品,有大量的氧原子以分子的形式存在于晶粒间隙中,有一部分氧原子作为填隙离子存在于晶格中,这些氧原子可以俘获电子从而使空间电荷限制电流减弱,与之相联系的电极化或介电常数变小(图 6)。

BiFeO<sub>3</sub> 陶瓷样品介电损耗随氧含量的变化(图 7)也可以用空间电荷限制电流的概念来理解。由于电流密度随氧含量的增加而增加从而导致介电损耗的增加,这也说明在本工作采用的实验条件下,介电损耗主要由电荷的宏观迁移决定而与电矩的取向极化相联系的贡献相对较小。

## 4. 结 论

通过高温退火处理,我们制备了不同氧含量的 BiFeO<sub>3</sub> 陶瓷样品,用日立-5000 偏振塞曼原子吸收光谱仪测定 BiFeO<sub>3</sub> 样品的氧含量,利用正电子湮没技术研究了氧含量对材料的微观结构的影响,得到正

电子平均湮没寿命并由此估算了样品的电子密度,测量了样品的介电性质随频率和氧含量的变化,得到如下结论:

(1) XRD 谱图分析可知经过高温退火处理后的样品没有引起晶格畸变,说明氧空位和氧填隙缺陷的引入对 BiFeO<sub>3</sub> 的晶体结构没有明显影响。

(2) 氧空位的引入使得局域电子密度变小,正电子平均寿命  $\tau_m$  增加。在氧含量  $\delta = 2.99$  时电子密度最大( $n_e = 3.90 \times 10^{23}/\text{cm}^3$ )继续增加氧含量对正电子寿命与局域电子密度的影响不大。

(3) 引入氧空位和氧填隙缺陷都会使介电常数减小,而介电损耗则随氧含量的增加而增加,这种趋势在低频下似乎更为明显,二者的变化范围均在 10%—30% 之间。对所有不同氧含量的 BiFeO<sub>3</sub> 样品,介电常数和介电损耗随测量频率的增加而减小。

(4) BiFeO<sub>3</sub> 样品的介电常数和介电损耗随氧含量的变化完全可以在空间电荷限制电导的框架下来理解,而不必假设样品中的氧空位使一些氧八面体结构发生畸变进而引起自发极化率减小,这一点与 XRD 分析的结果一致。

- 
- [ 1 ] Fischer P, Polomska M, Sosnowska I, Szymanski M 1980 *J. Phys. C* **13** 1931
- [ 2 ] Fieb M 2002 *Nature* **419** 818
- [ 3 ] Filippetti A, Hill N A 2001 *J. Magn. Magn. Mater.* **236** 176
- [ 4 ] Palkar V R, Kundaliya D C, Malik S K 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 4337
- [ 5 ] Palkar V R, Kumara K G, Malik S K 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 2856
- [ 6 ] Kenji U, Tabata H, Kawai T 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 555
- [ 7 ] Wang J et al 2003 *Science* **299** 1719
- [ 8 ] Palkar V R, John J, Pinto R 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 1628
- [ 9 ] Neaton J B et al 2005 *Phys. Rev. B* **71** 014113
- [ 10 ] Yun K Y, Noda M, Okuyama M 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 3981
- [ 11 ] Claude E et al 2005 *Phys. Rev. B* **71** 224103
- [ 12 ] Shi Z, Nan C W 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2766 [ 施 展、南策文 2004 物理学报 **53** 2766 ]
- [ 13 ] Mahesh K M, Palkara V R 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 2764
- [ 14 ] He Y J, Ma X K, Gui Z L, Li L T 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 146 ( in Chinese ) [ 何元金、马兴坤、桂治轮、李龙士 1998 物理学报 **47** 146 ]
- [ 15 ] Yu W Z 2002 *Positron Physics and Applications* ( Beijing : Science Press ) [ in Chinese ] 郁伟中 2002 正电子物理及应用(北京 : 科学出版社 )
- [ 16 ] Zhong W L 2000 *The Physics of Ferroelectricity* ( Beijing : Science Press ) p23 ( in Chinese ) 钟维烈 2000 铁电体物理学(北京 : 科学出版社 ) 第 23 页 ]
- [ 17 ] Chang F G 2006 *J. Materials Science* **41** 2037
- [ 18 ] Dissado L A, Fothergill J 1992 *Electrical Degradation and Breakdown in Polymers* ( London : Peter Peregrinus Publishing )

# Effect of oxygen content on the dielectric properties of polycrystalline $\text{BiFeO}_\delta$ ceramics<sup>\*</sup>

Chang Fang-Gao<sup>†</sup> Song Gui-Lin Fang Kun Wang Zhao-Kui

( *College of Physics & Information Engineering, Henan Normal University, Xixiang 453007, China* )

( Received 9 January 2007 ; revised manuscript received 18 March 2007 )

## Abstract

Multiferroic  $\text{BiFeO}_\delta$  ceramics of various oxygen contents ( $\delta$ ) were prepared by solid state reaction. Frequency dependence of dielectric properties of  $\text{BiFeO}_\delta$  samples at room temperature was measured in the frequency range from 40 Hz to 1 MHz with a HP4294A precision impedance analyzer. For all the samples, the dielectric constant and loss decrease with measurement frequency. The effect of introducing oxygen vacancy or excess oxygen is to reduce the dielectric constant of  $\text{BiFeO}_3$ . The dielectric loss in  $\text{BiFeO}_\delta$  increases with oxygen content. The large change (10%—35%) in the dielectric properties of  $\text{BiFeO}_3$  samples with various oxygen content ( $\delta$ ) may be understood in terms of the space charge limited conduction associated with crystal defects. The effects of oxygen content on the crystal structure of  $\text{BiFeO}_3$  ceramics were also investigated using positron annihilation technique (PAT). It has been found that the mean positron lifetime in  $\text{BiFeO}_\delta$  is strongly dependent on the oxygen content. Introducing oxygen vacancy leads to an increase in positron lifetime and a decrease in local electron density of  $\text{BiFeO}_3$  ceramics.

**Keywords** : oxygen content , positron lifetime , dielectric constant , dielectric loss

**PACC** : 7780 , 7720 , 7870B

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 60571063 ), the Scientific Research Starting Foundation for Returned Overseas Chinese Scholars , Ministry of Education , China ( Grant No. [ 2005 ]55 ) and the Natural Science Foundation of Education Bureau of Henan Province , China ( Grant No. 2006700014 ).

<sup>†</sup> E-mail : chfg@henannu.edu.cn