

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE ENGENHARIA
CÂMPUS DE ILHA SOLTEIRA**

TAISA MAYUMI HARADA NAGANO

**Influência da temperatura de cristalização sobre a corrente de fuga e a resposta
fotovoltaica de filmes finos de BiFeO_3**

Ilha Solteira – SP
2025



Taisa Mayumi Harada Nagano

Influência da temperatura de cristalização sobre a corrente de fuga e a resposta
fotovoltaica de filmes finos de BiFeO_3

Trabalho de Graduação apresentado à
Faculdade de Engenharia do Câmpus de Ilha
Solteira- Unesp como parte dos requisitos
para obtenção do grau de Engenheiro
Eletricista.

Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo

Orientador

Ilha Solteira – SP

2025

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

N147i Nagano, Taisa Mayumi Harada.
Influência da temperatura de cristalização sobre a corrente de fuga e a resposta fotovoltaica de filmes finos de BiFeO₃ / Taisa Mayumi Harada Nagano. - Ilha Solteira: [s.n.], 2025
46 f. : il.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Elétrica)
Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Engenharia, Ilha Solteira, 2025

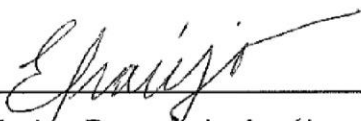
Orientador: Eudes Borges de Araújo

Inclui bibliografia

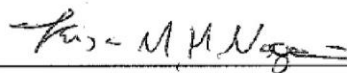
1. Fotovoltaico. 2. Multiferroico. 3. Filmes finos.

ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE GRADUAÇÃO

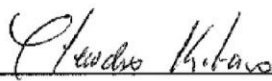
Aos cinco dias do mês de junho do ano de dois mil e vinte e cinco, a discente **Taisa Mayumi Harada Nagano**, matriculada sob o nº 182053784, tendo como banca examinadora o seu orientador, o Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo, o Prof. Dr. Cláudio Kitano e o Prof. Dr. Carlos Roberto Minussi, apresentou o Trabalho de Graduação intitulado "**Influência da temperatura de cristalização sobre a corrente de fuga e a resposta fotovoltaica de filmes finos de BiFeO₃**", obtendo a nota 9,0 (noventa) e conceito APROVADO(A).



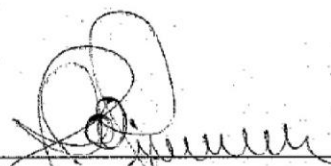
Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo
 - Orientador -



Taisa Mayumi Harada Nagano
 - Discente -



Prof. Dr. Cláudio Kitano
 - Membro da Banca -



Prof. Dr. Carlos Roberto Minussi
 - Membro da Banca -

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais Rogério e Cristina Nagano, que me proporcionaram a oportunidade de estudar em uma universidade pública, de qualidade e laica, sempre me motivando, mesmo de longe.

Ao meu orientador, Dr. Eudes Borges de Araújo, por, nesses dois últimos anos, ter acreditado em mim, mesmo quando eu duvidei da minha capacidade. Pelas conversas sinceras e ensinamentos que levarei para a vida, sendo uma figura de admiração e que me cativou pelo seu jeito excêntrico, paciente, humilde e bondoso. Sou muito feliz de ter um grande nome da ciência no currículo.

Aos meus colegas do grupo ferroelétricos, especialmente ao Ms. Marco Antonio de Mello Teixeira e ao Dr. Fernando Brondani Minussi, pelo apoio, orientação, parceria e paciência durante a trajetória no grupo, que foram essenciais para o sentimento de pertencimento que criei ao longo do tempo juntos.

Ao meu querido amigo e professor, Dr. Emanuel da Rocha Woiski, que tive o prazer de almoçar junto vários dias durante minha graduação, que sempre me motivou e me escutou desabafar. Seu apoio, carinho e empatia para comigo foram fundamentais para a conclusão desse curso.

A todos os professores do Departamento de Engenharia Elétrica, os quais tive o prazer de ter aula e compartilhar um pouco do conhecimento teórico e experiências de vida, especialmente os professores Dr. Ricardo Tokio Higuti, Dr. Jonatas Boas Leite, Dr. Marcelo Carvalho Minhoto Teixeira, Dr. Carlos Alves e Dr. Claudio Kitano. Os senhores me acolheram em suas salas, com diálogos, risadas, choros, conselhos, comidas e café que me tornaram um ser humano melhor, sendo muito grato por ter tido contato com doutores do conhecimento e da vida.

Agradeço a todos os colegas que fiz durante esses anos, especialmente ao pessoal do Diretório Acadêmico e os da Moradia Estudantil, que me ensinaram muito sobre liderança, escuta ativa e estiveram do meu lado nos momentos difíceis. À todos meus colegas dos outros campus, que também tive o privilégio de conhecer suas histórias e compartilhar bons momentos.

Agradeço ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e a Pró-Reitoria de Pesquisa (PROPe) da UNESP pela Bolsa PIBIC, a qual foi fundamental para o desenvolvimento da minha pesquisa de Iniciação Científica, no

grupo ferroelétricos, que, por consequência, foi essencial para o desenvolvimento da continuidade do estudo a partir deste trabalho de graduação.

Agradeço à Universidade Estadual Paulista (UNESP), câmpus de Ilha Solteira (FEIS), aos diretores e vices-diretores (todos os que passaram pela minha trajetória, de 2018 até agora), que sempre me apoiaram e me auxiliaram durante todo meu processo de formação, com oportunidades e recursos que foram imprescindíveis para meu desenvolvimento fora da sala de aula.

"Nada na vida deve ser temido, apenas compreendido. Agora é hora de compreender mais, para que possamos temer menos."
— Marie Curie

Resumo

A ferrita de bismuto (BiFeO_3) é um material multiferroico com propriedades fotovoltaicas com potencial para desenvolver novos conceitos de dispositivos fotovoltaicos além da tecnologia do silício, apesar da baixa eficiência de conversão de energia fotovoltaica. Neste trabalho, filmes finos de BiFeO_3 foram preparados com objetivo de estudar o efeito da temperatura de cristalização sobre as suas propriedades elétricas e fotovoltaicas. O estudo foi conduzido com base em medidas de corrente-voltagem (I-V) e corrente fotovoltaica em função do tempo $I(t)$ obtidas no escuro e sob iluminação com luz monocromática verde ($\lambda = 532 \text{ nm}$) para amostras cristalizadas a 580, 600, 620 e 640 °C por 30 min, e para um diodo semicondutor comercial. As curvas I-V indicaram um comportamento semicondutor típico para o diodo comercial e um mecanismo ôhmico de condução para campos elétricos abaixo de 25 kV/cm para todos os filmes estudados no escuro e sob iluminação. As correntes fotovoltaicas obtidas para os filmes de BiFeO_3 cristalizados a 580 e 600 °C foram $I(t) > 0$, enquanto para os filmes cristalizados a 620 e 640 °C foram $I(t) < 0$, sugerindo um comportamento semicondutor do tipo-p e tipo-n, respectivamente.

Palavras-chave: Fotovoltaico; Multiferroico; Filmes finos.

Abstract

Bismuth ferrite (BiFeO_3) is a multiferroic material with potential photovoltaic properties to develop new concepts for photovoltaic devices beyond silicon technology despite its low photovoltaic energy conversion efficiency. In this work, BiFeO_3 thin films were prepared to study the effect of crystallization temperature on their electrical and photovoltaic properties. The study was conducted based on current-voltage (I-V) and photovoltaic current as a function of time $I(t)$ measurements obtained in the dark and under illumination with monochromatic green light ($\lambda = 532 \text{ nm}$) for samples crystallized at 580, 600, 620, and 640 °C for 30 min, and for a commercial semiconductor diode. The I-V curves indicated a typical semiconductor behavior for the commercial diode and an ohmic conduction mechanism for electric fields below 25 kV/cm for all films studied in the dark and under illumination. The photovoltaic currents obtained for the BiFeO_3 films crystallized at 580 and 600 °C were $I(t) > 0$, while for the films crystallized at 620 and 640 °C they were $I(t) < 0$, suggesting a p-type and n-type semiconductor behavior, respectively.

Keywords: Photovoltaic; Multiferroic; Thin Films.

Lista de Figuras

Figura 1: Representação da estrutura interna de um diodo semiconductor.....	16
Figura 2: Curva característica da corrente em função da voltagem (I-V) de um diodo semiconductor nas situações de polarização direta e reversa, destacando os pontos de tensão de barreira (V_b) e tensão reversa máxima (V_r).....	16
Figura 3: Ilustração do regime de condução Schottky, onde o elétron representado pelo ponto preto precisa de energia o bastante para ultrapassar a barreira de potencial. Adaptado de Ref.	19
Figura 4: Curva característica do modelo SCLC, onde há três regiões distintas de condução, sendo V_{tr} a voltagem de transição e V_{TFL} a voltagem de limite de armadilha preenchida. Adaptado de Ref ²⁶	21
Figura 5: Visualização do que acontece dentro de um material semiconductor quando está sob influência do regime SCLC. (a) Início da aplicação do campo externo, onde as cargas geradas termicamente n_0 são maiores que os portadores injetados. (b) Logo após isso, as armadilhas começam a aprisionar as cargas livres, até o ponto de todas estarem cheias. Adaptado de Ref ³¹	22
Figura 6: Criação da densidade de carga espacial a partir do acúmulo das cargas injetadas, uma vez que as armadilhas foram todas preenchidas e isso gera uma restrição de novas cargas livres.	23
Figura 7: Padrões de difrações de raios-X das amostras. Os números dentro de parêntesis representam os planos cristalográficos correspondentes ao pico indicado; e os indexados com “Pt” se referem aos picos do substrato de platina, e M indica a presença da fase rica em ferro, mulita $Bi_2Fe_4O_4$. Adaptado de Ref.....	27
Figura 8: (a) Ilustração de um filme de $BiFeO_3$ com eletrodos. (b) Sistema análogo ao capacitor de placas paralelas da amostra estudada, do tipo metal/ferroelétrico/metal. O vetor localizador de eletrodos foi construído a partir do sistema de coordenadas usando a tinta prata como referencial. A tinta prata foi utilizada a fim de conectar a armadura de baixo (platina) com o sensor do equipamento. Adaptado da Ref. ²⁹	28
Figura 9: Curvas corrente-voltagem (I-V) obtidas para um diodo comercial 1N4007 com a junção exposta. (a) Curvas I-V do diodo em escala linear, medida no escuro sob polarização direta e reversa; (b) Curva do diodo em escala linear, medida no escuro sob polarização direta ilustrando a tensão de condução V_b ; (c) Curvas lineares medidas sob polarização direta e reversa no escuro, sob iluminação monocromática (laser) vermelho e	

verde; (d) Curvas I-V com a corrente elétrica em escala logarítmica medidas sob polarização direta e reversa no escuro, sob iluminação laser vermelho e verde.	31
Figura 10: Curvas corrente-voltagem (I-V) em escala linear obtidas para os filmes finos de BiFeO ₃ depositados sobre substratos de Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si(100) e cristalizados a (a) 580 °C/30 min, (b) 600 °C/30 min, (c) 620 °C/30 min e (d) 640 °C/30 min.	32
Figura 11: Curvas corrente-voltagem (I-V) em escala monolog obtidas para os filmes finos de BiFeO ₃ depositados sobre substratos de Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si(100) e cristalizados a (a) 580 °C/30 min, (b) 600 °C/30 min, (c) 620 °C/30 min e (d) 640 °C/30 min. As curvas I-V foram obtidas no escuro e sob iluminação verde em polarização direta e reversa. .	33
Figura 12: Curvas corrente-voltagem (I-V) em escala monolog obtidas sob polarização direta no escuro para os filmes finos de BiFeO ₃ depositados sobre substratos de Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si(100) e cristalizados a (a) 580 °C/30 min, (b) 600 °C/30 min, (c) 620 °C/30 min e (d) 640 °C/30 min.	34
Figura 13: Curvas da densidade de corrente em função do campo elétrico (J-E) em escala logarítmica obtidas para os filmes finos de BiFeO ₃ depositados sobre substratos de Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si(100) e cristalizados a (a) 580 °C/30 min, (b) 600 °C/30 min, (c) 620 °C/30 min e (d) 640 °C/30 min. As linhas representam ajustes lineares dos pontos experimentais.....	36
Figura 14: Curvas da densidade de corrente em função do campo elétrico para análise do modelo Schottky dos filmes finos de BiFeO ₃ depositados sobre substratos de Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si(100) e cristalizados a (a) 580 °C/30 min, (b) 600 °C/30 min, (c) 620 °C/30 min e (d) 640 °C/30 min. As linhas representam ajustes lineares dos pontos experimentais.....	38
Figura 15: Curvas da corrente fotovoltaica em função do tempo dos filmes de BiFeO ₃ depositados sobre substratos de Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si(100) e cristalizados a (a) 580 °C/30 min, (b) 600 °C/30 min, (c) 620 °C/30 min e (d) 640 °C/30 min. As medidas foram realizadas iluminando (on-off) os filmes com laser verde ($\lambda = 532$ nm).	40

Sumário

1. Introdução	11
2. Diodo semiconductor.....	15
3. Mecanismos de condução	18
3.1 Mecanismo ôhmico	18
3.2 Emissão Schottky ou termiônica	19
3.3 Condução Limitada por Carga Espacial.....	20
4. Objetivos do estudo	24
5. Materiais e métodos.....	25
5.1. Preparação das amostras	25
5.2. Técnicas de caracterização utilizadas	26
5.2.1. Difração de raios-X.....	26
5.2.2. Caracterizações elétricas.....	28
5.2.3. Caracterizações fotovoltaicas	29
6. Resultados e discussão.....	30
6.1. Caracterização elétrica do diodo semiconductor	30
6.2. Estudo da corrente-voltagem dos filmes de BiFeO₃	32
6.3. Mecanismos de condução nos filmes de BiFeO₃	34
6.4. Caracterização fotovoltaica dos filmes de BiFeO₃.....	39
7. Conclusões	41
8. Referências	42

1. Introdução

Com a ameaça crescente de escassez de energia em um futuro próximo frente à demanda elevada da sociedade moderna, grandes esforços estão sendo dedicados por diferentes setores da ciência e da tecnologia para o desenvolvimento de novas tecnologias voltadas a produção de energia renovável, sustentável e livre de carbono. A tecnologia fotovoltaica – que converte a energia solar em eletricidade – é uma das mais promissoras para resolver o problema de energia que a moderna sociedade aparentemente deverá enfrentar em breve. Em comparação com as matrizes energéticas utilizadas no mundo, com destaque para a energia hidroelétrica, energia nuclear, carvão e gás natural, a energia solar é atualmente muito menos importante, respondendo por apenas cerca de 1% da geração de eletricidade global. Entretanto, o papel da energia solar muda no contexto mundial quando se considera a ameaça representada pela mudança climática global a longo prazo. Apesar da polêmica em torno de opiniões divergentes sobre a mudança do clima no âmbito global, estudos recentes demonstram que a emissão de dióxido de carbono na atmosfera oriunda da combustão de combustíveis fósseis tem aumentado a taxas consideráveis desde a revolução industrial iniciada em meados do século XIX. Independentemente do aquecimento global, há consenso entre grande parte das nações que as emissões de CO₂ devam ser reduzidas substancialmente, mas a demanda de energia deve ser atendida para sustentar o crescimento econômico mundial. Neste cenário, a energia solar desempenha papel fundamental porque, com um reservatório quase infinito de energia tem potencial para oferecer o crescimento sustentável que as futuras gerações precisam. Portanto, um dos maiores desafios na atualidade é desenvolver novas tecnologias que permitam acessar esse inesgotável reservatório energético.

Entre os materiais com potencial para o desenvolvimento de novas tecnologias fotovoltaicas está o BiFeO₃, um multiferroico caracterizado pela coexistência das fases ferroelétrica ($T_C \sim 1103$ K) e antiferromagnética ($T_N \sim 643$ K) à temperatura ambiente, conhecido por suas excelentes propriedades ferroelétricas¹. Em contraste com os valores observados em cerâmicas de BiFeO₃, a elevada polarização remanente observada em filmes finos epitaxiais de BiFeO₃ ($P_r \sim 100$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) à temperatura ambiente torna este multiferroico, um material livre de chumbo, promissor para dispositivos microeletrônicos, como memória ferroelétrica de acesso aleatório (FeRAM)², memórias multiestado³, entre outras. A elevada polarização no BiFeO₃ é por conta da atividade estereoquímica do *lone pair* de elétrons Bi³⁺ 6s², enquanto o robusto antiferromagnetismo

vem dos elétrons 3d do Fe⁴. Além da riqueza estrutural e magnetoelétrica, outros comportamentos intrigantes e inesperados – potencialmente úteis e ainda não bem compreendidos – foram observados no BiFeO₃ nanoestruturado e nanoparticulado, entre eles o efeito fotovoltaico⁵, fotocatalise⁶, foto estrição⁷ e eletrocromismo⁸. Em particular, o efeito fotovoltaico⁹ observado no BiFeO₃, associado ao seu *bandgap* relativamente baixo na faixa do visível (~ 2,7 eV), gerou grande interesse na comunidade científica considerando o potencial para desenvolver novos conceitos de dispositivos fotovoltaicos. Esses aspectos tornam o BiFeO₃ muito atraente do ponto de vista tecnológico. Por outro lado, os mecanismos físicos pouco claros por trás do efeito fotovoltaico e a necessidade de entender a física fundamental responsável pelo comportamento multiferroico e outras propriedades relacionadas tornam o BiFeO₃ muito atraente sob o ponto de vista científico.

Estudos relativamente recentes revelaram a existência de um efeito fotovoltaico anômalo que ocorre em materiais ferroelétricos com estruturas de domínios periódicos de tal modo que, sob iluminação intensa, as paredes de domínios ferroelétricos funcionam como geradores em nanoescala de corrente fotovoltaica¹⁰. Observado em filmes finos de BiFeO₃, o efeito anômalo revelou um mecanismo fundamentalmente diferente que, em comparação com as convencionais células semicondutoras, resulta em voltagens fotovoltaicas surpreendentemente mais elevadas do que o *bandgap*¹¹ (da ordem de 10% acima do seu *bandgap*). Além dos valores de *bandgap* relativamente baixo, se comparado a outros ferroelétricos conhecidos como LiNbO₃, BaTiO₃ ou Pb(Zr,Ti)O₃, e aumentos da eficiência quântica dos portadores foto excitados em até sete ordens de grandeza⁹, conforme observado em monocristais de BiFeO₃. Apesar dessas características, a eficiência de conversão de energia muito baixa^{12,13} do BiFeO₃ (~ 0,01%) ainda é uma limitação importante para o uso desse multiferroico em aplicações reais. Por outro lado, o acoplamento de propriedades ferroicas e ópticas, o desenvolvimento recente da tecnologia para energia fotovoltaica e o empenho crescente para elucidar os mecanismos fotovoltaicos conferem potencial a esse multiferroico para o desenvolvimento da nova geração de dispositivos fotovoltaicos¹⁴.

O efeito fotovoltaico tem sido reportado em materiais ferroelétricos há algum tempo, inicialmente em cerâmicas de titanato de bário¹⁵ (BaTiO₃) e monocristais de niobato de lítio¹⁶ (LiNbO₃), em soluções sólidas¹⁷ de Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT), em cerâmicas do sistema (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ (PLZT)^{18,19} e, posteriormente, em ferroelétricos na forma de filmes finos²⁰. O efeito fotovoltaico observado em filmes finos ferroelétricos atraiu a atenção da comunidade científica pelas possibilidades de miniaturização dos dispositivos

e por potenciais aplicações em sistemas microeletromecânicos. Embora ainda não compreendido completamente, o efeito fotovoltaico em ferroelétricos ocorre quando os fótons da luz incidente, com um comprimento de onda correspondente ao *gap* de energia, são absorvidos pelo ferroelétrico com a consequente geração de portadores de carga e buracos. Os portadores (elétrons ou buracos) são impulsionados pelo campo elétrico interno induzido pela polarização resultando em uma contribuição para a saída fotovoltaica. Assim, de um modo geral, o efeito fotovoltaico em ferroelétricos é essencialmente um tipo de efeito que ocorre no volume do material (*bulk*), o que difere do efeito fotovoltaico convencional baseado em junções em semicondutores, como junção *p-n* ou junção Schottky. Nestes casos, o transporte de carga ocorre por difusão, muitas vezes limitado pela energia fotovoltaica da junção. A baixa eficiência na conversão da energia fotovoltaica frequentemente observada em filmes finos ferroelétricos, todavia, não desestimula os pesquisadores porque os mecanismos responsáveis pelo efeito ainda não foram completamente compreendidos e o potencial desses materiais fica evidenciado com o avanço gradativo das pesquisas na área.

No que concerne à conversão de energia, os materiais multiferroicos têm sido pouco explorados em comparação com conversores de energia baseados na tecnologia do silício, apesar de apresentarem elevados coeficientes piezoelétricos e parâmetros ferroelétricos. Nos materiais ferroelétricos, a estrutura de domínios permite “modelar” os processos de condução elétrica no interior do material, enquanto as paredes de domínios produzem barreiras e campos elétricos internos que podem contribuir para separação de portadores de carga em células fotovoltaicas²¹. Do ponto de vista de conversão de energia fotovoltaica em energia elétrica em multiferroicos, a existência de diferentes acoplamentos entre parâmetros de ordem e interfaces entre domínios ou diferentes materiais, sugere que o mecanismo pode ser muito mais complexo do que ocorre nas células solares convencionais. A existência de diferentes mecanismos de acoplamentos e interfaces pode levar ao aparecimento de novos fenômenos associados à conversão de energia solar em energia elétrica, além daqueles usualmente explorados na explicação de tal fenômeno, como a formação de barreiras Schottky, por exemplo. Ou seja, apresentam potencialidades para aplicações tecnológicas para conversão de energia e um arcabouço de fenômenos físicos ainda não completamente explorados e/ou compreendidos. Em especial, podem adicionar novos graus de liberdade à operação de dispositivos conversores de energia, explorando o acoplamento entre seus parâmetros de ordem, durante a operação de um dispositivo, por meio da: (1) aplicação de campos externos

elétricos (alterando-se forma e geometria dos eletrodos, por exemplo) e/ou (2) aplicação de campos magnéticos (deposição de filmes multiferroicos sobre camadas de ferritas ou compósitos granulares desses materiais com ferritas), por exemplo. Por outro lado, para a fabricação de dispositivos conversores de energia é altamente relevante o estudo de estruturas (geometria, tipos e geometria de eletrodos, encapsulamento, etc.), parâmetros indispensáveis para maximizar a figura de mérito e otimizar sua conexão a circuitos eletrônicos. A excitação de modos normais de vibração específicos, na conversão via efeito piezoelétrico direto, ou formação de plasmons de superfície, na conversão fotovoltaica, podem estar diretamente relacionados a fatores geométricos inerentes à fabricação desses dispositivos. Esses são protocolos que ainda não foram completamente explorados, investigados e entendidos pela comunidade científica e, certamente, figuram como pontos relevantes e inovadores em qualquer pesquisa na área.

O presente trabalho propõe estudar os efeitos das condições de preparação, em especial a temperatura de cristalização, sobre as propriedades elétricas e fotovoltaicas de filmes finos de BiFeO_3 , comparando com as propriedades de um diodo semiconductor comercial, e discutir sobre os possíveis efeitos que modulam os mecanismos responsáveis pela condução elétrica e resposta fotovoltaica neste sistema multiferroico.

2. Diodo semiconductor

Um diodo semiconductor é um componente eletrônico fundamental que permite a passagem de corrente elétrica em uma única direção e bloqueia a corrente na direção oposta. Ele é composto por um material semiconductor (geralmente silício ou germânio) com uma junção P-N, que é formada pela combinação de duas regiões de dopagem opostas no material semiconductor: uma região P (positiva) e uma região N (negativa). Os materiais tipo P e tipo N usados em um diodo semiconductor são formados por um processo chamado dopagem²². A dopagem é o ato de adicionar impurezas a um material semiconductor para modificar suas propriedades elétricas, criando regiões com excesso ou deficiência de portadores de carga (elétrons ou lacunas). O material tipo N é criado dopando o silício (ou outro semiconductor) com átomos que possuem mais elétrons de valência do que o silício. Esses átomos são chamados de dopantes doadores. O dopante mais comum para formar material tipo N é o fósforo (P), que possui 5 elétrons de valência²³. O silício tem 4 elétrons de valência, e quando um átomo de fósforo é introduzido no silício, ele tem um elétron extra que não está ligado à rede cristalina do silício e, portanto, se torna um elétron livre. Esse elétron pode se mover facilmente pelo material, tornando a região N rica em elétrons livres. Por outro lado, o material tipo P é formado dopando o silício com átomos são chamados de dopantes aceitadores. O dopante mais comum para formar material tipo P é o boro (B), que possui apenas 3 elétrons de valência. Quando um átomo de boro é introduzido no silício, ele cria um buraco na estrutura cristalina, porque falta um elétron para completar a ligação com os elétrons de valência do silício. Esse buraco age como um portador de carga positiva e faz com que a região tipo P seja rica em lacunas²⁴.

A junção P-N é formada quando uma região dopada como tipo P é unida a uma região dopada como tipo N. Essa junção tem características importantes que determinam o comportamento do diodo semiconductor. Quando as regiões tipo P e tipo N se juntam, ocorre um processo de difusão, onde os portadores de carga (elétrons e lacunas) se movem de uma região para a outra. Os elétrons do tipo N, que estão em excesso, se movem para a região P, e as lacunas da região P se movem para a região N. Isso cria uma zona de depleção onde não há portadores de carga livres (região de carga espacial) que dá origem a uma barreira de potencial. A barreira de potencial da zona de depleção impede a movimentação dos portadores de carga sem a aplicação de uma tensão externa. Isso é essencial para o funcionamento do diodo, pois ao conectar o diodo em polarização direta

essa barreira é superada, permitindo o fluxo de corrente elétrica²³. Entretanto, em polarização reversa, ela impede o fluxo de corrente. A Figura 1 ilustra a representação da estrutura interna de um diodo semiconductor, indicando a distribuição dos íons positivos e negativos que formam a camada de depleção na junção p-n.

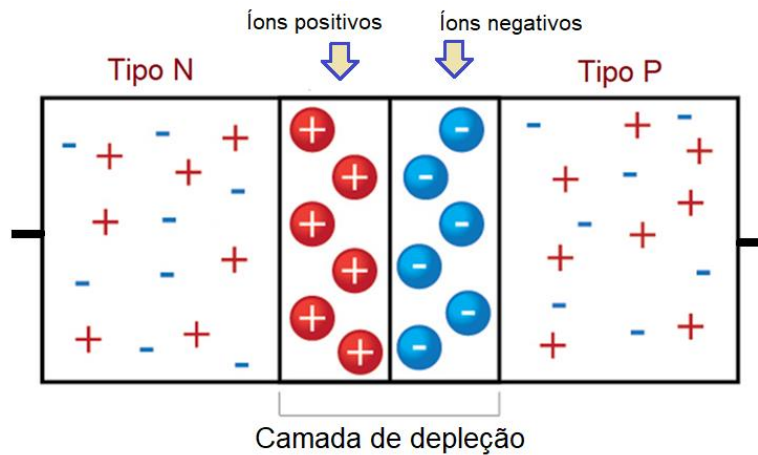


Figura 1: Representação da estrutura interna de um diodo semiconductor.

O processo de polarização de um diodo semiconductor pode ser descrito basicamente em termos dos estágios de polarização direta e polarização reversa. Esses estágios estão relacionados ao tipo de conexão do diodo em um circuito e às características da corrente elétrica por meio do diodo²⁴. A Figura 2 ilustra uma curva característica da corrente em função da voltagem (I-V) de um diodo semiconductor representando as situações de polarização direta e reversa.

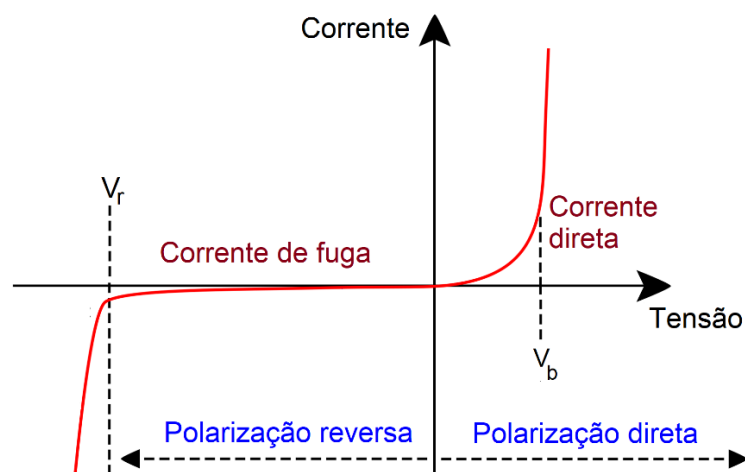


Figura 2: Curva característica da corrente em função da voltagem (I-V) de um diodo semiconductor nas situações de polarização direta e reversa, destacando os pontos de tensão de barreira (V_b) e tensão reversa máxima (V_r).

Na polarização direta, a tensão externa aplicada ao diodo faz com que o lado do ânodo (positivo) seja mais positivo do que o cátodo (negativo). Isso reduz a barreira de potencial na junção p-n, permitindo que os portadores de carga (elétrons e buracos) se movam através da junção. Neste regime, a corrente elétrica começa a fluir por meio do diodo, sendo muito pequena inicialmente até que a tensão atinja a barreira (V_b), que é a tensão mínima que o diodo precisa para conduzir corrente elétrica em polarização direta, geralmente em torno de 0,7 V para diodos de silício ou 0,3 V para diodos de germânio. Após esse ponto, a corrente aumenta rapidamente com o aumento da tensão, o que é característico da operação do diodo em polarização direta.

Na polarização reversa, a tensão externa aplicada ao diodo faz com que o lado do cátodo (negativo) seja mais positivo do que o ânodo (positivo), ou seja, a polaridade da tensão é invertida. Isso aumenta a barreira de potencial na junção p-n, impedindo o fluxo de portadores de carga através da junção. No regime de polarização reversa, nenhuma corrente significativa flui, exceto uma corrente de fuga muito pequena, por causa da movimentação de portadores minoritários. Essa corrente é chamada de corrente de fuga. Se a tensão reversa aplicada for aumentada além de um certo ponto (chamado tensão de ruptura (V_r) ou tensão de *breakdown*), o diodo pode começar a conduzir de forma irreversível, resultando em um dano permanente ao diodo²⁴.

Além desses dois estágios básicos de polarização (direta e reversa), existem dispositivos especializados que podem operar em condições específicas. No diodo zener, a polarização reversa pode ser usada de forma controlada para permitir uma condução reversa em uma tensão de ruptura específica, o que é útil para regulação de tensão. O diodo Schottky apresenta uma barreira de potencial menor (em torno de 0,2 V), o que permite um início de condução em polarização direta a uma tensão mais baixa em comparação com os diodos de silício convencionais.

3. Mecanismos de condução

Os filmes estudados neste trabalho são dielétricos, e pela literatura²⁵, podem apresentar dois tipos de mecanismos de condução: eletrodo limitado e transporte-limitado (bulk), em que o primeiro depende das propriedades elétricas na interface do eletrodo-dielétrico, como altura da barreira na interface e a massa efetiva das cargas. Já o segundo se concentra nas propriedades do dielétrico em si, como o nível de armadilha, densidade de armadilha e tempo de relaxação por exemplo. Pela bibliografia, sabe-se que um mesmo filme pode possuir mais de dois tipos de regimes de condução, sendo as de interesse desse trabalho: Emissão Schottky ou termiônica (eletrodo limitado), e as outras duas sendo limitadas por bulk (ôhmica e Condução Limitada por Carga Espacial).

3.1 Mecanismo ôhmico

Um material semiconductor possui elétrons e lacunas, podendo ter um aumento e agitação dessas cargas através da dopagem, calor ou luz. Esse movimento de elétrons e buracos, tanto na banda de condução quanto na de valência, respectivamente, tem dependência linear com o campo elétrico²⁵. Pois, então, o regime ôhmico é causado justamente pelos elétrons móveis na banda de condução e lacunas na banda de valência.

Sabe-se que um elétron livre, quando submetido a um campo elétrico \vec{E} está sujeito a uma força dada pela equação (1):

$$\vec{F} = m^* \frac{d\vec{v}}{dt} = q\vec{E} = -e\vec{E}, \quad (1)$$

sendo F é a força, m^* é a massa efetiva, v é a velocidade, t é o tempo, q é a carga elétrica que equivale ao elétron ($-e$) e E sendo o campo elétrico. Resolvendo a equação acima, acha-se a velocidade máxima dada por um campo elétrico estático (velocidade de drift, v_d), sendo μ a mobilidade dos elétrons e τ o tempo de relaxação médio para a probabilidade de dispersão desse campo, uma vez que o elétron não se encontra no vácuo, como mostra a equação (2):

$$\vec{v}_d = \frac{-e\tau}{m^*} \vec{E} = -\mu\vec{E}. \quad (2)$$

A definição de corrente é o produto entre a densidade volumétrica de cargas, ρ_v , vezes a velocidade que as cargas estão se deslocando dentro do material, como pode ser visto na equação (3):

$$\vec{J} = \rho_v \vec{v} = -ne\vec{v} = nq\vec{v}. \quad (3)$$

sendo n o número de elétrons livres por metro cúbico.

Por fim, substituindo a equação (2) na equação (3), pode-se chegar na relação linear entre campo elétrico e densidade de corrente, a chamada Lei de Ohm, dada pela equação (4) simplificada abaixo, onde σ é a condutividade elétrica.

$$\vec{J} = nq\mu\vec{E} = \sigma\vec{E} \quad (4)$$

Sabe-se que esse mecanismo aparece em baixo campo e apresenta um coeficiente angular que resulta em valores próximos de 1. Além disso, sabe-se, também, que esse mecanismo pode ser observado caso não haja a influência de nenhum outro tipo de condução existente⁴.

3.2 Emissão Schottky ou termiônica

Esse regime de condução parte do pressuposto que o fluxo de corrente depende apenas da altura da barreira de potencial ($q\phi_B$) ou seja, apenas os elétrons que conseguirem obter energia suficiente (proveniente de ativação térmica) para ultrapassar a barreira são os que irão participar do processo de condução entre o semiconductor e o metal, normalmente em alto campo. Na Figura 3 é ilustrado em termos de banda de energia.

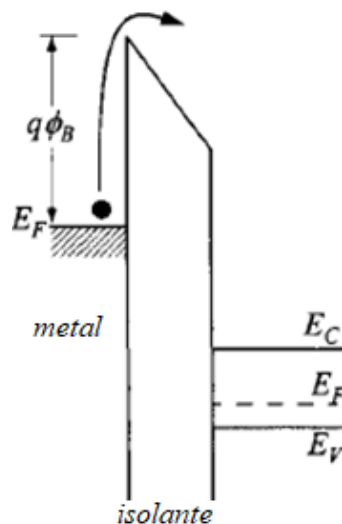


Figura 3: Ilustração do regime de condução Schottky, onde o elétron representado pelo ponto preto precisa de energia o bastante para ultrapassar a barreira de potencial $q\phi_B$ a partir do nível de Fermi (E_F), sendo E_C a banda de condução e E_V a banda de valência. Adaptado de Ref²⁶.

Em termos de equação, parte-se que a densidade de corrente então é dada por (5),

$$J = \int_{E_{Fn}+q\phi_B}^{\infty} qv_x dn \quad (5)$$

onde, $E_{Fn}+q\phi_B$ é a energia mínima requerida para que ocorra a emissão termiônica, q é a carga elétrica e v_x é a velocidade no eixo x que acontece esse processo.

Resolvendo a integral com a ajuda de algumas manipulações matemáticas e postulações físicas²⁶ (energia na banda de condução ser toda do tipo cinética), é possível enfim chegar na equação (6), que modela o regime estudado:

$$J = \frac{4\pi q m^* k_B^2}{h^3} T^2 \exp\left(\frac{-q[\phi_B - \sqrt{\frac{qE}{4\pi\epsilon_\infty\epsilon_0}}]}{k_B T}\right). \quad (6)$$

em que o J é a densidade de corrente, T é a temperatura absoluta, q é a carga eletrônica, E é o campo elétrico por meio do dielétrico, $q\phi_B$ é a altura da barreira de Schottky, k_B é a constante de Boltzmann, ϵ_0 é a permissividade do vácuo e ϵ_∞ é a permissividade relativa e h é a constante de Planck .

Ainda podemos simplificar mais a equação (6), e manipulá-la para análises gráficas com ajustes lineares para determinação dos coeficientes angulares e linear (equação (7)):

$$J = AT^2 \exp\left(\frac{-q[\phi - \sqrt{\frac{qE}{4\pi\epsilon_\infty\epsilon_0}}]}{k_B T}\right). \quad (7)$$

$$\ln(J) = \ln(AT^2) - \frac{q\phi}{k_B T} + \frac{q^2}{k_B T \sqrt{4\pi\epsilon_\infty\epsilon_0}} \sqrt{E} \quad (8)$$

sendo A a constante efetiva de Richardson. Observa-se que a incógnita é ϵ_∞ , todas as outras são constantes tabeladas, que pode ser estimado igualando a expressão em negrito da equação (8) à inclinação angular calculada por software gráficos e assim comparar o valor da permissividade experimental ao da literatura.

3.3 Condução Limitada por Carga Espacial

É um mecanismo de condução em materiais isolantes e semicondutores em que a corrente é limitada pela formação de uma região de carga espacial próxima a um dos eletrodos. Ela apresenta, sob determinadas condições, três regiões distintas em sua curva característica, dada pela Figura 4.

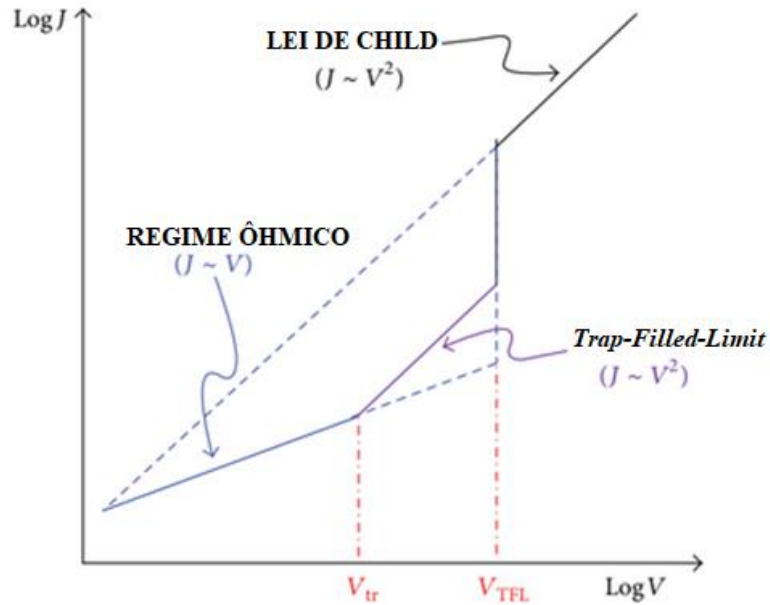


Figura 4: Curva característica do modelo SCLC, onde há três regiões distintas de condução, sendo V_{tr} a voltagem de transição e V_{TFL} a voltagem de limite de armadilha preenchida. Adaptado de Ref²⁶.

A primeira região é descrita pelo modelo ôhmico, dado pela Equação (9)

$$J_{ohm} = qn_o\mu E, \quad (9)$$

cujo coeficiente angular deve ser próximo de 1; este modelo é visto na região de baixa tensão, onde o movimento é dado pela densidade das cargas livres termicamente geradas (n_o), as quais são maiores que as cargas injetadas por um campo externo, uma vez que esses portadores injetados são capturados por armadilhas, ou seja, níveis de energia que estão na banda proibida e são provenientes de defeitos ou impurezas dentro do material. De início então, o movimento dos portadores livres é pequeno e a medida que o campo aumenta, as armadilhas continuam aprisionando cargas, como é visto na Figura 5b.

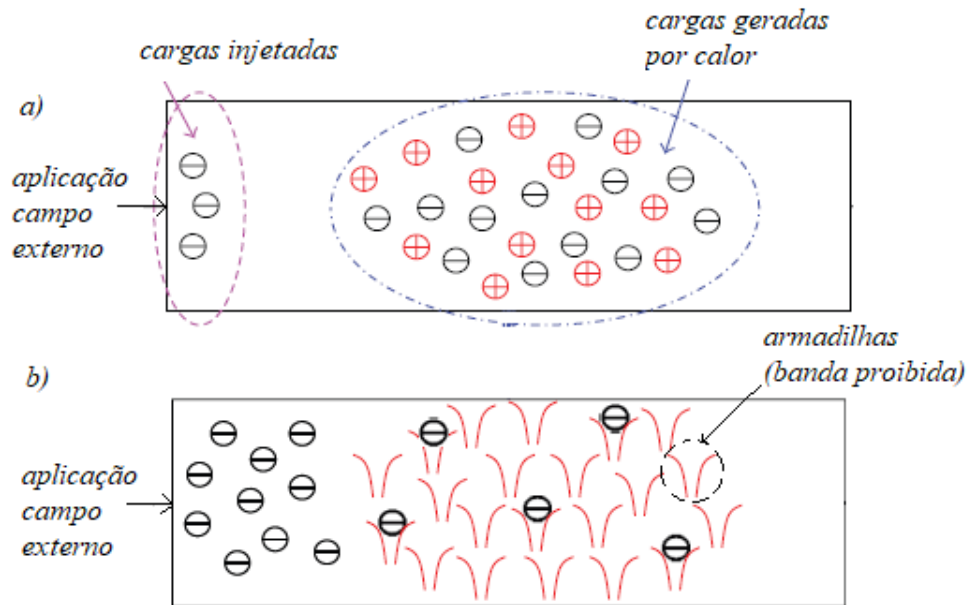


Figura 5: Visualização do que acontece dentro de um material semiconductor quando está sob influência do regime SCLC. (a) Início da aplicação do campo externo, onde as cargas geradas termicamente n_0 são maiores que os portadores injetados. (b) Logo após isso, as armadilhas começam a aprisionar as cargas livres, até o ponto de todas estarem cheias. Adaptado de Ref²⁵.

A segunda região logo em seguida, dada pela Equação (10), é descrita pelo regime de *Trap-Filled-Limit* (TFL), na qual exige-se uma inclinação de reta maior que 2 indicando um aumento abrupto na corrente, e como seu próprio nome sugere, é quando a tensão aplicada (V_{TFL}) é o suficiente para preencher todas as armadilhas presentes no dielétrico:

$$J_{TFL} = \frac{9}{8} \mu \epsilon \theta \frac{V^2}{d^3} \quad (10)$$

sendo θ a razão entre densidade de carga livre e a soma entre cargas livres e aprisionadas, e d a espessura do material. A partir de então, o restante das cargas injetadas irão finalmente se mover livres no filme, justamente por não encontrarem mais armadilhas disponíveis.

Por fim, a última região é governada pela lei de Child-Langmuir²⁵, onde estima-se uma inclinação de reta de aproximadamente 2. Ela ocorre em regime de alto campo elétrico, quando há uma forte injeção de cargas e todas as armadilhas já foram preenchidas. Nesse ponto, a corrente passa a ser totalmente limitada pela carga espacial

acumulada no material, o que restringe ainda mais a injeção de cargas livres, como pode ser visto na Figura 6.

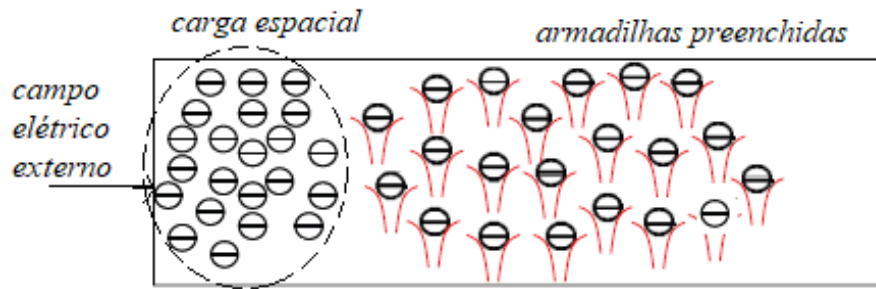


Figura 6: Criação da densidade de carga espacial a partir do acúmulo das cargas injetadas, uma vez que as armadilhas foram todas preenchidas gerando uma restrição de novas cargas livres. Adaptado de Ref²⁵.

A equação que descreve essa região é semelhante à Equação (10), porém sem o fator θ , uma vez que agora nessa etapa, esse fator se torna 1, como mostra a equação (11).

$$J_{chtd} = \frac{9}{8} \mu \varepsilon \frac{V^2}{d^3}. \quad (11)$$

4. Objetivos do estudo

O presente trabalho objetiva a análise de amostras de filmes finos de BiFeO_3 . Para atingir tal objetivo geral, definiu-se os seguintes objetivos específicos:

- 1) Os efeitos da temperatura de cristalização sob as propriedades elétricas e fotovoltaicas dos filmes;
- 2) A interrelação entre a temperatura de cristalização e os mecanismos da corrente de fuga e resposta fotovoltaica;
- 3) Mecanismo de condução predominante no material comercialmente conhecido, diodo de silício, e nos filmes finos de BiFeO_3

O estudo propõe disponibilizar informações sobre propriedades físicas de filmes finos de BiFeO_3 , com base na corrente de fuga e no efeito fotovoltaico.

5. Materiais e métodos

Essa seção será dividida no processo de síntese, caracterização elétrica e fotovoltaica dos filmes finos de BiFeO_3 .

5.1. Preparação das amostras

As amostras foram preparadas sob o método de Schwartz²⁷, semelhante ao sol-gel. Antes do processo de síntese, os nitratos foram mantidos num dessecador a vácuo, contendo sílica, em ambiente controlado (por ar-condicionado), a fim de controlar a umidade para evitar a absorção de moléculas de água do ambiente, o que pode acarretar em desvios estequiométricos, favorecendo a formação de fases secundárias²⁸.

A solução foi preparada por meio de nitrato de bismuto pentahidratado, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich $\geq 98,0\%$), e nitrato de ferro nonahidratado, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich $\geq 98,0\%$), que foram dissolvidos 0,7753g e 0,6457 g, respectivamente, em 5 ml de ácido acético glacial, CH_3COOH (Sigma-Aldrich $\geq 99,7\%$), sob agitação magnética a $57\text{ }^\circ\text{C}$ por 90 minutos. Então, a solução foi aquecida a $80\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos a fim de reduzir o volume da solução a 2 ml. Ao atingir o volume desejado, suspendeu-se o aquecimento e a solução foi mantida sob agitação magnética até atingir a temperatura ambiente ($25\text{ }^\circ\text{C}$). Então, à temperatura ambiente ($25\text{ }^\circ\text{C}$), adicionou-se 1,5 ml de metoxietanol, $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (Sigma-Aldrich $\geq 99,9\%$) para corrigir a viscosidade da solução. A solução, então, rendeu 3,5 ml de volume final.

O substrato selecionado foi o $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ não orientado. A etapa de deposição da solução no substrato foi realizada por meio do aparelho Spin-coater Chemat KW4A, com 10 segundos à 2000 rpm, depois 5000 rpm por 30 segundos. Após a rotação, a amostra foi colocada sobre a chapa quente a $200\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 minutos para remoção da água residual. Em seguida, foi feito o processo de pirólise (queima dos compostos orgânicos), em que aqueceu as amostras num forno elétrico à $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 minutos, e repetiu-se este processo (deposição, secagem e pirólise) 10 vezes a fim de atingir a espessura de 500 nm. Finalmente cristalizou-se as amostras em 4 temperaturas diferentes, cada uma por 30 minutos, indicados na Tabela 1.

Tabela 1: Resumo das condições de preparação dos filmes finos de BiFeO₃ estudados.

Amostras	Composição	Pirólise e Cristalização	Substrato
BFO-8	BiFeO ₃	500°C/10 min + 580°C/30 min	Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si(100)
BFO-9	BiFeO ₃	500°C/10 min + 600°C/30 min	Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si(100)
BFO-10	BiFeO ₃	500°C/10 min + 620°C/30 min	Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si(100)
BFO-11	BiFeO ₃	500°C/10 min + 640°C/30 min	Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si(100)

Fonte: Autor.

A escolha do substrato Pt/TiO₂/SiO₂/Si(100) não orientado foi para construir um sistema análogo ao capacitor de placas paralelas (após deposição de eletrodos de ouro), para as caracterizações elétrica e fotovoltaica, conforme será discutido na Seção 5.2.2.

5.2. Técnicas de caracterização utilizadas

Serão descritas as três técnicas experimentais empregadas para análise dos filmes finos de BiFeO₃. Os padrões de difração de raios-X foram necessários para verificar se o processo de síntese ocorreu de forma bem sucedida, a partir da confirmação da formação da fase BiFeO₃ e/ou não de fases secundárias nos filmes. Em seguida, foi realizada a caracterização elétrica para estudo das correntes de fuga e a influência da iluminação externa no mecanismo de condução predominante no BiFeO₃. Por fim, para análise do comportamento e resposta fotovoltaica dos filmes, foi feita a caracterização fotovoltaica das amostras.

5.2.1. Difração de raios-X

Uma vez concluído o processo de síntese, se fez necessário a verificação da formação da fase desejada, isto é, por meio de caracterização estrutural. Para realizar a análise da estrutura cristalina, empregou-se a técnica de Difração de Raios-X (DRX). O equipamento utilizado foi o Difrátômetro de raios-X Rigaku Ultima IV, localizado no Grupo Ferroelétricos no Departamento de Física e Química (FEIS-UNESP), utilizando a radiação K α do cobre ($\lambda = 1,6406 \text{ \AA}$), com 40 mA de corrente elétrica e 40 kV de tensão. A configuração do equipamento foi o modo “*step scan*”, $\theta - 2\theta$, na faixa de ângulo de $20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$, com incremento de $0,02^\circ$ a cada 4 s.

A Figura 7 exibe os padrões de difrações de raios-X das amostras estudadas.

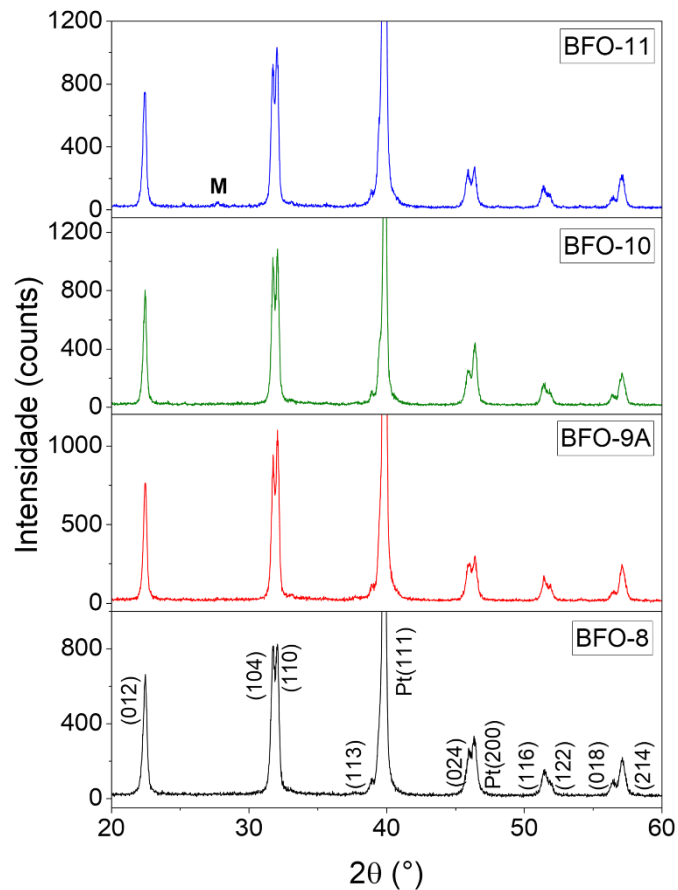


Figura 7: Padrões de difrações de raios-X das amostras. Os números dentro de parêntesis representam os planos cristalográficos correspondentes ao pico indicado; os indexados com “Pt” se referem aos picos do substrato de platina e **M** indica a presença da fase rica em ferro, mulita $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_4$. Adaptado de Ref²⁹.

Todas as amostras, conforme a Figura 7, estão bem cristalizadas e monofásicas, com exceção da amostra BFO-11 (cristalizada a 640 °C), o qual apresenta uma proeminência próximo a 28,0 °, indicando a fase mulita. Os motivos da presença e formação da fase mulita nesta amostra, bem como as discussões da influência desta fase sobre as propriedades físicas, aqui, analisadas, não são do escopo deste trabalho. Portanto, esta seção dedica-se, apenas, a apresentar a fase da amostra a qual está sendo estudada, isso é, a fase perovskita da ferrita de bismuto, BiFeO_3 . É importante dizer que esses filmes foram preparados por um discente de mestrado e informações mais detalhadas podem ser encontradas na Ref²⁹.

5.2.2. Caracterizações elétricas

Foram depositados sobre os filmes finos, eletrodos de ouro circulares de 340 nm^2 aproximadamente, via técnica *dc sputtering*, usando um sistema de Scancoat Boc Edwards, sob uma corrente de 20 mA e tensão de 1,5 kV. Os eletrodos foram arranjados num padrão de matriz 4x4 ou 5x5, dependendo do tamanho (área) da amostra. Foi usado tinta prata para conectar o filme de platina a um dos terminais do eletrômetro Keithley 6517B, servindo também como referência e identificação dos eletrodos (por meio de um vetor localizador). É possível visualizar na Figura 8 uma ilustração do sistema metal/ferroelétrico/metal, composto por ouro, BiFeO_3 e platina, respectivamente.

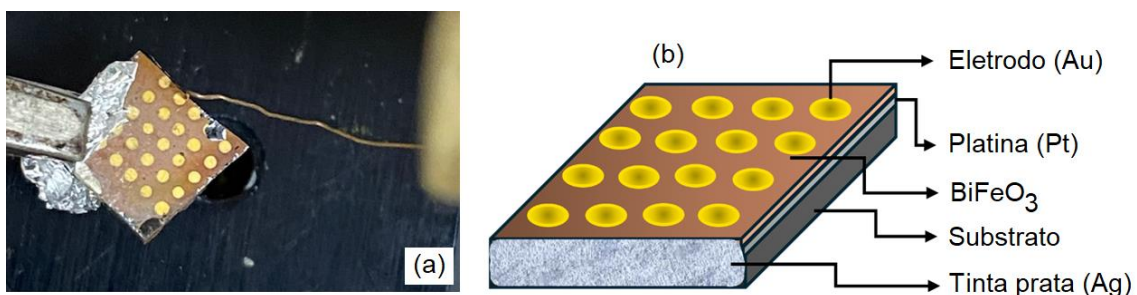


Figura 8: (a) Fotografia de um filme de BiFeO_3 com eletrodos. (b) Sistema análogo ao capacitor de placas paralelas da amostra estudada, do tipo metal/ferroelétrico/metal. O vetor localizador de eletrodos foi construído a partir do sistema de coordenadas usando a tinta prata como referencial. A tinta prata foi utilizada a fim de conectar a armadura de baixo (platina) com o sensor do equipamento. Adaptado da Ref.²⁹.

O outro terminal do eletrômetro (fio de cobre) foi conectado a um dos eletrodos do filme, escolhidos arbitrariamente, e a medida foi executada 5 vezes em temperatura ambiente (298,15 K), para garantir a reprodutibilidade dos resultados, aplicando-se uma tensão de -1,2 V a 1,2 V, com passos de $\pm 0,02 \text{ V}$, no escuro e sob iluminação de *laser* verde ($\lambda = 532 \text{ nm}$), datando o parâmetro elétrico de corrente por meio do *software* Current Voltage Sweep. Foi necessário repetir o processo com cuidado, pois alguns eletrodos se encontravam em curto circuito, ocasionando já no começo do experimento valores altos de corrente elétrica (na ordem de miliAmperes), o que poderia danificar o aparelho usado na medição.

Por causa da possibilidade de haver flutuações nos valores da espessura – por conta de erros de homogeneização do *spin-coating*³⁰– e flutuações nos valores da área do eletrodo, adotou-se para os cálculos de densidade de corrente e campo elétrico duas

condições: espessura constante de 500 nm e área de 340 nm², e a distribuição de corrente na placa ser uniforme, tal que $J = I/A$ e $E = V/d$, onde d é a espessura do filme, A é a área do eletrodo, V é a tensão elétrica e I a corrente elétrica. A partir das curvas $J(E)$ é possível mapear o comportamento do filme e discutir sobre os mecanismos de condução presentes nas amostras.

5.2.3. Caracterizações fotovoltaicas

Para o estudo do desempenho fotovoltaico, foi montado um circuito em série no eletrômetro, pois não há tensão de fundo, apenas corrente. Com ajuda de uma caixa, foi deixado cada uma das 4 amostras no escuro, com o *laser* verde preparado para incidir nos eletrodos. Em seguida, com o *software* Current-time, que coletou os valores de corrente em função do tempo, executou-se o programa e a fonte de incidência luminosa foi ligada e desligada a cada 10 segundos, respectivamente, atentando-se para deixar a luz ligada e desligada pela mesma quantidade de tempo. A configuração da polaridade foi a mesma para todos os eletrodos, negativa. Por fim, fez-se o tratamento de dados no Origin.

6. Resultados e discussão

Essa seção é dividida nos resultados obtidos da caracterização elétrica do diodo comercial 1N4007, dos filmes finos de BiFeO₃ e as caracterizações fotovoltaicas dessas amostras.

6.1. Caracterização elétrica do diodo semicondutor

Um diodo comercial 1N4007 foi utilizado para a obtenção da curva característica corrente-voltagem (I-V) e como referência para as discussões sobre os filmes de BiFeO₃. Para a caracterização elétrica, o invólucro do diodo foi removido para expor a junção para detalhar os efeitos da iluminação sobre a resposta elétrica do diodo em comparação com a caracterização no escuro. A Figura 9 apresenta um resumo das caracterizações das curvas I-V obtidas do diodo comercial estudado. A Figura 9(a) apresenta as curvas do diodo em escala linear, obtidas no escuro sob polarização direta e reversa e medidas no intervalo de $\pm 2,0$ V. As medidas foram realizadas para uma tensão reversa entre 0 V e a tensão de ruptura do diodo V_r . A Figura 9(b) apresenta a curva I-V do diodo em escala linear, obtida no escuro sob polarização direta, ilustrando a tensão de barreira medida $V_b = 0,63$ V (ou tensão de condução). O valor de V_b obtido pelo método gráfico ilustrado na Figura 9 (b) está muito próximo ao valor de 0,7 V reportado na literatura²⁴ para o diodo de silício estudado.

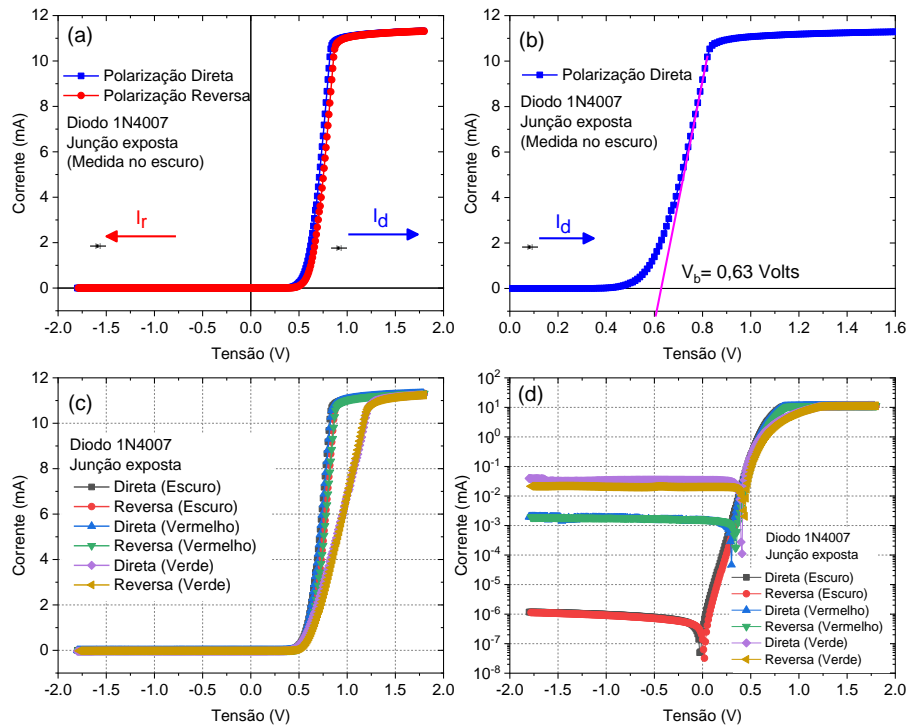


Figura 9: Curvas corrente-voltagem (I-V) obtidas para um diodo comercial 1N4007 com a junção exposta. (a) Curvas I-V do diodo em escala linear, medida no escuro sob polarização direta e reversa; (b) Curva do diodo em escala linear, medida no escuro sob polarização direta ilustrando a tensão de condução V_b ; (c) Curvas lineares medidas sob polarização direta e reversa no escuro, sob iluminação monocromática (*laser*) vermelho e verde; (d) Curvas I-V com a corrente elétrica em escala logarítmica medidas sob polarização direta e reversa no escuro, sob iluminação *laser* vermelho e verde.

A Figura 9(c) resume as curvas I-V apresentadas em escala linear, medidas no escuro, e sob iluminação *laser* vermelho e verde sob polarização direta e reversa. Nesta figura não se observa histereses nas curvas I-V obtidas sob polarização direta e reversa no escuro ou sob iluminação, além disso as curvas obtidas no escuro e com *laser* vermelho têm essencialmente o mesmo perfil. As curvas obtidas sob iluminação verde em polarização direta e reversa apresentam uma corrente elétrica cerca de 54 % menor se comparada às medidas obtidas no escuro e sob luz vermelha, de aproximadamente 6 mA para medida em 1,0 V sob luz verde e 11 mA no escuro e sob luz vermelha para a mesma tensão. Finalmente, a Figura 9(d) apresenta as mesmas medidas da Figura 9(c), mas com os dados reorganizados, com a corrente elétrica apresentada em escala logarítmica. Na Figura 9(d), o efeito da iluminação fica evidenciado, especialmente, na corrente de fuga,

tal que a corrente de fuga medida em -1,5 V no escuro é de -1,0 nA. Já a corrente de fuga sob luz vermelha (-1,8 μ A) e sob luz verde (-24 μ A) para a mesma voltagem é três ordens de grandeza maior nos regimes de polarização direta e reversa. Concluído este estudo preliminar, estudos da corrente-voltagem, dos mecanismos de condução e da resposta fotovoltaica de filmes de BiFeO₃ também foram realizados, cujos resultados serão apresentados nas seções seguintes.

6.2. Estudo da corrente-voltagem dos filmes de BiFeO₃

Nesse estudo, diferente do diodo, foi utilizado como iluminação apenas a *laser* verde e a referência no escuro. Na Figura 10 é apresentado um resumo das caracterizações das curvas lineares I-V obtidas para um eletrodo de cada amostra, em que mostram a polarização reversa e direta, medidas numa faixa de -1,2 V a 1,2 V. A principal diferença entre essas curvas e as da Figura 9(c) é que há corrente elétrica para tensões negativas, chegando até 200 nA para -1,2V, como é o caso da Figura 9(a). Além disso, os filmes não possuem valor mínimo de tensão positiva para que haja início da condução (como é o caso da tensão de barreira do diodo), e todas as figuras abaixo não apresentarem a região de saturação.

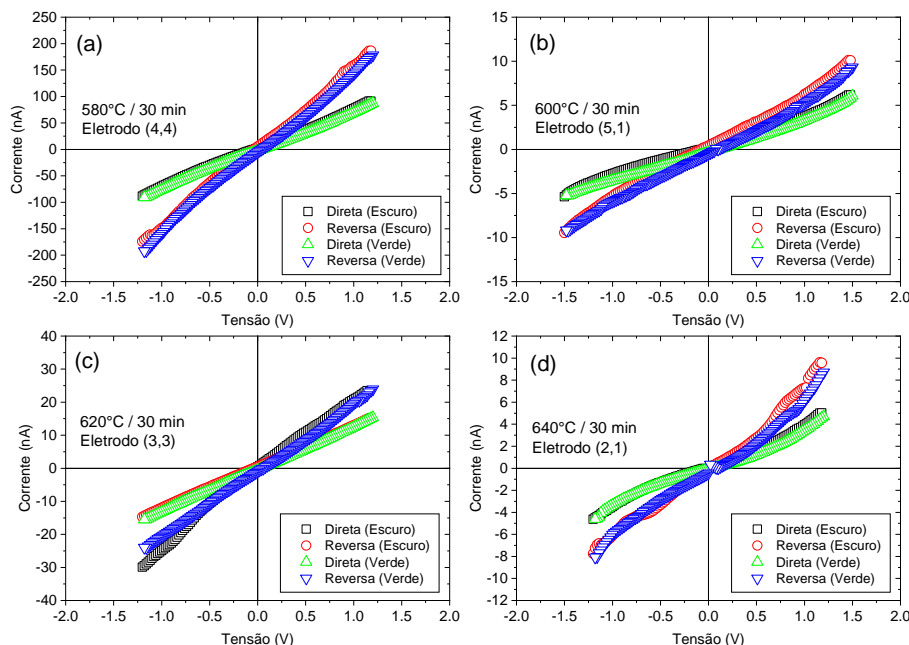


Figura 10: Curvas corrente-voltagem (I-V) em escala linear obtidas para os filmes finos de BiFeO₃ depositados sobre substratos de Pt/TiO₂/SiO₂/Si(100) e cristalizados a: (a) 580 °C/30 min, (b) 600 °C/30 min, (c) 620 °C/30 min e (d) 640 °C/30 min.

A Figura 11 apresenta as mesmas medidas da Figura 10, porém, numa escala logarítmica. Aqui fica nítido a influência da iluminação sob os valores da corrente de fuga, que aumentam sob o efeito da incidência de luz. A Figura 11(c) apresenta o maior aumento de corrente (aproximadamente 97,9 %), sendo de 15,11 nA no escuro para 29,9 nA no verde, ambas em 1,2 V. A amostra que apresentou o menor aumento de corrente elétrica foi a amostra de 600 °C (Figura 11 (b)) em que a variação foi de 51,16 % entre 6,16 nA no escuro e 9,31 nA no *laser* verde. As amostras de 640 °C e de 580 °C apresentaram variações de 73,30 % e 90,9 %, respectivamente. Esse aumento da densidade de corrente elétrica pode ser explicado devido ao valor do *bandgap* dos filmes finos serem menores que a energia do laser ($\lambda = 532\text{nm}$ equivale a aproximadamente 2,3 eV). No trabalho da referência 29, foi realizado medidas de espectroscopia ultravioleta-visível (UV-Vis), o qual foi possível estimar os valores de *bandgap*, sendo que para todas as amostras foram obtidos valores de energia menores que da radiação do *laser* verde.

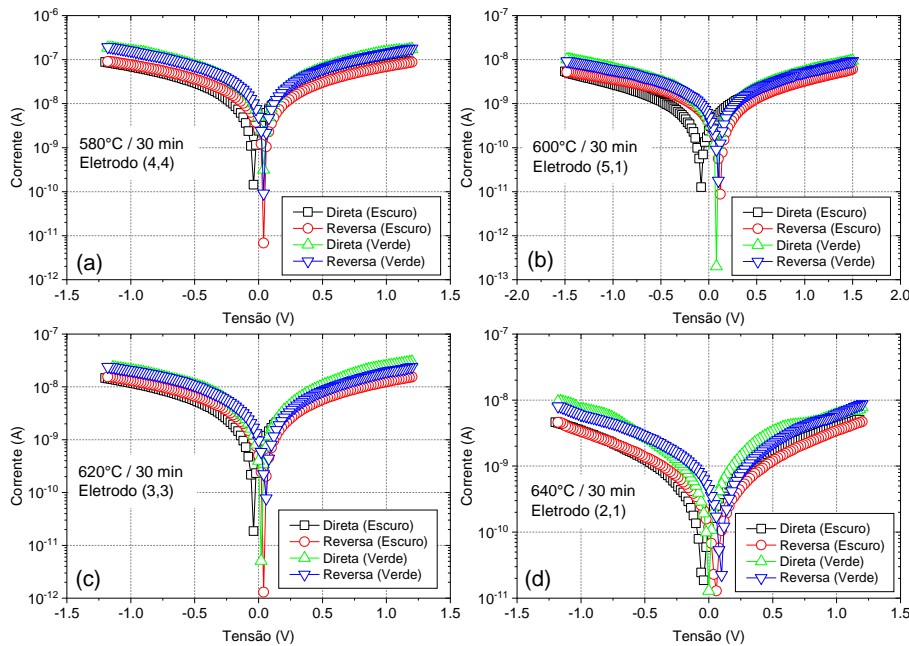


Figura 11: Curvas corrente-voltagem (I-V) em escala monolog obtidas para os filmes finos de BiFeO_3 depositados sobre substratos de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ e cristalizados a (a) 580 °C/30 min, (b) 600 °C/30 min, (c) 620 °C/30 min e (d) 640 °C/30 min. As curvas I-V foram obtidas no escuro e sob iluminação verde em polarização direta e reversa.

Na Figura 12, é apresentado um resumo das curvas de caracterização elétrica das quatro amostras, evidenciando como a temperatura de cristalização influenciou a corrente de fuga. A análise revela que a amostra cristalizada a 600 °C apresentou a menor corrente

de fuga, enquanto a amostra de 580 °C exibiu a maior corrente de fuga, sendo quase 10² vezes maior. Este efeito da temperatura de cristalização sobre os valores e comportamentos da condutividade elétrica das amostras pode residir na formação e presença de vacâncias de oxigênio e efeitos da ação cooperativa dos domínios ferroelétricos que, essencialmente, modulam as propriedades funcionais da ferrita de bismuto³¹⁻³⁴. As vacâncias de oxigênio atuam como doadoras de elétrons para a rede que, na tentativa de compensação de cargas, reduz o Fe³⁺ para Fe²⁺ (vide seção 3.2 da referência 29), além de, potencialmente, ancorar os domínios ferroelétricos. O ferro reduzido na estrutura do BiFeO₃ é um dos principais responsáveis pela corrente de fuga. Ainda mais, é esperado de cerâmicas que o aumento da condutividade elétrica seja proporcional ao aumento da temperatura (que, neste estudo, é a de cristalização, uma vez que as medidas foram realizadas à temperatura ambiente, 25 °C), o que não foi observado na Figura 12. Pode-se discutir, brevemente, as razões deste comportamento ao analisar os mecanismo de condução da próxima seção.

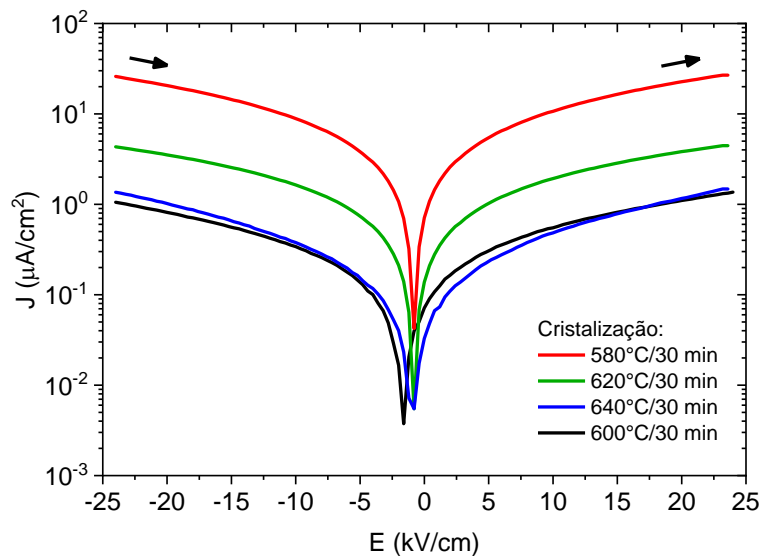


Figura 12: Curvas corrente-voltagem (I-V) em escala monolog obtidas sob polarização direta no escuro para os filmes finos de BiFeO₃ depositados sobre substratos de Pt/TiO₂/SiO₂/Si(100) e cristalizados a (a) 580 °C/30 min, (b) 600 °C/30 min, (c) 620 °C/30 min e (d) 640 °C/30 min.

6.3. Mecanismos de condução nos filmes de BiFeO₃

Serão estudados, mais detalhadamente, três mecanismos de condução, que são frequentemente observados em filmes dielétricos, especialmente em filmes finos de

ferrita de bismuto³⁵: emissão Schottky ou termiônica, ôhmico e Condução Limitada por Carga Espacial (*Space-charge-limited current*, SCLC). Na literatura também é reportado os mecanismos de Poole-Frenkel e o tunelamento Fowler-Nordheim, porém o primeiro é observado para campos externos maiores que 1 MV/cm e numa temperatura acima de 400 K³⁶, e, o segundo, é detectado frequentemente em filmes de espessuras menores que 50 nm³⁷. Uma vez que os filmes estudados não se encontram nas condições físicas necessárias para serem facilmente detectados, ambos regimes foram descartados inicialmente.

A Figura 13 apresenta os gráficos em escala logarítmica com os ajustes lineares de cada curva para análise dos valores de coeficiente angular m de cada amostra, sendo esse parâmetro adimensional. É possível observar que, em todas as figuras o comportamento da reta não mudou significativamente, dado os valores de inclinação bem próximos quando no escuro e sob iluminação verde, indicando que todas as amostras apresentam condutividade elétrica no regime ôhmico, sendo coerente com o esperado para baixos campos elétricos aplicados. Além disso, o aumento da corrente elétrica sob iluminação do *laser* verde, reside em: ao incidir luz nos filmes, fornece-se energia aos elétrons que, conseqüentemente, aumenta a probabilidade destes portadores serem promovidos para a banda de condução, isso é, aumenta a densidade de portadores de cargas a serem conduzidos, o que explica o deslocamento vertical das curvas sob *laser* verde.

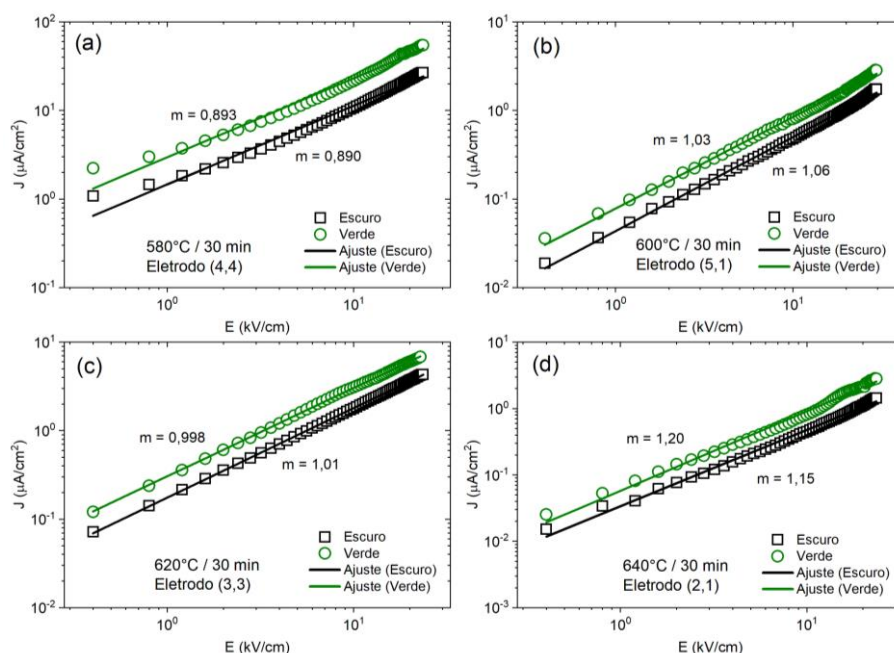


Figura 13: Curvas da densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado (J-E) em escala logarítmica obtidas para os filmes finos de BiFeO_3 , depositados sobre substratos de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ e cristalizados a (a) $580^\circ\text{C}/30\text{ min}$, (b) $600^\circ\text{C}/30\text{ min}$, (c) $620^\circ\text{C}/30\text{ min}$ e (d) $640^\circ\text{C}/30\text{ min}$. As linhas representam ajustes lineares dos pontos experimentais.

Uma vez que as amostras são bem finas e sensíveis, pode ser que alguns pontos fora da curva sejam resultados de erros experimentais e de ambiente (além do próprio processo de síntese e temperatura a qual os filmes foram tratados), e isso explique os valores da Tabela 2.

Tabela 2: Resumo dos valores dos coeficientes angulares (m) obtidos a partir dos ajustes lineares na Figura para os diferentes filmes de BiFeO_3 estudados, para medidas realizadas no escuro e sob luz verde.

Amostra	m (escuro)	m (luz verde)
BFO-8	$0,9 \pm 0,2$	$0,89 \pm 0,02$
BFO-9	$1,060 \pm 0,005$	$1,030 \pm 0,006$
BFO-10	$1,030 \pm 0,001$	$0,998 \pm 0,003$
BFO-11	$1,15 \pm 0,01$	$1,20 \pm 0,01$

Fonte: Autor.

A partir dos valores de coeficiente angular, obtidos através dos ajustes lineares de cada curva, e dada faixa de campo a qual foram submetidas as amostras, é possível observar (conforme discutido anteriormente) um comportamento ôhmico em todas as amostras, em razão de que os valores de inclinação angular variam de 0,890 a 1,20, que são próximos de 1, o que caracteriza o regime ôhmico.

É possível, ainda, sustentar a hipótese de que o mecanismo de condução elétrica SCLC esteja, de fato, presente nas amostras, por duas razões principais. Primeiramente, o campo elétrico aplicado foi relativamente baixo; e além disso, alguns pontos na parte extrema do campo elétrico aplicado, apresentam um comportamento de aumento abrupto (maior que 2) quando considerada uma reta e realizado o ajuste linear. Devido a pouca densidade de pontos da reta, é difícil avaliar categoricamente que esta região exibe o comportamento da região TFL (*trap-filled-limit*, $m > 2$). Contudo, é cabível destacar que há a possibilidade de se detectar as regiões completas do regime SCLC nas amostras considerando a aplicação de campo elétrico maior.

Na Figura 14 temos os gráficos para o cenário do mecanismo Schottky, e apesar das curvas terem ajustes quase lineares em altos campos elétricos aplicados, especialmente a Figura 14(d), os valores da permissividade dielétrica óptica são todos abaixo do mínimo valor fisicamente possível ($\epsilon_{\infty} < 1$), conforme mostrado na Tabela 3.

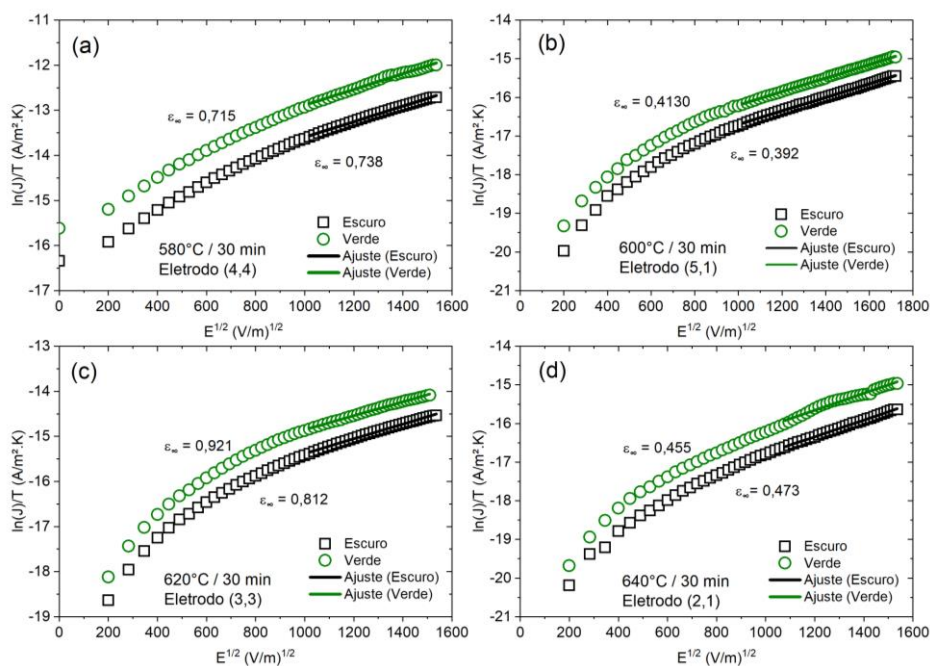


Figura 14: Curvas da densidade de corrente elétrica em função do campo elétrico aplicado para análise do modelo Schottky dos filmes finos de BiFeO_3 depositados sobre substratos de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ e cristalizados a (a) $580^\circ\text{C}/30\text{ min}$, (b) $600^\circ\text{C}/30\text{ min}$, (c) $620^\circ\text{C}/30\text{ min}$ e (d) $640^\circ\text{C}/30\text{ min}$. As linhas representam ajustes lineares dos pontos experimentais.

Tabela 3: Resumo dos valores dos valores da permissividade dielétrica óptica (ϵ_∞) obtidos a partir dos ajustes lineares na Figura considerando o modelo Schottky para os diferentes filmes de BiFeO_3 estudados, para medidas realizadas no escuro e sob luz verde.

Amostra	ϵ_∞ (escuro)	ϵ_∞ (luz verde)
BFO-8	0,738	0,715
BFO-9	0,392	0,413
BFO-10	0,812	0,921
BFO-11	0,473	0,455

Fonte: Autor.

A literatura³⁸ nos dá a relação entre a permissividade dielétrica e o índice de refração n : $\epsilon_\infty = n^2$ e uma vez tendo o índice de refração como $n = 2,5$ ($\epsilon_\infty = 6,25$) para filmes finos de BFO, é possível dizer então que, com os valores estimados para permissividade neste trabalho, o regime de condução Schottky não é o dominante nas

amostras, ainda mais considerando que o regime termiônico é mais evidente quando há uma variação na temperatura e aparece normalmente em alto campo.

6.4. Caracterização fotovoltaica dos filmes de BiFeO₃

Para o desempenho fotovoltaico, a Figura 15 foi estudada em todos os detalhes, uma vez que as medições foram feitas todas sob as mesmas condições (polarização negativa e ciclo de 10 s). Porém, a Figura 15(a) e Figura 15(b) apresentam valores de fotocorrente positivos, enquanto as Figura 15(c) e Figura 15(d) apresentam valores de fotocorrente negativos. Isso sugere que o material das amostras de 580 °C e 600 °C são do tipo P (buracos como portadores de cargas majoritários) e as outras duas, de 620 °C e 640 °C são do tipo N (elétrons como portadores de cargas majoritários), indicando, como hipótese, uma mudança no tipo portador de carga dominante. É necessário destacar, também, que considerando apenas os recursos e resultados experimentais deste trabalho, não é possível afirmar ou não o que causa essa inversão de fotocorrente.

A análise foi feita para um eletrodo de cada amostra, não sendo viável concluir definitivamente se esse efeito é algo global ou local, ou seja, as análises aqui empregadas residem em uma análise local. É possível ainda verificar que, em módulo, o portador de carga responsável pela fotocorrente negativa é mais eficiente que o portador responsável pela fotocorrente positiva, tendo em vista que a amostra de 640 °C possui um valor de fotocorrente maior que o filme de 600 °C, mesmo que numa escala de 10^{-9} A essa diferente pareça irrelevante levando em consideração uma pequena variação de, aproximadamente, 0,5 nA. Como não foi aplicada uma tensão de polarização positiva, não é possível concluir se a troca de tensão de polarização externa influencia os domínios ferroelétricos, alterando ou não o sentido da fotocorrente. O desempenho fotovoltaico e a condutividade elétrica estão fortemente associados à ação cooperativa dos domínios ferroelétricos no material que atuam como fotogeradores por meio da separação efetiva dos pares elétron-buracos³⁹. Uma questão relevante de se levantar é se as vacâncias de oxigênio desempenham algum papel nas amostras, seja ancorando os domínios ferroelétricos, seja formando camadas entre o filme e o substrato. Tal possibilidade pode elucidar a explicação da mudança de comportamento observado da fotocorrente, ainda mais se for considerado a necessidade de avaliar sua variação em função da tensão de polarização aplicada⁴⁰.

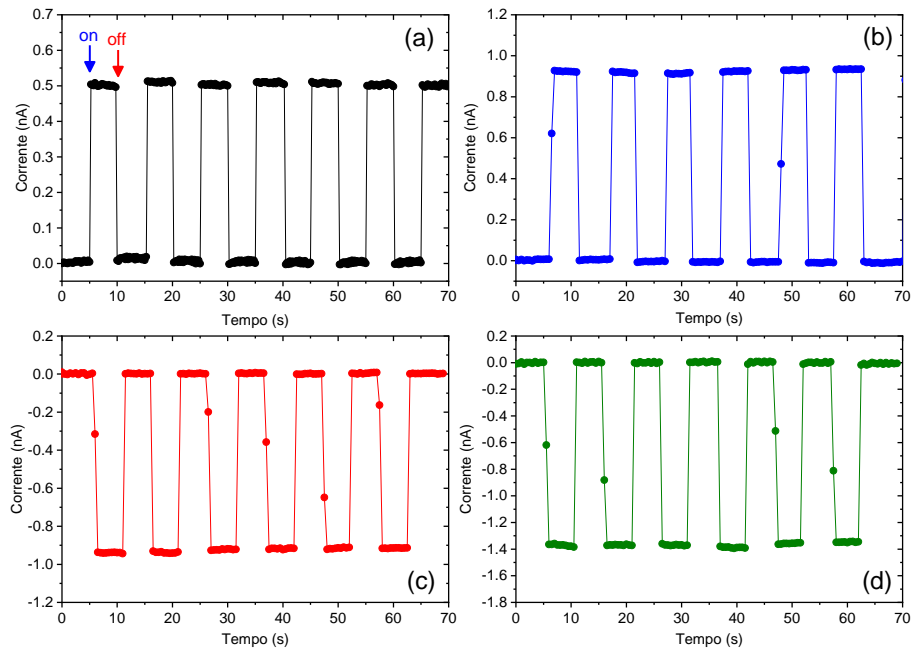


Figura 15: Curvas da fotocorrente em função do tempo dos filmes de BiFeO₃ depositados sobre substratos de Pt/TiO₂/SiO₂/Si(100) e cristalizados a (a) 580 °C/30 min, (b) 600 °C/30 min, (c) 620 °C/30 min e (d) 640 °C/30 min. As medidas foram realizadas iluminando (*on-off*) os filmes com *laser* verde ($\lambda = 532$ nm).

7. Conclusões

Pode-se concluir que o processo de captação e análise de dados do diodo foi bem sucedido uma vez que sua curva característica corresponde com a da literatura. O estudo do diodo foi necessário para aprofundar o conhecimento dos semicondutores e suas curvas típicas nas caracterizações elétricas. No BiFeO_3 , as curvas de corrente elétrica exibiram um comportamento de regime ôhmico em todas as amostras, evidenciado pelo valor estimado da inclinação da reta. Ainda mais, comparando as amostras de maior e menor corrente de fuga, houve uma diferença de 2 ordens de grandeza. Na caracterização fotovoltaica, foi observado, que a amostra com maior corrente de fuga também apresentou o menor desempenho fotovoltaico, embora a amostra tratada a $600\text{ }^\circ\text{C}$ não tenha apresentado a maior fotocorrente em módulo, analogamente. Assim, o maior valor em módulo de fotocorrente foi observado na amostra tratada a $640\text{ }^\circ\text{C}$, o que sugere que é a amostra mais sensível à luz verde, exibindo valores de fotocorrente induzida de aproximadamente $1,4\text{ nA}$, isso é, $0,5\text{ nA}$ maior que a amostra tratada a $600\text{ }^\circ\text{C}$. Todos esses efeitos e fenômenos estudados elucidam a crucialidade da temperatura de cristalização e a necessidade de um controle rigoroso das condições de síntese de filmes finos de BFO, para obtenção e modulação de propriedades funcionais desejadas.

8. Referências

- ¹ Catalan, Gustau, e James F. Scott. “Physics and Applications of Bismuth Ferrite”. *Advanced Materials*, vol. 21, n° 24, junho de 2009, p. 2463–85.
- ² Baek, Seung-Hyub, et al. “The Nature of Polarization Fatigue in BiFeO₃”. *Advanced Materials*, vol. 23, n° 14, abril de 2011, p. 1621–25.
- ³ Bibes, Manuel, e Agnès Barthélémy. “Towards a Magnetoelectric Memory”. *Nature Materials*, vol. 7, n° 6, junho de 2008, p. 425–26.
- ⁴ Hill, Nicola A. “Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics?” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, n° 29, julho de 2000, p. 6694–709.
- ⁵ Choi, T., et al. “Switchable Ferroelectric Diode and Photovoltaic Effect in BiFeO₃”. *Science*, vol. 324, n° 5923, abril de 2009, p. 63–66.
- ⁶ Gao, T. et al. A review: preparation of bismuth ferrite nanoparticles and its applications in visible-light induced photocatalysis. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 40, 97-109 (2015).
- ⁷ Kundys, B., et al. “Light-Induced Size Changes in BiFeO₃ Crystals”. *Nature Materials*, vol. 9, n° 10, outubro de 2010, p. 803–05.
- ⁸ Sando, D., et al. “Large Elasto-Optic Effect and Reversible Electrochromism in Multiferroic BiFeO₃”. *Nature Communications*, vol. 7, n° 1, fevereiro de 2016, p. 10718.
- ⁹ Alexe, Marin, e Dietrich Hesse. “Tip-Enhanced Photovoltaic Effects in Bismuth Ferrite”. *Nature Communications*, vol. 2, n° 1, março de 2011, p. 256.
- ¹⁰ Seidel, Jan, et al. “Efficient Photovoltaic Current Generation at Ferroelectric Domain Walls”. *Physical Review Letters*, vol. 107, n° 12, setembro de 2011, p. 126805.
- ¹¹ Yang, S., Seidel, J., Byrnes, S. *et al.* Above-bandgap voltages from ferroelectric photovoltaic devices. *Nature Nanotech* **5**, 143–147 (2010).
- ¹² Yang, S. Y., et al. “Photovoltaic Effects in BiFeO₃”. *Applied Physics Letters*, vol. 95, n° 6, agosto de 2009, p. 062909.
- ¹³ Chakrabarty, Joyprokash, et al. “Photovoltaic Properties of Multiferroic BiFeO₃/BiCrO₃ Heterostructures”. *Journal of the American Ceramic Society*, organizado por D. D. Viehland, vol. 97, n° 6, junho de 2014, p. 1837–40.
- ¹⁴ A. Jalaja, M., e Soma Dutta. “Ferroelectrics And Multiferroics For Next Generation Photovoltaics”. *Advanced Materials Letters*, vol. 6, n° 7, julho de 2015, p. 568–84.
- ¹⁵ Chynoweth, A. G. “Surface Space-Charge Layers in Barium Titanate”. *Physical Review*, vol. 102, n° 3, maio de 1956, p. 705–14.

- ¹⁶ Chen, F. S. “Optically Induced Change of Refractive Indices in LiNbO₃ and LiTaO₃”. *Journal of Applied Physics*, vol. 40, n° 8, julho de 1969, p. 3389–96.
- ¹⁷ Li, JF., Tatagi, K. & Zhang, BP. PLZT ceramics from mechanically alloyed powder and their anomalous photovoltaic effect. *Journal of Materials Science* **39**, 2879–2882 (2004).
- ¹⁸ Land, C. E., e P. S. Peercy. “Photoferroelectric Effects in PLZT Ceramics”. *Ferroelectrics*, vol. 22, n° 1, janeiro de 1978, p. 677–79.
- ¹⁹ C. E. Land, "Photoferroelectric image storage in antiferroelectric-phase PLZT ceramics," in *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 26, no. 8, pp. 1143-1147, Aug. 1979, doi: 10.1109/T-ED.1979.19565.
- ²⁰ Yang, Y. S., et al. “Schottky Barrier Effects in the Photocurrent of Sol–Gel Derived Lead Zirconate Titanate Thin Film Capacitors”. *Applied Physics Letters*, vol. 76, n° 6, fevereiro de 2000, p. 774–76.
- ²¹ Maksymovych, Peter, et al. “Tunable Metallic Conductance in Ferroelectric Nanodomains”. *Nano Letters*, vol. 12, n° 1, janeiro de 2012, p. 209–13.
- ²² D. Halliday, R. Resnick. *Fundamentos de Física*. 10^o ed, vol. 3, LTC, Livros Técnicos E Científicos, 2015.
- ²³ Malvino, A. P., *Eletrônica*, 7a ed. vol. 1 e 2, McGraw-Hill, 2008.
- ²⁴ Sedra, A.S. & Smith, K.C., "Microeletrônica", 5a edição, Makron do Brasil, 2007, 864p
- ²⁵ Chiu, Fu-Chien. “A Review on Conduction Mechanisms in Dielectric Films”. *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2014, 2014, p. 1–18.
- ²⁶ Sze, S. M., e Kwok Kwok Ng. *Physics of Semiconductor Devices*. 3. ed, Wiley-Interscience, 2007.
- ²⁷ Assink, R. A., e R. W. Schwartz. “Proton and Carbon-13 NMR Investigations of Lead Zirconate Titanate (Pb(Zr,Ti)O₃) Thin-Film Precursor Solutions”. *Chemistry of Materials*, vol. 5, no 4, abril de 1993, p. 511–17. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1021/cm00028a019>.
- ²⁸ Brinker, C. Jeffrey, e George W. Scherer. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Elsevier Science, 2014.
- ²⁹ Teixeira, M. A. M. Influence of crystallization temperature on physical and chemical properties of BiFeO₃ thin films. 99 f. 2025. Dissertation (Master Degree in Materials Science) – São Paulo State University - UNESP, Ilha Solteira, 2025.

- ³⁰ Zhang, Qi, et al. “Chemical Route Derived Bismuth Ferrite Thin Films and Nanomaterials”. *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 4, no 19, 2016, p. 4092–124.
- ³¹ X. Wang, C. Wang, X. Yao, Y. Zhou, N. Liang, Q. Jin, K. Chen, M. He, E. Guo, C. Ge, G. Yang, and K. Jin, “Reduced Leakage Current and Enhanced Photovoltaic Effect in Zn-Doped BiFeO₃ Thin Films,” *ACS Appl. Electron. Mater.* **5**(2), 1234–1242 (2023).
- ³² Y.P. Wang, L. Zhou, M.F. Zhang, X.Y. Chen, J.-M. Liu, and Z.G. Liu, “Room-temperature saturated ferroelectric polarization in BiFeO₃ ceramics synthesized by rapid liquid phase sintering,” *Applied Physics Letters* **84**(10), 1731–1733 (2004).
- ³³ J. Wu, J. Wang, D. Xiao, and J. Zhu, “Migration Kinetics of Oxygen Vacancies in Mn-Modified BiFeO₃ Thin Films,” *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3**(7), 2504–2511 (2011).
- ³⁴ J. Dho, X. Qi, H. Kim, J.L. MacManus-Driscoll, and M.G. Blamire, “Large Electric Polarization and Exchange Bias in Multiferroic BiFeO₃,” *Advanced Materials* **18**(11), 1445–1448 (2006).
- ³⁵ I. S. Golovina, M. Falmbigl, A. V. Plokhikh, T. C. Parker, C. Johnson, and J. E. Spanier, “Effect of annealing conditions on the electrical properties of ald-grown polycrystalline bifeo 3 films,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 6, no. 20, pp. 5462–5472, 2018.
- ³⁶ Hwang, Cheol Seong. “Bulk- or Interface-Limited Electrical Conductions in IrO₂/(Ba,Sr)TiO₃/IrO₂ Thin Film Capacitors.” *Journal of Materials Research/Pratt’s Guide to Venture Capital Sources*, vol. 16, no. 12, 1 Dec. 2001, pp. 3476–3484.
- ³⁷ J. Aarik, V. Bichevin, I. Jõgi, H. Käämbre, M. Laan, V. Sammelselg. Fowler-nordheim tunnelling in Au–TiO₂–Ag film structures. *Open Physics*. 2004;2(1):147-159. doi:<https://doi.org/10.2478/bf02476278>
- ³⁸ Sebastian, Mailadil T. “MEASUREMENT OF MICROWAVE DIELECTRIC PROPERTIES AND FACTORS AFFECTING THEM”. *Dielectric Materials for Wireless Communication*, Elsevier, 2008, p. 11–47.
- ³⁹ J. Seidel, D. Fu, S.-Y. Yang, E. Alarcón-Lladó, J. Wu, R. Ramesh, and J.W. Ager, “Efficient Photovoltaic Current Generation at Ferroelectric Domain Walls,” *Phys. Rev. Lett.* **107**(12), 126805 (2011).
- ⁴⁰ P.P. Biswas, Ch. Thirimal, S. Pal, and P. Murugavel, “Dipole pinning effect on photovoltaic characteristics of ferroelectric BiFeO₃ films,” *Journal of Applied Physics* **123**(2), 024101 (2018).