

Uma interpretação do parâmetro “n” na distribuição Cole-Cole

S. P. Reis^{1*}, M. A. Teixeira¹, A. J. Fuzita¹, G.W.C. Oliveira¹

¹ Federal Institute of Education, Science and technology of São Paulo, 15503-110 Votuporanga, Brazil

Resumo

Nos últimos anos os materiais multiferroicos têm recebido uma atenção considerável, devido sua alta aplicabilidade tecnológica, entender a física responsável pelo comportamento multiferroico e compreender alguma de suas propriedades tornou-se um dilema bem discutido no meio científico. Neste trabalho, é relatado um estudo sobre a espectroscopia de impedância nos filmes finos policristalinos de BiFeO_3 preparados a partir do método de rota de solução química, com um controle rigoroso na estequiometria dos filmes e a cristalização no ar seguido por uma cristalização adicional em atmosfera de oxigênio. A impedância complexa foi analisada com duas distribuições teóricas (Cole-Cole e Linear). Comparação os resultados obtidos entre as duas distribuições, encontramos uma interpretação física sobre o expoente presente na equação da distribuição Cole-Cole. Vários trabalhos encontrados na literatura têm utilizado o modelo de Cole-Cole para descrever a resposta da impedância, no entanto, o parâmetro n presente na equação de Cole-Cole é não completamente compreendido ser a sujeito dos estudos. Neste trabalho apresentamos uma possível interpretação do parâmetro n relacionando a amplitude de distribuição das frequências de relaxação. Entender o significado físico do " n " é um objetivo deste artigo. Para isso, produzimos filmes finos de Ferrita de Bismuto (BFO) e analisamos seus espectros de impedância.

Palavras-chave: Equação Cole-Cole. Distribuição Linear. Relaxação Dielétrica.

Abstract

In recent years, received multiferroics have a technological accessibility, due to their high technical applicability, which is responsible for the multiferroic behavior and comprises some of its material properties, has become a well-discussed dilemma in the scientific environment. In this work, films are filmed an impedance spectroscopy study method created on BiFeO₃ prepared from the chemical solution crystal, with an additional control in a stoichiometry study of the methods and an additional study of stoichiometry of the methods and then an atmosphere crystallization of nitrogen. The complex impedance was with two theoretical distributions (Cole-Cole and Linear). Comparison of results obtained between the distributions, an interpretation presented in the distribution of the distribution of Cole-Cole or distribution over Cole-Cole In several literatures the use model of the Collection of the Collection of the Collection, however, is not totally different from the Series Collection -Cole used, totally different from the answer of the Collection of studies. In this work we present a possible interpretation of the parameter and relating the distribution amplitude of the relaxation frequencies. Understanding the physical meaning of " n " is a goal of the article. For this, we produce Bismuth Ferrite (BFO) thin films and analyze their impedance spectra.

Keywords: Cole-Cole equation. Linear Distribution. Dielectric relaxation.

1. Introdução

Materiais multiferroicos têm recebido uma atenção considerável nos últimos anos (SPALDIN; CHEONG; RAMESH, 2010) com o intuito de entender a física fundamental responsável pelo comportamento multiferroico, além de compreender suas propriedades na macro e nanoescala tendo como perspectiva o desenvolvimento de novos dispositivos eletrônicos, tal como memórias multiestado (BIBES; BARTHÉLÉMY, 2008).

Um multiferroico prototípico, conhecido pela coexistência de uma fase antiferromagnética (com temperatura de Neel $T_N = 643$ K), e uma fase ferroelétrica (com temperatura de Curie $T_C = 1103$ K) a temperatura ambiente. A ferrita de bismuto tem atraído muito atenção devido à suas propriedades e potenciais aplicações tecnológicas, especialmente na forma de filmes finos para as próximas gerações de aparelhos multifuncionais (FISCHER; POLOMSKA; SOSNOWSKA; SZYMANSKIG, 1980), (CATALAN; SCOTT, 2009).

Uma das grandes dificuldades em se trabalhar com esse material está na dificuldade de seu processo de síntese. A grande presença de defeitos extrínsecos oriundas do processo de síntese origina correntes de fuga, as quais diminuem as potencialidades tecnológicas já mencionadas (CATALAN; SCOTT, 2009).

Caracterizações elétricas têm sido usadas para uma melhor compreensão dos mecanismos por trás das correntes de fuga nos filmes finos de BiFeO_3 produzidos por diferentes técnicas. Geralmente, a relaxação do tipo não-Debye em filmes finos de multiferroicos ou materiais policristalinos são descritos em termos do modelo Cole-Cole, contudo, podemos descrever os efeitos dos ganhos não-homogêneos nas cerâmicas eletrônicas em termos da teoria de distribuição (SCHMIDT; EERENSTEIN; WINIECKI; MORRISON; MIDGLEY, 2007). Nesse caso, alguns efeitos que não são diferenciados, ou percebidos no modelo Cole-Cole (diagrama Nyquist) e outras representações podem ser reveladas utilizando esse tratamento estatístico.

No presente trabalho, relatamos um estudo sobre a espectroscopia de impedância nos filmes finos policristalinos de BiFeO_3 preparados via solução química, com um controle rigoroso na estequiometria dos filmes e a cristalização no ar seguido por uma cristalização adicional em atmosfera O_2 . A impedância complexa foi analisada com duas distribuições teóricas (Cole-Cole e Linear). A comparação entre ele nos forneceu uma interpretação física sobre o expoente presente na equação da distribuição Cole-Cole.

2. Teoria

2.1 Relaxação Simples

Quando um sistema de equilíbrio estável é perturbado, existe uma força restauradora na qual tende a trazer o sistema de volta ao ponto de equilíbrio. Esse processo é chamado de “relaxação” e é caracterizado por uma constante, chamada “tempo de relaxação” τ .

Relaxação Dielétrica e Relaxação Mecânica são clássicos exemplos de processos de relaxação. Na relaxação dielétrica, um campo externo perturba o equilíbrio do vetor $(\vec{D} - \epsilon_0 \vec{E})$ (HENCH; WEST, 1990), o qual é chamado “Polarização Elétrica”, sendo denotado por \vec{P} . Nesse caso \vec{D} é o vetor de deslocamento elétrico e \vec{E} é o campo elétrico externo. Uma situação similar ocorre com a relaxação mecânica. Nesse caso a quantidade $(\gamma - J_0 \sigma)$ é perturbada por uma força de stress externa, onde γ é strain (ou deformação) causada por um stress (ou tensão mecânica) σ . A grandeza J_0 é o inverso do módulo de cisalhamento.

Embora o processo de relaxação seja muito complexo, em muitos casos podemos descrever seus efeitos por uma aproximação de um modelo chamado “Relaxação Simples”. É como uma análise de gases reais usando desvios da teoria dos gases ideais (MCCRUM; READ; WILLIAMS, 1967). A seguir, passaremos a descrever esse processo de relaxação.

Seja “ p ” um parâmetro interno, o qual será perturbado por um agente externo χ . Dessa forma, p sofrerá uma relaxação. Se o valor de equilíbrio de \bar{p} é proporcional ao agente externo χ , isso é, $\bar{p} = \kappa \cdot \chi$, a equação que descreve o processo de relaxação é:

$$\frac{dp}{dt} + \tau \cdot p = \bar{p} \text{ ou } \frac{dp}{dt} + \tau \cdot p = \kappa \cdot \chi, \quad (1)$$

onde τ é chamado “o tempo de relaxação” e κ é a constante de proporcionalidade entre o valor de equilíbrio (\bar{p}) e a perturbação causada pelo agente externo (χ). Quando χ for uma constante, a solução da equação (1) é dada por:

$$p = \bar{p} \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right). \quad (2)$$

Se χ é um sinal sinusoidal, precisamos usar números complexos para obter uma solução simples, nesse caso $\bar{p} = k \cdot \chi_0 e^{i\omega t}$, e a solução é dada por:

$$p^* = \frac{\bar{p}}{1 + i\omega\tau}. \quad (3)$$

Para a relaxação dielétrica e a relaxação mecânica, a equação (3) nos leva a:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)}{1 + i\omega\tau} \quad e \quad J^* = J_\infty + \frac{(J_0 - J_\infty)}{1 + i\omega\tau}. \quad (4)$$

respectivamente. A equação da permissividade ε é devido ao Debye e foi demonstrada em seu livro “Polar Molecules” (DEBYE, 1929) e é conhecido como o modelo de Debye.

Existe outro fenômeno que apresenta uma equação similar as equações anteriores. Se associarmos um resistor R_2 em paralelo com um capacitor C_2 e associarmos esse sistema em série com outro resistor R_1 , teremos uma impedância complexa dada por:

$$Z^* = R_1 + \frac{R_2}{1 + i\omega\tau} \quad (5)$$

Portanto, sistemas que apresentam uma impedância dada pela equação (5), apresentam alguma relaxação quando submetidos a uma diferença de potencial.

2.2 Interpretação Geométrica da Relaxação Simples

Para darmos uma interpretação geométrica da relaxação simples, usaremos a impedância complexa apresentada na equação (5), uma vez que a generalização para as equações presentes em (4) é imediata.

Devido a ser um número complexo, devemos realizar a análise no Diagrama de Argand. Separando as partes real e imaginária da equação (5), temos:

$$Z' = R_1 + \frac{R_2}{1+(\omega\tau)^2} \quad e \quad Z'' = -\frac{R_2(\omega\tau)}{1+(\omega\tau)^2}, \quad (6)$$

onde Z' e Z'' é a parte real e a parte imaginária da impedância complexa Z^* , respectivamente.

Devido Z'' ser negativo, o diagrama é frequentemente apresentado na forma Z' vs $-Z''$. Por enquanto utilizaremos na forma Z' vs Z'' porque simplifica o argumento matemático.

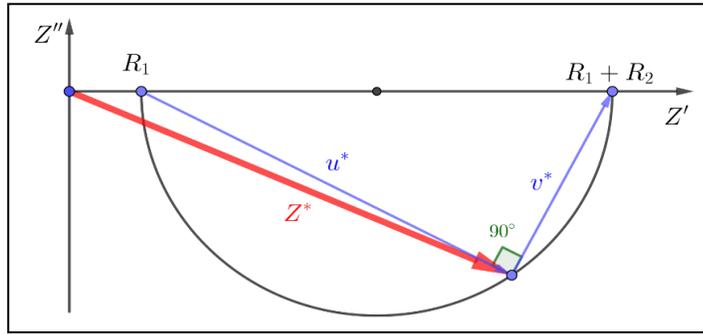
Se eliminarmos o parâmetro $\omega\tau$ da equação (6), temos:

$$\left(Z' - R_1 - \frac{R_2}{2}\right)^2 + (Z'')^2 = \left(\frac{R_2}{2}\right)^2. \quad (7)$$

Note que a equação (7) descreve uma semicircunferência no Plano Argand. Cada ponto na semicircunferência corresponde a um valor da frequência. Dessa forma, apresentaremos a

seguir uma compreensão da relaxação simples obtida a partir da análise dessa semicircunferência.

Figura 1: Ilustração geométrica da relaxação simples



Fonte: Próprio Autor

Na Figura 1, a impedância complexa em qualquer ponto é representada por $Z^*(\omega)$, o vetor u^* tem origem no ponto $(R_1, 0)$ e sua extremidade coincide com a extremidade de Z^* . O vetor v^* tem sua origem no final de Z^* e seu final no ponto $(R_1 + R_2, 0)$. Note que: $u^*(\omega) = Z^*(\omega) - R_1$ e $u^*(\omega) + v^*(\omega) = R_2$. O ângulo entre u^* e v^* é 90° (por ser um ângulo interno da semicircunferência) e é independente da frequência, isso é, não depende dos valores de Z^* . Dessa forma, podemos obter v^* a partir de u^* . Para isso, precisamos rotacionar u^* em 90° no sentido anti-horário e alterar seu comprimento. Ora, em um diagrama de Argant, rotacionar u^* em 90° significa multiplicá-lo pelo número complexo “ i ”. O comprimento (ou intensidade) de u^* depende da frequência, então, após rotacionar u^* precisamos multiplicar por alguma função na frequência que é: $v^* = i \cdot u^* \cdot f(\omega)$.

Nas análises de impedância, a tensão é proporcional a $e^{i\omega t}$, então, todas as propriedades dependem igualmente de ω e de “ i ” devido a linearidade das operações. Portanto, como v^* é proporcional a “ i ” deve ser proporcional a ω , dessa forma, somos levados a concluir que $f(\omega) = \tau\omega$. Os argumentos anteriores nos levam a:

$$u^*(\omega) + v^*(\omega) = R_2 \Rightarrow u^* + i \cdot u^* \cdot f(\omega) = R_2 \Rightarrow u^* = \frac{R_2}{1 + i\omega\tau} \Rightarrow Z^*(\omega) - R_1 = \frac{R_2}{1 + i\omega\tau}. \quad (8)$$

Note que a equação (8) é a mesma equação dada pela equação (5).

2.3 Distribuição dos Tempos de Relaxação

Infelizmente, poucos sistemas mostram a relaxação simples, a razão é que os eventos básicos em relaxação são movimentos de segmentos moleculares e dessa forma, o relaxamento do sistema deveria mostrar uma distribuição do tempo de relaxação. Nesse caso, a equação (3) e

(4) se tornam:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \int_0^\infty \frac{\gamma_1(\tau)}{1+i\omega\tau} d\tau \text{ and } J^* = J_\infty + \int_0^\infty \frac{\gamma_2(\tau)}{1+i\omega\tau} d\tau \quad (9)$$

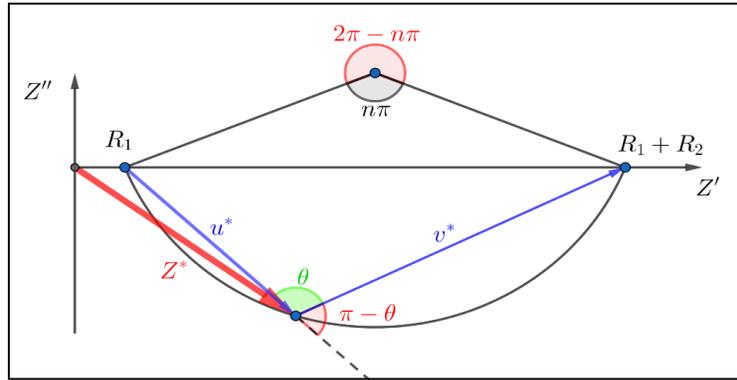
Na qual as funções $\gamma_i(t)$ representam a distribuição do tempo de relaxação, isso é:

$$\int_0^\infty \gamma_i(\tau) d\tau = 1 \quad (10)$$

2.3.1 Distribuição Cole-Cole

Uma das mais conhecidas distribuições é devido a Cole - Cole (COLE; COLE, 1942). Em seu trabalho, eles analisaram diversos materiais e notaram que a semicircunferência no plano de Argand tinha seu centro deslocado, como ilustrado na Figura 2.

Figura 2: Representação geométrica da distribuição Cole-Cole.



Fonte: Próprio Autor

Se construirmos os vetores u^* e v^* , como feito anteriormente, o ângulo entre ele ainda é independente da frequência, mas é menor que $\frac{\pi}{2}$ e pode ser determinado por argumentos geométricos, já que podemos obter o raio e o centro se soubermos apenas três pontos do arco correspondente.

Seja $n \cdot \pi$ ($n \leq 1$) o centro do ângulo, então $2\pi - n\pi$ é o ângulo central do arco entre a extremidade de u^* e a origem de v^* , que denotamos por θ , isso é, $\theta = \pi - \frac{n\pi}{2}$. Portanto, o ângulo entre u^* e v^* é $\pi - \theta = \frac{n\pi}{2}$.

A relação entre u^* e v^* é $v^* = u^* \cdot e^{i\frac{n\pi}{2}} \cdot f(\omega)$, já que para rotacionar u^* por $\frac{n\pi}{2}$

precisamos multiplicar por $e^{i\frac{n\pi}{2}}$. Dessa forma, podemos concluir que $v^* = u^* \cdot i^n \cdot f(\omega)$, e pelo mesmo argumento sobre a linearidade mostrado acima, $f(\omega) = (\omega\tau)^n$. Então, temos que:

$$\begin{aligned} u^*(\omega) + v^*(\omega) = R_2 &\Rightarrow u^* + i \cdot u^* \cdot f(\omega) = R_2 \Rightarrow u^* = \frac{R_2}{1 + (i\omega\tau)^n} \Rightarrow \\ &\Rightarrow Z^* = R_1 + \frac{R_2}{1 + (i\omega\tau)^n}. \end{aligned} \quad (11)$$

Obviamente, se $n=1$ temos uma relaxação simples. Portanto, o parâmetro "n" é uma medida de desvio do comportamento de relaxação simples.

Note que $\frac{|u^*|}{|v^*|} = (\omega\tau)^n$. Geometricamente, a intensidade do u^* é igual à intensidade de v^* nos pontos de mínimo da circunferência, assim, $\frac{|u^*|}{|v^*|} = 1 \Rightarrow \omega\tau = 1$.

2.3.2 Distribuição Linear

Para compreender o significado de "n" na distribuição Cole-Cole, o compararemos com outra distribuição chamada "Distribuição Linear" (SONG; PLÁCIDO, 2004). Da expressão $\omega\tau = 1$, temos que $\tau = \frac{1}{2\pi f_{max}}$, onde f_{max} é a frequência quando a parte imaginária da impedância complexa ($-Z''$) tem um valor máximo (também chamada "frequência de relaxação").

Dessa maneira, a distribuição em τ pode ser analisada por uma distribuição de f_{max} , então da equação (9) e o fato de $\omega\tau = \frac{f}{f_{max}}$ a impedância complexa é dada por:

$$Z^* = R_1 + \int \frac{R_2 \cdot \gamma(f_{max}, x)}{1 + i \cdot [f/(f_{max} + x)]} dx. \quad (12)$$

Na qual $\gamma(f_{max}, x)$ é a função distribuição e x o desvio de f_{max} . Seja $2\Delta f_{max}$ o intervalo da frequência entre $f_{max} - \Delta f_{max}$ and $f_{max} + \Delta f_{max}$ para qual a distribuição é uniforme, isso é, $\gamma(f_{max}, x) = \frac{1}{2\Delta f_{max}}$, então:

$$Z^* = R_1 + \int_{f_{max}-\Delta f_{max}}^{f_{max}+\Delta f_{max}} \frac{R_2}{1 + i \cdot [f/(f_{max} + x)]} \cdot \frac{1}{2\Delta f_{max}} dx, \quad (12)$$

Consequentemente:

$$Z' = R_1 + R_2 - \frac{R_2 f}{2\Delta f_{max}} \left[tg^{-1} \left(\frac{\Delta f_{max} + f_{max}}{f} \right) + tg^{-1} \left(\frac{\Delta f_{max} - f_{max}}{f} \right) \right] \quad (14)$$

$$Z'' = R_1 + \frac{R_2 f}{4\Delta f_{max}} \ln \left[\frac{(f_{max} + \Delta f_{max})^2 + f^2}{(f_{max} - \Delta f_{max})^2 + f^2} \right]. \quad (15)$$

3 Experimental

Os filmes finos de BiFeO₃ foram preparados utilizando uma via de solução química precursora. A solução precursora foi preparada dissolvendo 0,117 g de nitrato de bismuto pentahidratado Bi(NO₃)₃.5H₂O (Sigma-Aldrich 99,9%) e 0,323 g de nitrato de ferro nonohidratado Fe(NO₃)₃.5H₂O (Sigma-Aldrich 99,9%) em 1 mL de 2-metoxietanol (Sigma-Aldrich 99,9%) e 5 mL de ácido acético glacial (Sigma-Aldrich 99,9%) a 50 °C sob agitação por 10 min. Um excesso de 7,5 mol% de nitrato de bismuto foi adicionado na solução para compensar eventual perda durante o processo de cristalização. Após completar a homogeneização, a temperatura da solução foi aumentada para 80 °C, mantida sob agitação por 30 min e então o aquecimento foi desligado. Finalmente, 3 mL de ácido acético glacial foi adicionado na solução à temperatura ambiente para obter uma solução de 0,16 M após filtrar usando papel de filtro de microfibras.

Filmes da solução precursora foram depositados em substratos de Pt/TiO₂/SiO₂/Si(100) por *spin-coating* a 5000 rpm por 30 segundos. Após a deposição da solução, os filmes foram colocados diretamente em chapas quentes a ~200 °C por 5 min para remover a água e então recozidos em um forno elétrico a 300 °C por 30 min para remover os orgânicos. Novas camadas foram depositadas nos filmes após a pré-queima para aumentar a espessura do filme seguindo o mesmo procedimento para remover a água e os orgânicos. Depois, os filmes foram cristalizados no ar a 600 °C por 40 min e finalmente após recozidos a 600 °C por 5h na atmosfera de O₂ sob ~4,5 atm.

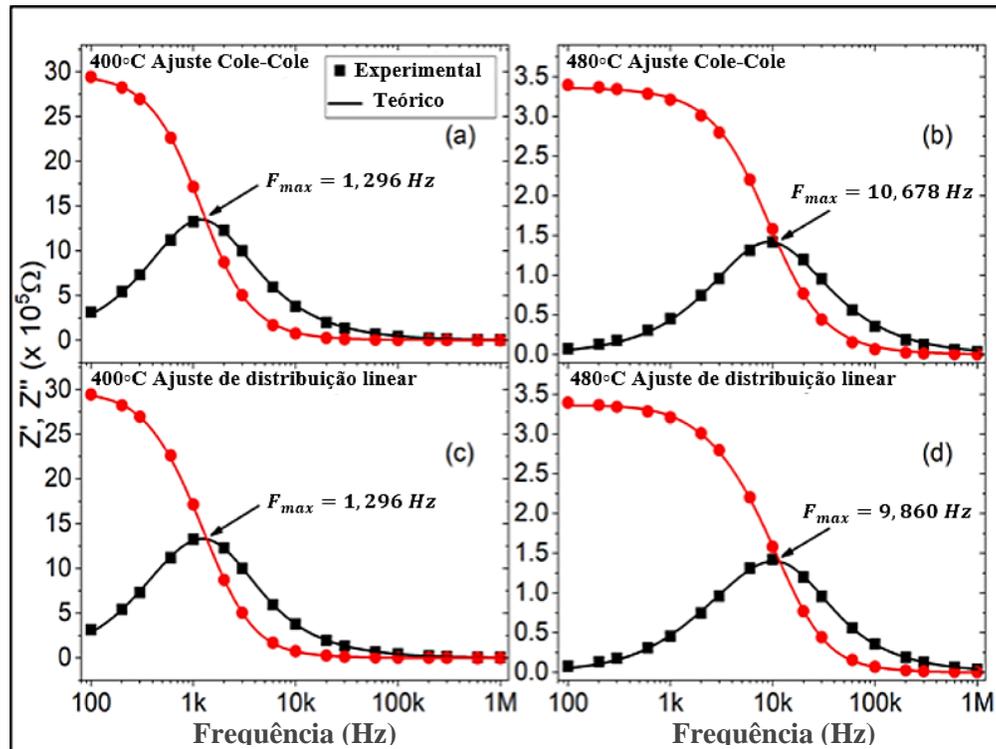
Para medidas de impedância elétricas, eletrodos circulares de Au de 0,30 mm de diâmetro foram pulverizados na superfície dos filmes usando uma máscara de sombra. Um medidor LCR Agilent 4284A foi usado para medir a impedância dielétrica complexa ($Z^* = Z' + jZ''$) nas faixas de frequência e temperatura a 100 – 10⁶ Hz e 400 – 480 K, respectivamente. Para uma análise de dados, temos dois ajustes para Z^* , primeiro usamos a distribuição Cole-Cole e então usamos a distribuição linear, comparamos os resultados e então

investigamos o significado físico do expoente "n".

4 Resultados e discussões

A Figura 3 exibe uma concordância excelente entre os dados experimentais com o ajuste Cole-Cole 8 e o ajuste de distribuição linear. Podemos notar que para baixas temperaturas, ambas configurações apresentam a mesma máxima frequência, mas para altas temperaturas, existe um desvio.

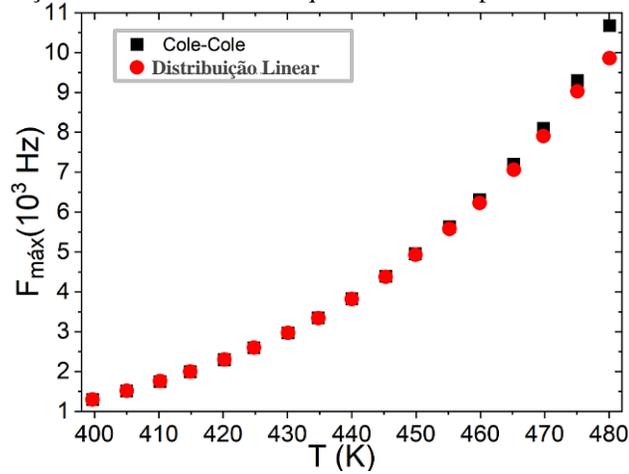
Figura 3: (a) Ajuste Cole-Cole a 400°C; (b) Ajuste Cole-Cole a 480°C (c) Ajuste de distribuição linear a 400°C; (d) Ajuste de distribuição linear a 480°C.



Fonte: Próprio Autor

A Figura 4 nos mostra uma concordância entre os valores de Δf_{max} obtidos das duas distribuições. Em razão dos dois ajustes apresentarem praticamente os mesmos resultados nesse material, pode haver uma relação entre as distribuições, o que significa que uma comparação entre eles seja o caminho para uma compreensão do significado físico do expoente "n".

Figura 4: Comparação entre o máximo de frequência obtida a partir de duas distribuições



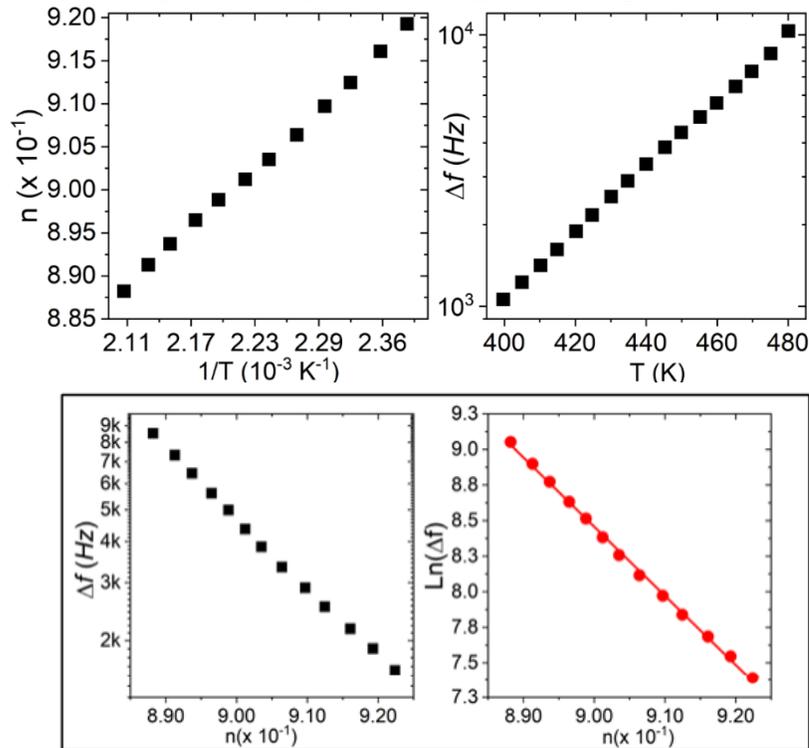
Fonte: Próprio Autor

Se reescrevermos a equação (11) na forma:

$$Z^* = R_1 + \frac{R_2}{1 + \left(\frac{i-f}{f_{max}}\right)^n}, \quad (16)$$

Podemos notar que os parâmetros R_1 , R_2 , f e Δf_{max} também estão apresentados na distribuição linear. Contudo, o parâmetro "n" está apresentado somente na distribuição Cole-Cole enquanto na distribuição linear possui o parâmetro Δf_{max} .

Figure 5: Evolução do "n" e Δf_{max} com a temperatura



Fonte: Próprio Autor

A Figura 5 nos mostra o comportamento do " n " e " Δf_{max} " com a temperatura. Note que n aumenta com a diminuição da temperatura. Para baixas temperaturas, os valores de " n " são próximos a 1, isso é, a diminuição da temperatura faz o processo de relaxação próximo da "relaxação simples". Podemos notar que reduzir a temperatura faz Δf_{max} menor, o que quer dizer que a temperatura aumenta as faixas de distribuição da frequência máxima. Contudo, enquanto " n " varia linearmente com $\frac{1}{T}$, Δf_{max} varia exponencialmente com T (note que Δf está em escala logarítmica na Figura 5). Dessa forma, plotamos a relação entre Δf_{max} e " n ", conforme mostrado na parte inferior da Figura 5.

Do lado direito, plotamos Δf_{max} vs n , na qual os valores de Δf_{max} estão em escala logarítmica, isso sugere que existem relações exponenciais entre eles. De fato, o ajuste mostrado ao lado esquerdo nos leva à relação:

$$\Delta f_{max} = 3,6 \cdot 10^{22} e^{-48,6 n}$$

5 Conclusão

Em síntese, investigamos o significado do parâmetro " n " nas equações da distribuição de Cole-Cole para filmes finos de Ferrita de Bismuto. Nas faixas de temperatura analisadas (400 °C – 480 °C) notamos que a distribuição Cole-Cole está intimamente relacionada à distribuição linear.

Geometricamente, " n " indica um deslocamento do centro da circunferência no diagrama Nyquist, fisicamente, o parâmetro " n " é uma medida da amplitude da frequência de relaxação quando a distribuição é uniforme.

Vale a pena mencionar que a conclusão sobre o parâmetro " n " é válida sob às condições mencionadas acima, uma vez que a evolução de " n " e Δf_{max} com a temperatura apresenta um comportamento regular para a Ferrita de Bismuto.

6 Referências

BIBES, M.; BARTHÉLÉMY, A. Towards a magnetoelectric memory. **Nature materials**, Nature Publishing Group, v. 7, n. 6, p. 425-426, 2008.

CATALAN, G.; SCOTT, J. F. Physics and applications of bismuth ferrite. **Advanced materials**, Wiley Online Library, v. 21, n. 24, p. 2463-2485, 2009.

COLE, K. S.; COLE, R. H. Dispersion and absorption in dielectrics II. direct current characteristics. **The Journal of Chemical Physics**, American Institute of Physics, v. 10, n. 2, p. 98-105, 1942.

DEBYE, P. J. W. **Polar molecules**. [S.l.]: Dover publications, 1929.

FISCHER, P. et al. Temperature dependence of the crystal and magnetic structures of BiFeO₃. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, IOP Publishing, v. 13, n. 10, p. 1931, 1980.

HENCH, L. L.; WEST, J. K. **Principles of electronic ceramics**. Wiley, 1989.

MCCRUM, N. G.; READ, B. E.; WILLIAMS, G. **Anelastic and dielectric effects in polymeric solids**. Wiley, 1967.

ORTEGA, N. et al. Impedance spectroscopy of multiferroic PbZr_xTi_{1-x}O₃/ CoFe₂O₄ layered thin films. **Physical Review B**, APS, v. 77, n. 1, p. 014111, 2008.

SCHMIDT, R. et al. Impedance spectroscopy of epitaxial multiferroic thin films. **Physical Review B**, APS, v. 75, n. 24, p. 245111, 2007.

SPALDIN, N. A.; CHEONG, S.-W.; RAMESH, R. Multiferroics: Past, present, and future. **Phys. Today**, v. 63, n. 10, p. 38 - 43, 2010.

SONG, S.; PLACIDO, F. The influence of phase probability distributions on impedance spectroscopy. **Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment**, IOP Publishing, v. 2004, n. 10, p. P10018, 2004.