

FERROELECTRIC STUDY OF NANOSCALE PATTERNS
ON BiFeO₃ THIN FILMS



AREEYA MOOLTANG

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirement for the
Degree of Doctor of Philosophy in Physics
Suranaree University of Technology
Academic Year 2023

การศึกษาคุณสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก
ของลวดลายระดับนาโนเมตรของฟิล์มบางบิสเมทเฟอร์ไรต์

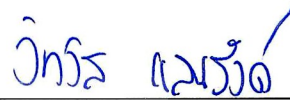


วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต
สาขาวิชาฟิสิกส์
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
ปีการศึกษา 2566

**FERROELECTRIC STUDY OF NANOSCALE PATTERNS
ON BiFeO₃ THIN FILMS**

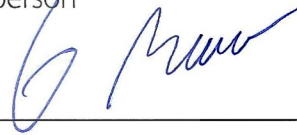
Suranaree University of Technology has approved this thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Doctor of Philosophy.

Thesis Examining Committee



(Asst. Prof. Dr. Wittawat Saenrang)

Chairperson



(Assoc. Prof. Dr. Worawat Meevasana)

Member (Thesis Advisor)



(Dr. Sorawis Sangtawesin)

Member



(Dr. Pattanapong Janphuang)

Member



(Dr. Mati Horprathum)

Member



(Assoc. Prof. Dr. Yupaporn Ruksakulpiwat)

Vice Rector for Academic Affairs
and Quality Assurance



(Prof. Dr. Santi Maensiri)

Dean of Institute of Science

อารียา มูลตั้ง : การศึกษาคุณสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของลวดลายระดับนาโนเมตรของฟิล์มบางบิสมีทเฟอร์ไรต์ (FERROELECTRIC STUDY OF NANOSCALE PATTERNS ON BiFeO₃ THIN FILMS). อาจารย์ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร.วรัณน์ มีวาสนา, 95 หน้า.

คำสำคัญ: สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก, ระบบลำแสงไอออนแบบโฟกัส, การสร้างลวดลายด้วยลำแสงอิเล็กตรอน, โพลาริเซชัน

วิทยานิพนธ์นี้มุ่งเน้นการศึกษาคุณสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของฟิล์มบางบิสมีทเฟอร์ไรต์ (BiFeO₃ : BFO) ที่เตรียมลงบนซับสเตรตต่างชนิดกัน ประกอบด้วย Nb-SrTiO₃ (NSTO) และ Fluorine-doped Tin Oxide (FTO) โดยมุ่งหมายเพื่อศึกษาฟิล์ม BFO ที่ถูกเตรียมด้วยเงื่อนไขและวิธีที่ต่างกัน ได้แก่ การอบภายใต้ความร้อน การทำลวดลายขนาดนาโนเมตรของฟิล์มบางที่มีรูปร่างที่แตกต่าง เช่น การสร้างลวดลายโดยใช้ระบบลำแสงไอออนแบบโฟกัส (Focused Ion Beam : FIB) และ การสร้างลวดลายด้วยลำแสงอิเล็กตรอน (Electron Beam Lithography : EBL) นอกจากนี้ยังศึกษาพฤติกรรมเฟอร์โรอิเล็กทริกของฟิล์ม BFO ภายใต้การฉายแสงในย่านอัลตราไวโอเล็ต เพื่อศึกษาประสิทธิภาพในการควบคุมการสลับสถานะโพลาริเซชันภายในวัสดุ

การเตรียมฟิล์มบาง BFO บนซับสเตรต NSTO และ FTO ถูกเคลือบด้วยการใช้เทคนิคสปัตเตอริง (RF Sputtering) ด้วยการใช้ไฟฟ้ากระแสสลับย่านความถี่วิทยุที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 600 องศา เป็นเวลา 30 นาที ทำการศึกษาและวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) วิเคราะห์พื้นผิวตัวอย่างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยรังสีเอกซ์แบบพลังงานกระจาย (EDS) ซึ่งยืนยันได้ว่า BFO ฟิล์มถูกเคลือบลงบนซับสเตรตทั้งสอง อีกทั้ง BFO ฟิล์มเปลี่ยนโครงสร้างกลายเป็นผลึกที่มากขึ้นเมื่อผ่านกระบวนการอบภายใต้ความร้อน

การศึกษาคูสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของฟิล์ม BFO/NSTO ที่สร้างลวดลายระดับนาโนเมตรด้วย เทคนิค FIB ซึ่งสร้างลวดลายสี่เหลี่ยมขนาดประมาณ 300-400 nm และ BFO/FTO ที่มีชั้นของทองคำที่มีลวดลายในรูปแบบรูขนาดนาโนเมตร (Gold Nano hole Array) บน BFO/FTO (AuNHA/BFO/FTO) โดยใช้เทคนิค EBL ตัวอย่างทั้งสองนำไปศึกษาขนาดและเฟสของคุณสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริกโดยใช้เทคนิค Piezoresponse force microscopy (PFM) พบว่ากระบวนการสร้างลวดลายมีผลต่อการกระจายตัวและทิศทางของเฟอร์โรอิเล็กทริกโดเมนภายในสาร แสดงให้เห็นว่าการสร้างลวดลายในระดับนาโนด้วยเทคนิค FIB และ EBL ทำให้การตอบสนองทางไฟฟ้าแบบเฟอร์โรอิเล็กทริกลดลง แต่ช่วยเพิ่มความสม่ำเสมอและเสถียรภาพของเฟอร์โรอิเล็กทริกโดเมนภายใน

สารมากขึ้น การศึกษาผลของการฉายแสงย่านอัลตราไวโอเล็ตต่อสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของฟิล์ม BFO/ NSTO ด้วยเทคนิค Polarization-electric field (P-E) โดยการวัดวงฮิสเทอรีซิสของโพลาริเซชัน-สนามไฟฟ้า (P-E) นั้นได้ทำการวัดภายใต้สามเงื่อนไข ดังนี้ คือ ไม่มีแสง UV, ขณะฉาย UV และหลังจากการฉายแสง UV ผลการศึกษาแสดงให้เห็นว่าการฉายแสง UV ทำให้เกิดพาหะของประจุไฟฟ้าจากการกระตุ้นด้วยแสง ซึ่งส่งผลทำให้เกิดการลดลงของโพลาริเซชันคงค้าง (Remnant Polarization: P_r) และสนามบังคับ (coercive field : E_c) ของฟิล์ม อย่างไรก็ตามคุณสมบัติเหล่านี้จะกลับคืนสภาพกลับมาได้บางส่วน หลังจากที่ถูกฉายแสง UV ถูกปิด ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการฉายแสง UV นั้นสามารถใช้ในการควบคุมพฤติกรรมเฟอร์โรอิเล็กทริกของฟิล์ม BFO ได้ นอกจากนี้การตอบสนองต่อแรงดันไฟฟ้าของฟิล์ม BFO ภายใต้การฉายพลังงานแสง UV ที่แตกต่างกันนั้น ได้รับการศึกษาเช่นกัน โดยเมื่อปิดแสง UV แรงดันไฟฟ้าจะคงที่และโวลต์จะอยู่ที่ 0 mV แสดงให้เห็นว่าวัสดุตอบสนองกับแสง UV ที่พลังงานต่ำได้น้อยมาก ในขณะที่เมื่อเปิดฉายแสง UV ที่พลังงานที่สูงขึ้นทำให้แรงดันไฟฟ้าเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ ผลการศึกษานี้ยังแสดงให้เห็นถึงผลโฟโตโวลตาอิกที่สามารถกลับคืนได้ในฟิล์ม BFO ซึ่งแสดงถึงศักยภาพในการปรับแต่งคุณสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกผ่านการควบคุมการฉายแสง UV

ผลการศึกษาในวิทยานิพนธ์นี้เน้นย้ำถึงความสำคัญของวิธีการเตรียมตัวอย่างและเทคนิคการสร้างลวดลายเพื่อสร้างและกำหนดคุณสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของฟิล์ม BFO ด้วยการอบที่สามารถช่วยเพิ่มความเป็นผลึกและการตอบสนองเฟอร์โรอิเล็กทริกได้ ขณะเดียวกันการสร้างลวดลายด้วยเทคนิค FIB และ EBL ทำให้ฟิล์มมีความแตกต่างของการกระจายตัวและเสถียรภาพของเฟอร์โรอิเล็กทริกโดเมน นอกจากนี้ยังพบความสามารถในการควบคุมสถานะโพลาริเซชันโดยใช้แสง UV ซึ่งคุณสมบัตินี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์ออปโตอิเล็กทรอนิกส์และหน่วยความจำแบบถาวรได้

สาขาวิชาฟิสิกส์
ปีการศึกษา 2566

ลายมือชื่อนักศึกษา ชรีษา มลตั้ง
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา กัม

AREEYA MOOLTANG : FERROELECTRIC STUDY OF NANOSCALE PATTERNS ON BiFeO₃ THIN FILMS. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. WORAWAT MEEVASANA, Ph.D. 95 PP.

KEYWORDS: FERROELECTRIC PROPERTY, FOCUS ION BEAM (FIB), ELECTRON BEAM LITHOGRAPHY (EBL), POLARIZATION

This thesis focuses on the study of the ferroelectric properties of Bismuth Ferrite (BFO) thin films on various substrates, including NSTO and FTO. The aim is to explore the effects of different preparation methods, such as annealing, focused ion beam (FIB) patterning, and electron beam lithography (EBL), on the ferroelectric property of these films. Additionally, the impact of UV exposure on the ferroelectric behavior of BFO films is investigated to understand the potential for controlled switching of polarization states.

The research begins with the preparation of BFO thin films on NSTO and FTO substrates using RF magnetron sputtering. These films are then annealed at 600°C for 30 minutes to improve their crystallinity. X-ray diffraction (XRD) analysis confirms the formation of crystalline structures in the annealed films, while scanning electron microscopy (SEM) provides detailed insights into their surface morphology. Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) is used to verify the elemental composition of the films, confirming the successful deposition of BFO on the substrates.

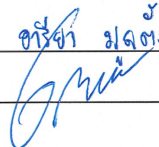
The study then explores the effects of nanoscale patterning on the ferroelectric properties of BFO films. Focused ion beam (FIB) is used to create grid patterns of 300-400 nm size on the BFO/NSTO films, while electron beam lithography (EBL) is employed to fabricate gold nanohole arrays on BFO/FTO films. Piezoresponse force microscopy (PFM) is used to measure the amplitude and phase responses of these patterned films, revealing how the patterning process affects the distribution and orientation of ferroelectric domains. The results show that nanoscale patterning by FIB and EBL reduces the overall ferroelectric response, while both patterns enhance the uniformity and stability of the ferroelectric domains. Next, the research investigates the

impact of UV exposure on the ferroelectric properties of annealed BFO films on NSTO. Polarization-electric field (P-E) hysteresis loops are measured under three conditions: no UV, under UV, and after UV exposure. The results indicate that UV exposure introduces photo-induced charge carriers, reducing the remnant polarization and coercive field of the films. However, partial recovery of these properties is observed after the UV exposure is removed, suggesting that UV light can be used to control the ferroelectric behavior of BFO films. The voltage response of BFO films under different UV power levels is also studied. Without UV exposure, the voltage remains stable and close to 0 mV, indicating minimal photo-induced activity. Under UV exposure, higher power levels result in significant voltage increases, confirming a reversible photo-voltaic effect in the BFO films. This effect is more pronounced with higher UV power, demonstrating the potential for tunable ferroelectric properties through controlled UV exposure.

The findings of this thesis highlight the importance of preparation methods and patterning techniques in determining the ferroelectric properties of BFO films. Annealing improves the crystallinity and ferroelectric response, while FIB and EBL patterning have different impacts on the distribution and stability of ferroelectric domains. The ability to control polarization states using UV light opens new possibilities for developing advanced optoelectronic devices and non-volatile memory applications.

School of Physics
Academic Year 2023

Student's Signature _____
Advisor's Signature _____

ชรัชชา มลต้ง


ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis was completed with the help and support of several wonderful people. First, I would like to thank my advisor, Assoc. Prof. Dr. Worawat Meevasana. He provided this opportunity and guided me through the research process with his kindness, dedication, and encouragement. I learned a great deal from him, including research methods, data collection, analysis, and time management. Working with him has been a truly enjoyable experience, and his leadership has been instrumental in every step of my journey to this point.

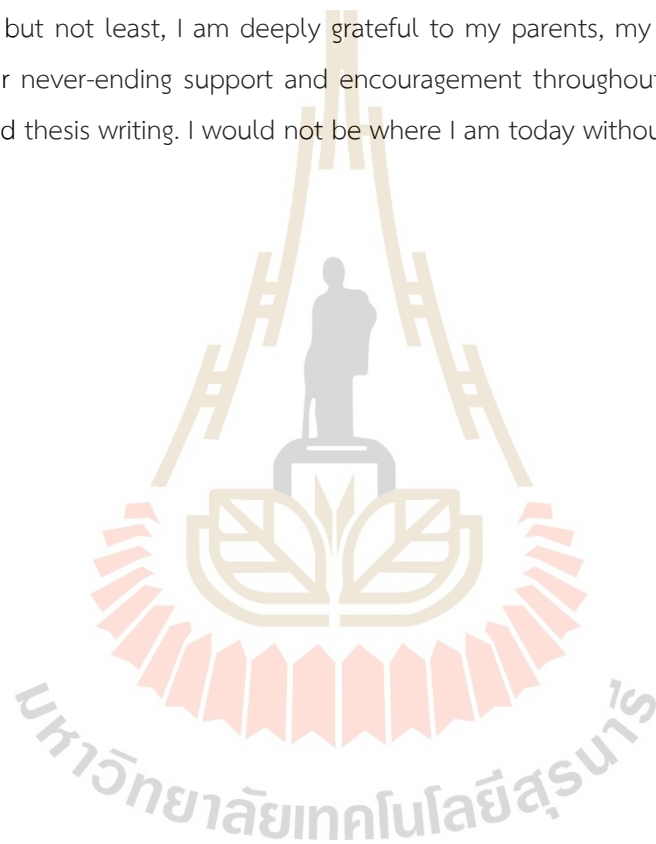
For assistance with the measurement facilities for the P-E loop of my samples, I am grateful to Assistant Professor Dr. Wittawat Saenrang for his support and valuable suggestions. For nanoscale sample preparation using electron beam lithography (EBL), I would like to thank Dr. Pattanapong Janphuang and Mr. Kriettisak Srisoma from the Synchrotron Light Research Institute for their help and support in the processing methods and facilities, which made this thesis possible.

I also extend my thanks to Dr. Sorawis Sangtawesin from Suranaree University of Technology for supporting the equipment and coding for the PFM system, and to Dr. Panithan Sriboriboon from Sungkyunkwan University for his guidance in analyzing PFM data and setting up the PFM hysteresis system. Additionally, I appreciate the help of Dr. Oradee Srikimkaew, Mr. Napoom Thuppanom, and Mr. Jirawat Assawakhajornsak for their assistance in setting up and coding for data output from the PFM system. I am extremely grateful to the members of my thesis examination committee: Asst. Prof. Dr. Wittawat Saenrang, Assoc. Prof. Dr. Worawat Meevasana, Dr. Sorawis Sangtawesin, Dr. Pattanapong Janphuang, and Dr. Mati Horprathum, for their constructive feedback during my Ph.D. defense. I would like to acknowledge the Science Achievement Scholarship of Thailand (SAST) for providing financial support during my studies.

My heartfelt thanks go to all the members of the Meevasana group, particularly Dr. Peerawat Laohana, Dr. Manunya Tepakidareekul, Dr. Aissara Rasritat, Dr. Chutchawan Jaisuk, and Dr. Sujinda Chaiyachad, along with Assoc. Prof. Dr. Worawat Meevasana, for their support and guidance through various challenges. Our discussions on a variety of topics were invaluable. I also want to thank all the staff, students, and friends at the School of Physics, Institute of Science, SUT, for their ongoing kindness and support.

Last but not least, I am deeply grateful to my parents, my boyfriend, and my dog for their never-ending support and encouragement throughout my Ph.D. studies, research, and thesis writing. I would not be where I am today without all of you.

Areeya Mooltang



CONTENTS

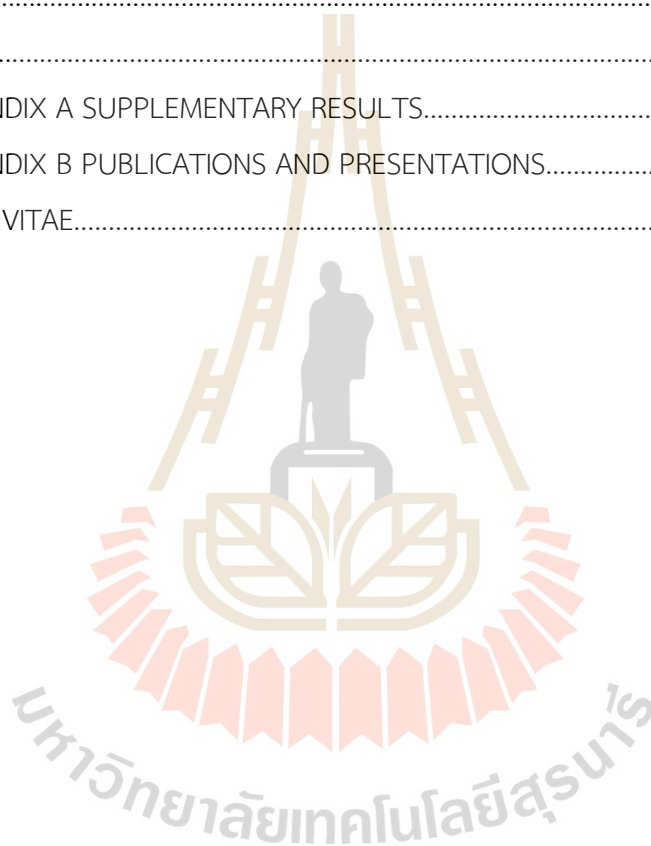
	Page
ABSTRACT IN THAI.....	I
ABSTRACT IN ENGLISH.....	III
ACKNOWLEDGEMENTS.....	V
CONTENTS.....	VII
LIST OF FIGURES.....	X
LIST OF TABLES.....	XVIII
CHAPTER	
I INTRODUCTION.....	1
1.1 Background and Motivation.....	1
1.2 Research objectives.....	3
1.3 Outline of thesis.....	3
II LITERATURE REVIEWS	4
2.1 Bismuth Ferrite (BiFeO_3)	4
2.1.1 Bismuth ferrite thin films preparation.....	5
2.1.2 Ferroelectric property in Bismuth ferrite thin films.....	7
2.1.3 Nanolithography on Bismuth ferrite thin films	9
2.2 Dynamic Mechanism.....	14
2.2.1 Photoelectric effect	14
2.2.2 Ferroelectric photovoltaic effect	15
2.3 Non Dynamic Mechanism.....	18
2.3.1 Electronic structures of two-dimensional electron gases.	18
2.3.2 Effects of oxygen vacancy.....	22

CONTENTS (Continued)

		Page
III	RESEARCH METHODOLOGY.....	25
	3.1 Substrate Preparation.....	25
	3.1.1 Substrate Cleaning.....	25
	3.2 Thin film deposition and nanoscale patterning.....	26
	3.2.1 BiFeO ₃ thin film deposition.....	26
	3.2.2 Nanoscale patterning of Metal oxide thin film.....	26
	3.3 Basic characterization.....	30
	3.3.1 X-ray diffraction (XRD).....	30
	3.3.2 Scanning electron microscope (SEM).....	32
	3.3.3 Optical profilometer.....	33
	3.3.4 Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS).....	33
	3.3.5 Piezoresponse Force Microscopy (PFM).....	34
IV	RESULTS AND DISCUSSION.....	40
	4.1 Basic characterization.....	40
	4.1.1 X-ray diffraction (XRD).....	40
	4.1.2 Scanning electron microscope (SEM).....	41
	4.1.3 Field emission scanning electron microscope (FESEM).....	43
	4.1.4 Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS).....	45
	4.2 Ferroelectric properties.....	46
	4.2.1 Controlling the nano-scale ferroelectricity in unpatented area.....	46
	4.2.2 Effect of nanopatterning on ferroelectricity.....	48
	4.2.3 Effect of UV irradiation on ferroelectricity.....	52
	4.3 Polarization-Electric field Hysteresis Loop (P-E loop).....	58
	4.4 Voltage Response of Annealed BFO Film on NSTO Under Different UV Power Conditions.....	60

CONTENTS (Continued)

	Page
V CONCLUSION AND FUTURE RESEARCH.....	62
5.1 Conclusions.....	62
5.2 Improvement and future research.....	64
REFERENCES.....	65
APPENDICES.....	75
APPENDIX A SUPPLEMENTARY RESULTS.....	76
APPENDIX B PUBLICATIONS AND PRESENTATIONS.....	93
CURRICULUM VITAE.....	95



LIST OF FIGURES

Figure	Page
2.1 A diagram showing the rhombohedral structure of perovskite BFO, which belongs to the $R3c$ space group, with two unit cells aligned along the [111] direction.....	5
2.2 The schematic diagram of the fundamental components of a magnetron sputtering system.....	7
2.3 The hysteresis loop of BFO/SRO/STO sample (a) at 15 kHz and (b) at orientation of (111), (101), and (001) BFO films.....	8
2.4 The hysteresis loop (a) BFO thin films different thicknesses of 190-600 nm on SRO/Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si substrate at 1 kHz and (b) various electric fields of amorphous BFO thin films on Pt/Ti/SiO ₂ /Si substrate.....	9
2.5 Schematic diagrams showing the DPN of BFO nanodots: (a) a nano-pattern using a BFO precursor sol by DPN, (b) BFO nanodots prepared on Nb-STO and HOPG substrates.....	10
2.6 The Principal of EBL.....	11
2.7 Differences in interaction volumes among various charged particle beams used for imaging.....	12
2.8 Piezoresponse measurement for (a) unpatterned BFO film and (b) 0.75 $\mu\text{m} \times 0.5 \mu\text{m}$ patterned BFO structure. (c) Coercive voltage and (d) remanent piezoresponse of the patterned BFO structures and the unpatterned BFO film.....	14
2.9 The schematic diagram illustrates the ferroelectric photovoltaic device, (a) vertical and (b) lateral configurations.....	16

LIST OF FIGURES (Continued)

Figure	Page
2.10 (a) The schematic setup for PFM and current density $J(E)$ measurements on Ag/BFO/Ag samples subjected to electric pulses of ± 150 V (with an electric field $E \approx 17$ kV/cm). (b) The top panel shows the topography, and the middle and bottom panels display out-of-plane PFM images color-scaled after applying +150 V and -150 V pulses, respectively. (c) The $J(E)$ curves after applying different voltage pulses: +150 V, -150 V, and +150 V, respectively	17
2.11 The 2DEG states of La-doped STO after UV light exposure. (a) ARPES data of La-doped STO at $T = 20$ K, (b) Corresponding momentum distribution curves with parabolic fits to the data points. (c) Fermi surface map. (d) Schematic Fermi surface and band dispersions obtained from the electronic structure measurement.....	19
2.12 The presence of a 2DEG at the interface between BFO and STO is demonstrated using (a) a surface topography image and (b) nanoscale current tracing.....	20
2.13 Mechanisms of 2DEG formation and modulation in amorphous BFO/NSTO thin films Interface (a) the polarization-electric field (P-E) hysteresis loops of under UV illumination. This indicates the electrical polarization behavior which contributes to the formation of the 2DEG. (b) Illustrates the time-dependent voltage with UV irradiation cycles. This voltage difference is related to the induced electric field and polarization, crucial for understanding the modulation of 2DEG. (c)–(j): Provide schematic diagrams of UV-light-induced oxygen vacancies and the resultant quantum well states.....	21

LIST OF FIGURES (Continued)

Figure	Page
2.14 The resistance of the STO surface was measured during the on-off UV irradiation. The measurement setup diagram is shown in the inset figure. Study by (a) Suwanwong et al. and (b) Jaiban et al. , provide the details of these measurements and setups, respectively.....	23
2.15 Coupling Mechanism between magnetic field and electric field or UV light via Kerr angle measurements in BFO films. (a) an applied magnetic field in units of Gauss and (b) an electric field or UV-light irradiation in units of W/m ² . (c) Changes in the Kerr angle ($\theta_B + \theta_E$) obtained from the applied magnetic field and electric field or UV-light irradiation. (d) A schematic illustrating the interaction between the magnetic field and the electric field or UV light through the Kerr-rotation measurement of the BFO film. (e) Changes in the states of BFO when an electric field, UV light, and a magnetic field are added or removed, measured in units of the Kerr angle...	24
3.1 Diagram illustrating the principle of FIB operation.....	27
3.2 Schematic of the BFO film on NSTO fabrication procedure. (a) Deposition BFO thin film by RF-sputtering, (b) The Annealing with temperature at 600 °C, (c) the process of patterning, (d) structures are acquired (e) Thermal treatments are designed to restore the crystalline nature of the structures and Gallium ion removal.....	28

LIST OF FIGURES (Continued)

Figure	Page	
3.3	The process for direct writing using EBL: (a) The electron beam resist is applied to the surface of the substrate using spin coating. b) A pattern is designed and then exposed onto the resist layer using an electron beam. (c) The sample undergoes a development process where the resist layer in the unexposed areas is removed, leaving behind the desired nanostructure pattern on the sample. (d) A thin layer of gold is deposited onto the patterned resist layer by electron beam evaporation. (e) The resist, along with the unwanted gold, is lifted off from the sample, revealing the gold pattern on the sample. (f) The sample is annealed at 120°C for 1 hour. This step helps to improve the crystallinity and adhesion of the gold layer to the substrate.	30
3.4	The illustration presents principal of X-ray diffraction.....	31
3.5	The sample preparation for PFM measurement.....	35
3.6	The phase image shows different polarization direction when voltage is applied to the sample surface.	36
3.7	The switching spectroscopy PFM: (a) DC triangle waveform, (b) local hysteresis loop result, and (c) the zoomed-in view of triangle waveform.....	37
4.1	(a) shows the XRD patterns of NSTO, BFO/NSTO unannealed and annealed samples. (b) shows the XRD patterns of FTO, BFO/FTO unannealed and annealed samples, and AuNHA. The figure displays the (100), (200), and (300) diffraction peaks of BFO films on both substrates.....	41
4.2	SEM images of (a) NSTO substrate, (b) BFO/NSTO sample in the RT condition with 3 minutes deposition time, (c) BFO/NSTO after annealing. The scale bar represents the length of 500 nanometers.....	42
4.3	SEM images of (a) FTO substrate, (b) BFO/FTO sample in the RT condition at a deposition time of 3 minutes, (c) BFO/FTO after annealing. The scale bar represents the length of 1 micrometer.....	42

LIST OF FIGURES (Continued)

Figure	Page
4.4 SEM images of AuNHA on (a) FTO substrate, (b) BFO/FTO sample in the RT condition at a deposition time of 3 minutes. The scale bar represents the length of 1 micrometer.	43
4.5 FESEM images after patterned nanostructures of unannealed BFO/NSTO. The magnified images of square-shaped nanostructures are shown at (a) 1.6 kx and (b) 30 kx. The patterning field size is $40 \times 50 \mu\text{m}^2$ and grids size is $300 \times 400 \text{ nm}^2$. The scale bars represent $10 \mu\text{m}$ and 500 nm , respectively.....	44
4.6 EDS elemental analysis of (a) NSTO substrate, (b) BFO/NSTO unannealed, (c) BFO/NSTO annealed, (d) FTO substrate, (e) BFO/FTO unannealed and, (f) BFO/FTO annealed.....	46
4.7 PFM images showing the nano-letter patterns on the BFO/NSTO annealed surface. The top row displays PFM amplitude images, and the bottom row shows PFM phase images. The letters S,U, and T were created by applying +10 V over a 4×4 micrometer area (red color) and then -10 V to form the letters, each approximately 500 nm wide (blue color). The scan size for each image is 6 micrometers.....	47
4.8 PFM Images for un-patterned area (a) the topography, (b) PFM amplitude, and (c) PFM phase images after poling with +10V and -10V DC voltages. The hysteresis loops of BFO/NSTO annealed in the un-patterned area (d) amplitude, (e) phase, and (f) piezoresponse as functions of applied voltage.	49
4.9 PFM and hysteresis loops of nano-grid BFO/NSTO. The top row displays (a) topography, (b) PFM amplitude, and (c) phase images after poling with +10V and -10V DC voltages on a grid. The hysteresis loops for (d) amplitude, (e) phase, and (f) piezoresponse over applied voltage.....	50

LIST OF FIGURES (Continued)

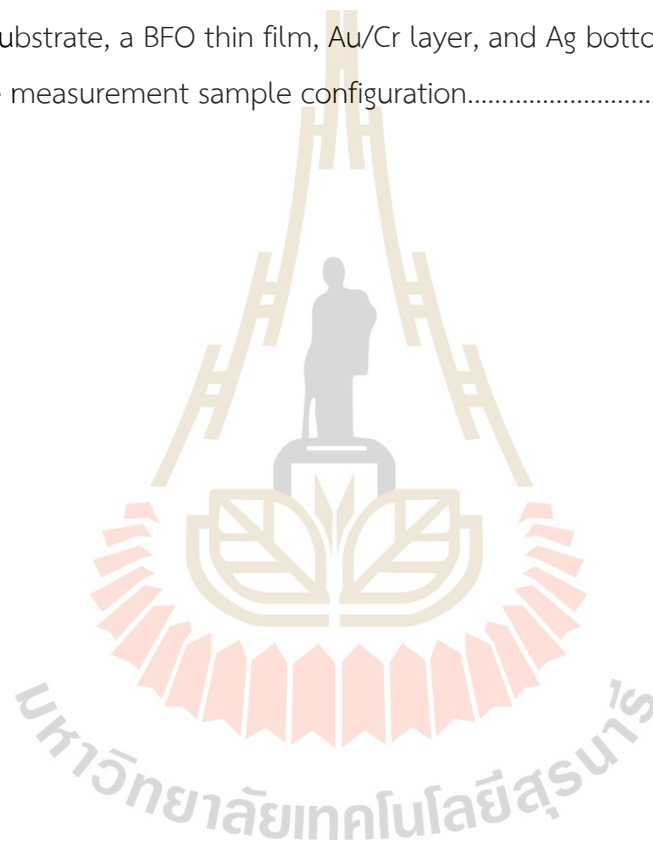
Figure	Page
4.10 PFM and hysteresis loop AuNHA/BFO/FTO (hole size 493 nm). The top row displays (a) topography, (b) amplitude, and (c) phase images, revealing the surface features and polarization states after poling with +10V and -10V DC voltages. The hysteresis loops for (d) amplitude, (e) phase, and (f) piezoresponse vs. applied voltage.....	51
4.11 PFM amplitude measurements of BFO film on NSTO under different UV states (poling -10V) : No UV (State 1), Under UV (State 2), and After UV (State 3). The top row displays the PFM amplitude images for each state, while the bottom row shows the mean and standard deviation (SD) of the amplitude for three areas (A1, A2, and A3) across the different states.....	54
4.12 PFM amplitude measurements after +10V poling of BFO film on NSTO under different UV states: No UV (State 1), Under UV (State 2), and After UV (State 3). The top row displays the PFM amplitude images for each state, while the bottom row shows the mean and standard deviation (SD) of the amplitude for three areas (A1, A2, and A3) across the different states.	55
4.13 PFM amplitude and phase measurements of BFO/NSTO annealed over time with +10V and -10V poling under No UV and Under UV conditions.....	57
4.14 The P-E hysteresis loops of BFO/NSTO annealed under different conditions: No UV (black line), Under UV (blue line), and After UV (green line). The graph plots polarization ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) versus electric field (kV/cm)....	59
4.15 Voltage response over time for annealed BFO film on NSTO under different UV power conditions. The voltage was measured between the top and bottom electrodes. The graph shows the voltage response for UV power levels of 0.3 mW (black line), 14 mW (blue line), and 25 mW (green line). The voltage increases with UV ON and decreases with UV OFF, with higher UV power resulting in a greater photo-induced voltage response.....	61

LIST OF FIGURES (Continued)

Figure	Page
A1 The PFM analysis of a standard PZT sample as a function of the applied voltage (V)	76
A2 PFM amplitude measurements of BFO/NSTO annealed under different UV states: No UV (State 1), Under UV (State 2), and After UV (State 3). The top row displays the PFM amplitude images for each state, while the bottom row shows the mean and standard deviation (SD) of the amplitude for three areas (A1, A2, and A3) across the different states.....	77
A3 PFM amplitude and phase measurements of BFO/NSTO annealed over time with -10V poling under No UV.....	78
A4 PFM amplitude and phase measurements of BFO/NSTO annealed over time with -10V poling under UV conditions.....	79
A5 PFM amplitude and phase measurements of BFO film on NSTO over time with +10V poling under No UV conditions.....	80
A6 PFM amplitude and phase measurements of BFO film on NSTO over time with +10V poling Under UV conditions.....	81
A7 piezoresponse over time of BFO film on NSTO over time with -10V and +10V poling Under no and UV conditions.....	81
A8 Plot of piezoresponse as a function of time for the annealed BFO/NSTO sample under three conditions: natural decay in darkness (green), infrared (IR) illumination (red), and UV illumination (blue).....	82
A9 Schematic diagram showing the DC poling process and the effect of UV light on oxygen vacancy formation at the BFO/NSTO interface: a) -10 V poling with indicated polarization direction, b) the state before UV exposure, and c) the state after UV exposure.....	83
A10 Commercial setup for PFM measurements.....	85
A11 PFM Hysteresis loop setup.....	86

LIST OF FIGURES (Continued)

Figure	Page
A12 Piezoresponse over time of BFO film on NSTO over time with -10V and +10V poling Under no and UV conditions.....	87
A13 Data acquaintance and analysis algorithms.....	90
A14 Sample configuration for P-E loop measurement. The setup includes an NSTO substrate, a BFO thin film, Au/Cr layer, and Ag bottom electrode	91
A15 Voltage measurement sample configuration.....	92



LIST OF TABLES

Table	Page
3.1 Sample's condition list for SEM measurement.....	32
4.1 Ferroelectric coefficient.....	52
4.2 UV irradiation conditions for -10V applied voltage.....	53

