

## Movilidad de oxígeno en conductores iónicos $A_2Ti_{2-y}Zr_yO_7$ (A: Y, Gd)

K. J. MORENO<sup>1,2</sup>, G. MENDOZA-SUÁREZ<sup>1</sup>, A. F. FUENTES<sup>1</sup>, J. GARCÍA-BARRIOCANAL<sup>2</sup>, C. LEÓN<sup>2</sup>, J. SANTAMARÍA<sup>2</sup>

<sup>1</sup>CINVESTAV-IPN Unidad Saltillo. Apdo postal 663, 25000 Saltillo, Coahuila. México.

<sup>2</sup>GFMC. Dpto Física Aplicada III. Facultad de Física. Universidad Complutense Madrid. 28040 Madrid. España.

Presentamos un estudio de la conductividad iónica en las series  $Y_2Ti_{2-y}Zr_yO_7$  y  $Gd_2Ti_{2-y}Zr_yO_7$  ( $0 \leq y \leq 2$ ) obtenidas por síntesis mecanoquímica. Se presenta un estudio de la dinámica de iones oxígeno en estos materiales mediante la técnica de Espectroscopia de Admitancias. La variación con el contenido en Zr de la conductividad dc y de su energía de activación se interpreta en términos del aumento tanto del número de vacantes de oxígeno como del desorden en la estructura al aumentar el contenido en Zr.

*Palabras Clave:* Movilidad iónica, pirocloros, síntesis mecanoquímica, espectroscopia de impedancia.

### Oxygen mobility in $A_2Ti_{2-y}Zr_yO_7$ (A: Y, Gd) ionic conductors

We report a study of ionic conductivity in the series  $Y_2Ti_{2-y}Zr_yO_7$  and  $Gd_2Ti_{2-y}Zr_yO_7$  ( $0 \leq y \leq 2$ ) obtained by mechanochemical synthesis. We present a study of oxygen ion dynamics in these materials by Impedance Spectroscopy. The change in dc conductivity and activation energy with Zr content is interpreted in terms of the increase in the number of oxygen vacancies and of structural disorder when increasing Zr content.

*Keywords:* Ionic mobility, pyrochlores, mechanochemical synthesis, impedance spectroscopy.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los materiales conductores iónicos son la base de las tecnologías que utilizan células electroquímicas como fuentes alternativas de energía limpias y eficientes, tales como baterías de estado sólido y pilas de combustible, así como en aplicación a sensores (1,2). En este contexto, los óxidos de estructura pirocloro  $A_2B_2O_7$  han demostrado ser de los candidatos más prometedores como conductores iónicos para su aplicación en pilas de combustible y sensores de oxígeno, y entre ellos, el sistema  $A_2Ti_{2-y}Zr_yO_7$  con A=Y o Gd, resulta ser de particular interés (3,4). La conductividad iónica tiene lugar por el movimiento de vacantes de oxígeno, y el valor de la conductividad iónica de estos pirocloros resulta estar relacionado con el desorden de los cationes en los sitios A y B así como el desorden de las vacantes de oxígenos (3,5,6). El contenido ajustable de Zr en estos materiales permite controlar el grado de desorden de la red y, por lo tanto, la distribución de portadores. La sustitución de Ti por Zr resulta en un incremento de más de dos órdenes de magnitud en la conductividad iónica al pasar por ejemplo de  $Gd_2Ti_{1.4}Zr_{0.6}O_7$  a  $Gd_2Zr_2O_7$  (3), incremento que se relaciona con el desorden introducido en las posiciones de oxígeno. El material de composición  $Gd_2Zr_2O_7$  presenta de hecho una conductividad iónica del orden de  $10^2$  S/cm a 1000 °C, la mayor de la encontrada para los materiales de estructura pirocloro (7), y comparable a la de la zirconia estabilizada con ytria (YSZ), el conductor iónico de oxígeno más ampliamente utilizado en el desarrollo de pilas de combustible en la actualidad (1). A partir de cálculos estáticos de minimización de energía de red (8), así como de cálculos a partir de dinámica molecular (9), se ha sugerido recientemente que la difusión de los iones (o vacantes) de oxígeno tiene lugar a través de un mecanismo de salto entre las posiciones 48f de la estructura (ver figura 1). Este resultado se ha verificado después experimentalmente mediante medidas de XPS en el sistema  $Gd_2Ti_{2-y}Zr_yO_7$  (10).

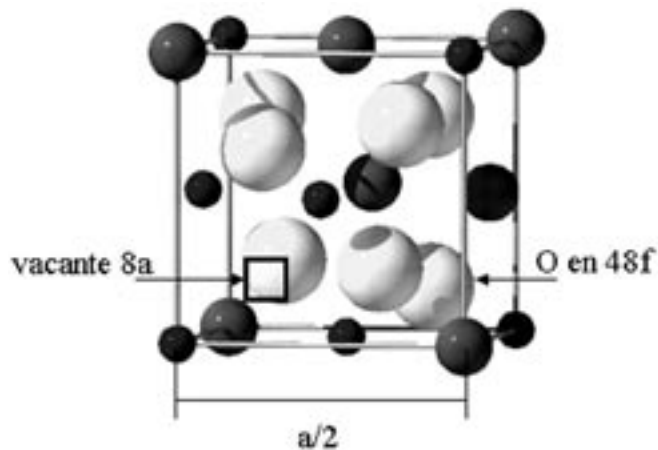


Figura 1. Representación parcial de la celda unidad de la estructura tipo pirocloro.

En los rangos experimentales habitualmente utilizados en frecuencia y temperatura, se encuentra que la dependencia en frecuencia de la conductividad en los conductores iónicos se puede describir por la expresión empírica conocida como ley de Jonscher (11)

$$\sigma^*(\omega) = \sigma_{dc} [(1 + (j\omega/\omega_p)^n)^{-1}], \quad 0 \leq n < 1, \quad (1)$$

la cual es la suma en la parte real de un término constante o conductividad dc,  $\sigma'(\omega) = \sigma_{dc}$ , y un término de dependencia potencial con la frecuencia con exponente  $n$ . Tanto la conductividad dc como la frecuencia característica  $\omega_p$ , por encima de la cual se observa que  $\sigma'(\omega) \propto \omega^n$ , están activadas térmicamente con una energía de activación  $E_{dc}$  y está bien establecido que este comportamiento dispersivo de la conductividad ac tiene su origen en la difusión por saltos de los iones móviles.

Alternativamente, en términos del módulo eléctrico,  $M^*(\omega)=1/\varepsilon^*(\omega)=j\omega\varepsilon_0/\sigma^*(\omega)$ , se puede expresar la conductividad ac debida al salto de los iones mediante la transformada de Fourier de la derivada temporal (12)

$$M^*(\omega) = \frac{1}{\varepsilon_\infty} \left[ 1 - \int_0^\infty \left( -\frac{d\Phi}{dt} \right) e^{-j\omega t} dt \right] \quad (2)$$

de una función de Kohlrausch-WilliamsWatts (KWW) (13) o exponencial "estirada" de la forma

$$\Phi(t) = \exp(-(t/\tau)^\beta) \quad (3)$$

y donde  $\varepsilon_\infty$  en la ecuación (2) representa el valor de la permitividad dieléctrica para altas frecuencias. En este caso el tiempo característico  $\tau$  es aproximadamente el inverso de la frecuencia de cruce  $\omega_p$  en la ecuación (1),  $\tau \approx \omega_p^{-1}$ , y por tanto está activado térmicamente con la misma energía de activación que la conductividad dc. Se han propuesto diferentes modelos para analizar los datos de relajación de la conductividad eléctrica en conductores iónicos (14,15), donde los exponentes  $n$  y  $\beta$  que aparecen en las ecuaciones (1-3) caracterizan la dinámica de los iones móviles y suelen relacionarse con la existencia de interacción entre ellos (efectos cooperativos). A mayor grado de interacción mayor sería el exponente  $n$  y menor el exponente  $\beta$ , variando ambos siempre entre 0 y 1. En particular, en el *coupling model* (CM) de Ngai (15), se considera que todos los iones móviles saltan independientemente a posiciones vecinas accesibles con un tiempo de relajación  $\tau_c$ , salvo que las interacciones entre ellos lo impida. El resultado en promedio es que la relajación se frena o ralentiza como resultado de las interacciones, describiéndose por una exponencial  $\Phi(t) = \exp(-t/\tau_c)$  para tiempos menores que un tiempo  $t_c$  del orden de 2 ps, pero cambiando a una función de tipo KWW,  $\Phi(t) = \exp(-(t/\tau_0)^\beta)$ , a tiempos mayores que  $t_c$ . Se sigue por tanto la relación:

$$\tau = [t_c^{-1+\beta} \tau_0]^{1/\beta} \quad (4)$$

Para iones vibrando en pozos de potencial y saltando a posiciones vecinas a través de barreras de energía  $E_a$ , el tiempo característico para saltos independientes viene dado por  $\tau(T) = \tau_\infty \exp(E_a/kT)$ . El inverso de  $\tau_\infty$  es la frecuencia de vibración del ion. A partir de la ecuación (4) es fácil deducir que la energía de activación para la conductividad dc es mayor que la barrera de potencial y viene determinada por la relación  $E_{dc} = E_a/\beta$ .

En este trabajo se pretende estudiar la viabilidad del método de síntesis mecanoquímica para la preparación de los sistemas  $Y_2Ti_{2-y}Zr_yO_7$  y  $Gd_2Ti_{2-y}Zr_yO_7$  ( $0 \leq y \leq 2$ ), el cual no se ha utilizado previamente, y analizar las posibles diferencias en las propiedades eléctricas respecto a las muestras obtenidas por métodos tradicionales de química suave. Por otro lado, desde el punto de vista de las propiedades eléctricas, se pretende estudiar la dinámica de las vacantes de oxígeno móviles en estos sistemas, estudio no realizado hasta este momento puesto que las investigaciones previas se han centrado en los valores de conductividad dc. Este nuevo análisis requiere de medidas de espectroscopia de impedancia a temperaturas relativamente bajas, desde 200 °C, donde se pueda apreciar experimentalmente la dependencia de la conductividad ac con la frecuencia. Nuestros resultados muestran que el método de síntesis utilizado es viable para la preparación de muestras de dichos sistemas y se obtienen valores de conductividad dc similares a los reportados para estos sistemas en muestras obtenidas por diferentes métodos de síntesis. Se ha analizado también la dinámica de las vacantes de oxígeno móviles. Observamos una significativa disminución del parámetro  $\beta$  que caracteriza dicha dinámica al aumentar el contenido de Zr en la composición de las muestras, lo que se explica en términos de una mayor interacción entre las vacantes al aumentar su número y desorden. Esta interpretación permite asimismo explicar el aumento

observado en la energía de activación de la conductividad dc al aumentar el contenido de Zr en la composición.

## 2. EXPERIMENTAL

Se prepararon mezclas estequiométricas de  $Y_2(Ti_{2-y}Zr_y)O_7$  y  $Gd_2(Ti_{2-y}Zr_y)O_7$  a partir de los óxidos correspondientes con  $0 \leq y \leq 2$ , mediante síntesis mecanoquímica, la cual se llevo a cabo en un molino planetario Restch PM 400/2 con un tiempo de molienda de 19 h, a una velocidad de giro de 350 rpm con 2 direcciones de rotación, y una relación de peso bolas/peso muestra de 10:1. Se prepararon pastillas de forma cilíndrica, con un espesor de 0.7 mm, sinterizadas a 1500 °C. Para la caracterización eléctrica en las superficies superior e inferior se realizaron contactos circulares de diámetro 7 mm utilizando pintura de plata. Las medidas de Espectroscopia de Impedancia se llevaron a cabo utilizando el analizador de impedancias HP 4284A, en el rango de frecuencias entre 100 Hz y 1 MHz, y variando la temperatura entre 200 °C y 600 °C. A lo largo de todas las medidas se hizo circular un flujo de gas nitrógeno en el espacio de la muestra para garantizar una atmósfera inerte.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSION

En la figura 2(a) se representa, en escala doble logarítmica, la dependencia de la parte real de la conductividad con la frecuencia, a varias temperaturas entre 200 y 600 °C, para una muestra representativa de las dos series estudiadas, la muestra de composición  $Gd_2Ti_{0.2}Zr_{1.8}O_7$ . Se puede observar para las temperaturas más bajas la dependencia potencial a altas frecuencias, mientras que la conductividad es independiente de la frecuencia a bajas frecuencias en el régimen de conductividad dc de acuerdo a la ley de Jonscher (Ec.(1)). La disminución de la conductividad que se observa a baja frecuencia para las temperaturas más altas es consecuencia del efecto de bloqueo de los iones en las fronteras de grano. La existencia de este efecto de bloqueo, asociado a la acumulación de vacantes de oxígeno en la frontera de grano, produce asimismo un aumento en la parte real de la permitividad al disminuir la frecuencia (ver figura 2(b)), e indica que la conductividad del material es fundamentalmente iónica y no electrónica. De la figura 2(b) se puede también determinar el valor de la permitividad a alta frecuencia,  $\varepsilon_\infty$ , y en todas las muestras analizadas para cada una de las dos series se obtuvo un valor muy similar ( $\varepsilon_\infty=33\pm 5$  para las muestras con Y y  $\varepsilon_\infty=35\pm 7$  para las muestras con Gd). En la figura 2(c) presentamos la dependencia de la parte imaginaria del módulo eléctrico con la frecuencia para la misma muestra. En esta representación, para cada temperatura, se observa un pico asimétrico cuyo máximo ocurre a una frecuencia característica,  $\omega_p \approx \tau^{-1}$ , que aumenta al aumentar la temperatura.

Resulta también interesante observar cómo varía la conductividad a una temperatura fija en función del contenido en Zr de cada serie. A partir directamente de la representación de la conductividad frente a la frecuencia utilizada en la figura 2(a) puede determinarse directamente el valor de la conductividad dc para cada temperatura. En la figura 3 se presenta el valor de la conductividad dc en función del contenido  $y$  de Zr en la composición de las muestras, a una temperatura fija de 600 °C para todas las muestras analizadas. Puede observarse cómo el valor más alto de la conductividad dc a esta temperatura se obtiene para  $y = 1.8$  en ambas series. En la misma figura se han representado los valores obtenidos por Tuller y colaboradores (3,16) para muestras de la misma o parecida composición en ambas series, pero obtenidas por química suave mediante el método de Pechini. Puede observarse en la figura 3 que los valores de conductividad de nuestras muestras

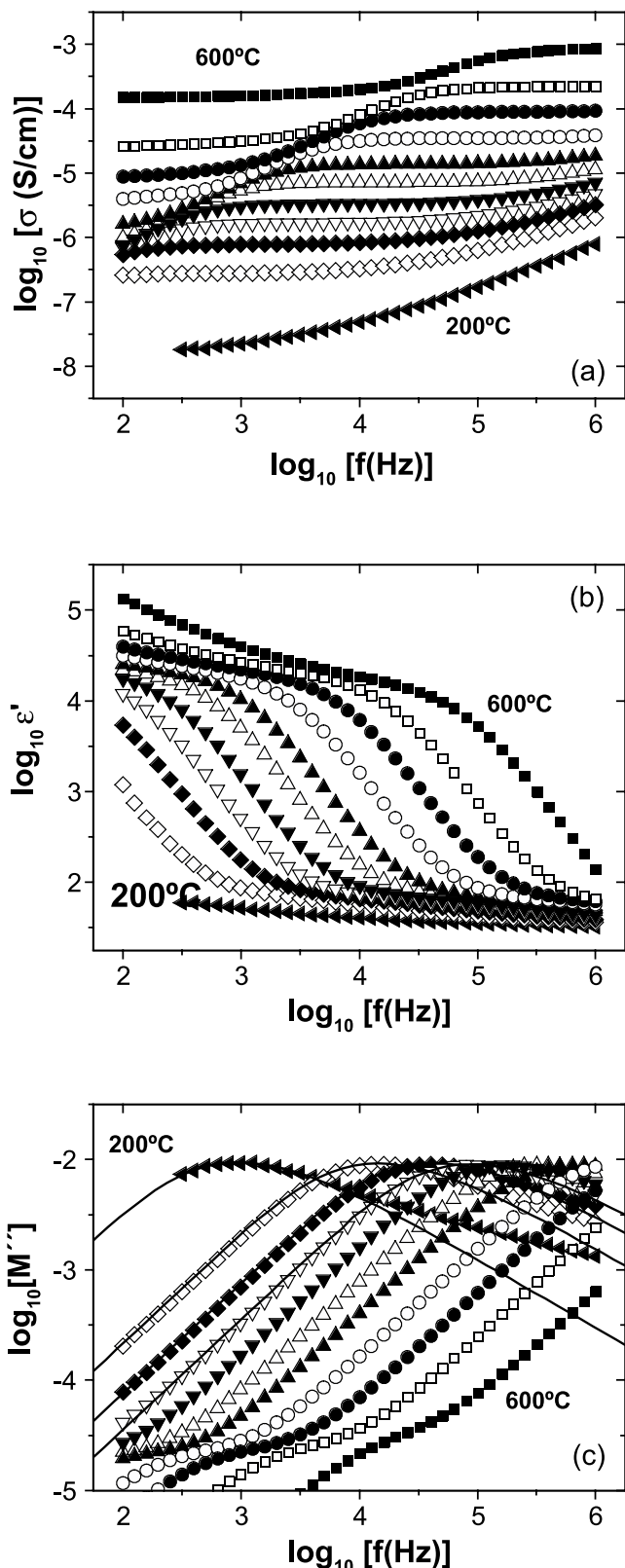


Figura 2. a). Parte real de la conductividad de la muestra  $Gd_2Ti_{0.2}Zr_{1.8}O_7$ , en función de la frecuencia para distintas temperaturas (de arriba abajo en la figura 600, 500, 450, 400, 370, 339, 325, 300, 277, 247, 200 °C). b) Parte real de la permitividad relativa de la muestra  $Gd_2Ti_{0.2}Zr_{1.8}O_7$ , en función de la frecuencia a las mismas temperaturas que en (a). c) Parte imaginaria del módulo eléctrico de la muestra  $Gd_2Ti_{0.2}Zr_{1.8}O_7$ , en función de la frecuencia a las mismas temperaturas que en a).

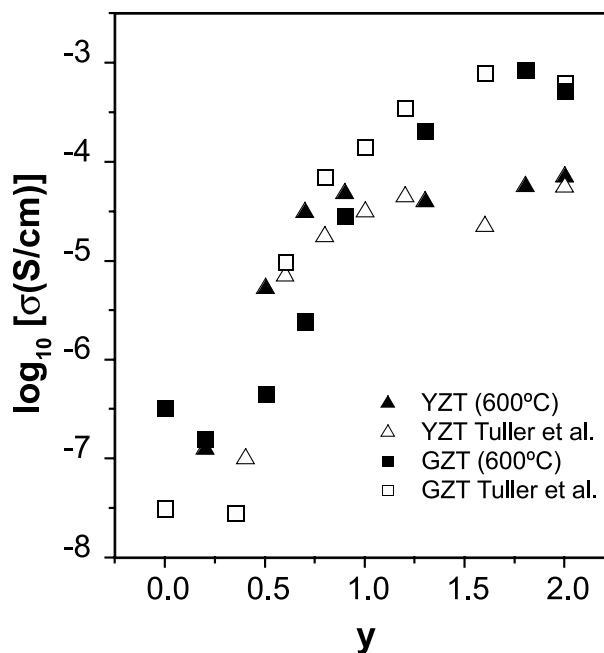


Figura 3. Variación con el contenido de Zr de la conductividad dc a 600 °C en los sistemas  $A_2Ti_{2-y}Zr_yO_7$ , con A=Y, Gd. Los datos representados por  $\square$  y  $\triangle$  se han tomado de las refs. 3 y 16, respectivamente.

son muy similares a los reportados anteriormente por dichos autores, existiendo quizá una diferencia mayor para el caso de las muestras de menor contenido en Zr, donde la diferencia entre la composición real de las muestras obtenidas por ambos métodos de síntesis pueda ser mayor. Otra posible explicación es que la mayor conductividad dc de las muestras obtenidas por el método de Pechini para composiciones con bajo contenido de Zr,  $y \leq 0.5$ , fuera debida a la coexistencia de una conductividad electrónica, tal y como de hecho se ha reportado con anterioridad para estas composiciones (17), mientras que la conductividad electrónica en nuestras muestras fuera mucho menor, despreciable frente a la conductividad debida al movimiento de las vacantes de oxígeno, como sugiere la alta energía de activación que presentan. No obstante, a pesar de esta diferencia para las muestras de menor contenido en Zr, el excelente acuerdo que se observa en la figura 3 entre nuestros resultados y los de Tuller y colaboradores es una prueba adicional a favor de la viabilidad de la obtención de estas muestras utilizando una síntesis por molienda mecánica.

La dependencia de la conductividad dc con la temperatura se presenta en la figura 4 en una representación tipo Arrhenius y para cada una de las composiciones analizadas en este trabajo. Se observa en todos los casos que la conductividad dc está térmicamente activada, con energías de activación  $E_{dc}$  en el rango 0.77 – 1.23 eV para las muestras de composición  $Y_2Ti_{2-y}Zr_yO_7$  y en el rango 0.63 – 0.94 eV para las muestras de composición  $Gd_2Ti_{2-y}Zr_yO_7$ , presentando  $E_{dc}$  una tendencia a aumentar en ambas series con el contenido de Zr,  $0 \leq y \leq 2$ , salvo para los contenidos más bajos. Es conocido, por otra parte, que al aumentar el contenido de Zr en estos sistemas la estructura pirocloro se hace cada vez más desordenada, cómo lo han confirmado recientemente estudios de difracción de neutrones (18), y a la vez aumenta el número de vacantes de oxígeno móviles en la estructura. El hecho de que el radio iónico del Zr sea mayor que el del Ti y por tanto más parecido al del Gd (o del Y), hace que la probabilidad de que los átomos de Gd (o de Y) ocupe las posiciones B sea mayor cuánto mayor sea el contenido  $y$  de Zr. De hecho se encuentra que en el caso de la serie  $Y_2Ti_{2-y}Zr_yO_7$  la

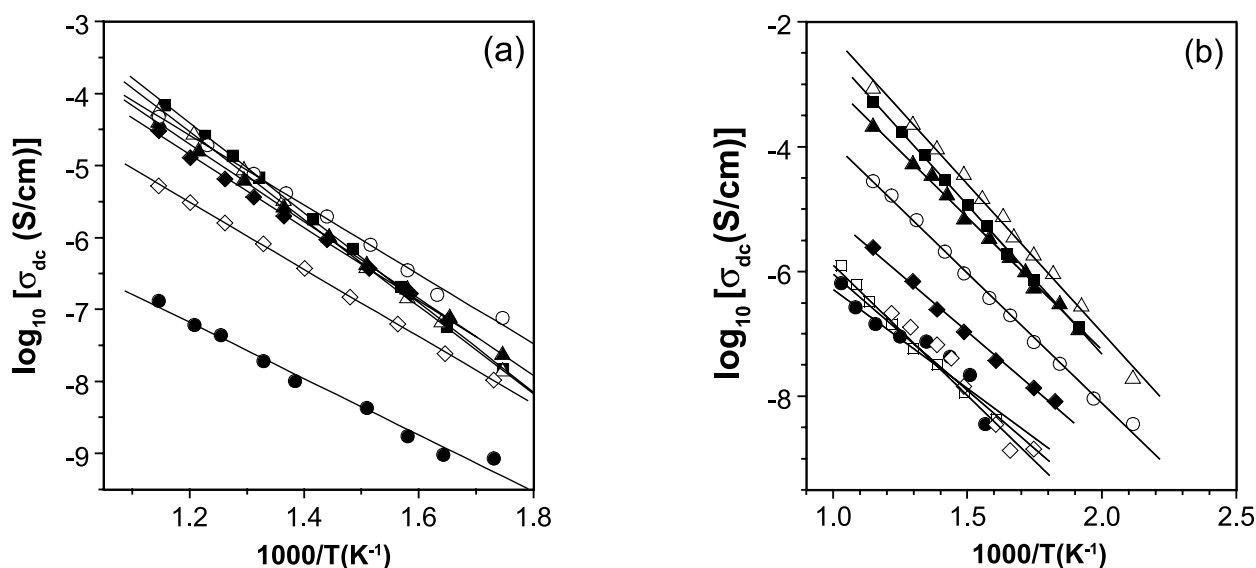


Figura 4. a) Conductividad dc frente a  $1000/T$ , para el sistema  $Y_2Ti_{2-y}Zr_yO_7$  ( $y=0.2$  (●),  $0.5$  (◇),  $0.7$  (◆),  $0.9$  (○),  $1.3$  (▲),  $1.8$  (△) y  $2$  (■)). b) Conductividad dc frente a  $1000/T$ , para el sistema  $Gd_2Ti_{2-y}Zr_yO_7$  ( $y=0$  (□),  $0.2$  (●),  $0.5$  (◇),  $0.7$  (◆),  $0.9$  (○),  $1.3$  (▲),  $1.8$  (△) y  $2$  (■)).

estructura se convierte en fluorita para contenidos de Zr suficientemente altos ( $y \geq 1.8$ ); en esta estructura fluorita los átomos de Ti, Zr e Y tienen la misma probabilidad de estar tanto en posiciones A como B. Aunque este completo desorden de la estructura pirocloro no llega nunca a suceder en la serie  $Gd_2Ti_{2-y}Zr_yO_7$ , la tendencia es la misma al aumentar  $y$ . Recientes estudios de XPS (10) en éste último sistema han mostrado que el desorden catiónico lleva aparejado simultáneamente el desorden de la red aniónica formada por los átomos de oxígeno. Al aumentar el contenido en Zr por encima de  $y \geq 0.5$  aumenta el número de vacantes de oxígeno en posiciones  $48f$  de la estructura, posiciones donde presentan movilidad por saltos hacia posiciones vacantes (18). Es de esperar por tanto que asociado a este incremento en el número de portadores (vacantes de oxígeno), así como probablemente a su mayor desorden en la estructura, aumente también progresivamente el grado de interacción o cooperatividad en el movimiento de las vacantes al aumentar el contenido de Zr, y que esto tenga algún efecto sobre el valor de la conductividad dc o de su energía de activación.

En este punto cabe preguntarse cuál es la razón por la que la energía de activación  $E_{dc}$  de la conductividad dc aumenta con el contenido en Zr, tal y como se observa en la figura 4, y si ello tiene alguna relación con lo expuesto anteriormente. El modelo CM de Ngai (15) predice un aumento de la energía de activación para la conductividad dc como consecuencia de un mayor grado de cooperatividad o interacción en el movimiento a largo alcance de las vacantes de oxígeno. De acuerdo a este modelo existe una energía de activación  $E_a$  que coincide con la barrera de potencial microscópica que los iones tienen que superar para saltar de una posición a otra. Pero además, debido a la interacción entre ellos, los saltos tienen una penalización energética, es decir, la energía de activación observable para la conductividad dc es mayor y viene dada por la expresión  $E_{dc} = E_a/\beta$ , donde  $\beta$  es el exponente fraccionario de la función KWW que describe la relajación de la conductividad eléctrica del material (ver Ec.(3)). De acuerdo a este modelo, el exponente  $\beta$  es una medida del grado de cooperatividad en el movimiento de los iones que tiene como consecuencia, por un lado, que la relajación sea más lenta que una simple función exponencial decreciente, y por otro que la energía de activación para el movimiento a larga distancia de los iones sea mayor que la barrera de potencial. El exponente  $\beta$  se obtiene a partir del ajuste de los datos experimentales a las Ecs.(2-3). La parte imaginaria del módulo eléctrico,  $M''$ , presenta un pico que

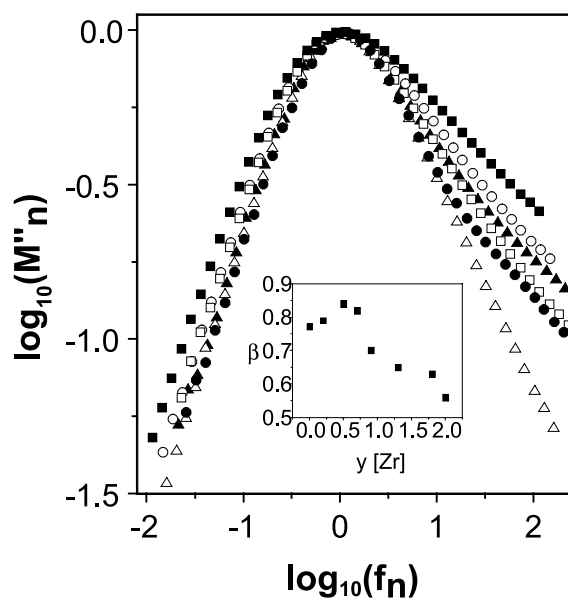


Figura 5. Representación normalizada del pico de la parte imaginaria del módulo eléctrico frente a la frecuencia para las muestras de composición  $y=0$  (▲),  $0.5$  (●),  $0.7$  (△),  $0.9$  (□),  $1.3$  (○) y  $2$  (■) del sistema  $Gd_2Ti_{2-y}Zr_yO_7$ . En el inset se puede observar la variación con el contenido en Zr del exponente  $\beta$  de la función KWW que mejor describe los datos experimentales de la figura (ver Ec.(3) del texto).

será tanto más ancho y asimétrico cuanto menor sea  $\beta$ . A frecuencias por debajo de la frecuencia del máximo,  $M''$  aumenta linealmente con la frecuencia  $\omega$ , mientras que a frecuencias superiores  $M''$  disminuye como  $\omega^{-\beta}$ . Estas dependencias se traducen en pendientes  $+1$  y  $-\beta$  a ambos lados del máximo en una representación doble logarítmica de  $M''$  frente a la frecuencia. La figura 5 muestra esta representación para la parte imaginaria del módulo eléctrico de varias muestras del sistema  $Gd_2Ti_{2-y}Zr_yO_7$ . Se puede observar el buen ajuste de los datos experimentales de acuerdo a las Ecs.(2-3) utilizando una función KWW como función de relajación (ver figura 2(c)), y también como el pico se hace más asimétrico al aumentar el contenido de Zr. Lo mismo, aunque no

se muestra en la figura 5, ocurre para el sistema  $Y_2Ti_{2-y}Zr_yO_7$ . De los ajustes se obtiene el valor del exponente  $\beta$  de la función KWW para cada composición, y en la figura interior de la figura 5 puede observarse como disminuye este exponente al aumentar el contenido de Zr por encima de  $y=0.5$ . De acuerdo al modelo CM esta disminución de  $\beta$  refleja el mayor grado de interacción o correlación en el movimiento de las vacantes de oxígeno al aumentar el contenido de Zr, resultado esperable al estar aumentando tanto el desorden de las vacantes de oxígeno en las posiciones 48f así como su número.

Podemos por último estimar, a partir del modelo CM de Ngai, el valor de la energía o barrera de potencial microscópica  $E_a$  que deben saltar los iones de oxígeno en su movimiento a través de la estructura. Dicha energía vendrá dada por el producto  $E_a = \beta E_{dc}$ , donde tanto  $\beta$  como  $E_{dc}$  se han podido determinar experimentalmente. En la figura 6 se representa el valor de dicha energía de activación  $E_a$  en función del contenido de Zr para el sistema  $Gd_2Ti_{2-y}Zr_yO_7$ . Es interesante observar que, a pesar del aumento observado en la energía de activación  $E_{dc}$ ,  $E_a$  tiene un valor  $E_a = 0.56 \pm 0.03$  eV, permanece constante dentro del error experimental, y además es prácticamente independiente de la composición para  $y > 0.5$ . Dicho valor además está de acuerdo con estimaciones recientes, a partir de cálculos de dinámica molecular, de la barrera de potencial que deben superar las vacantes de oxígeno para saltar a posiciones vecinas en la estructura (8,9).

#### 4. CONCLUSIONES

En resumen, nuestros resultados muestran por un lado que el método utilizado de síntesis mecanoquímica, más simple y económico que los tradicionales de química suave, es viable para la producción de los materiales estudiados. Por otro lado, del estudio de la movilidad de vacantes de oxígeno en función del contenido en Zr podemos concluir la importancia que sobre los valores de la conductividad dc y su energía de activación tienen tanto el número de vacantes como el desorden aniónico en la estructura, los cuales aumentan al ir aumentando el contenido en Zr.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores del CINVESTAV-IPN agradecen a CONACYT el apoyo económico prestado para la realización de este trabajo (Proyecto 31198U). K. J. Moreno agradece al CINVESTAV-IPN el apoyo económico concedido para su estancia en la Universidad Complutense. Los autores de la Universidad Complutense agradecen el apoyo económico del MCYT (MAT 2001-3713-C04).

#### BIBLIOGRAFÍA

1. J. B. Goodenough. "Oxide-ion Conductors by Design". *Nature (London)* **404** 821-823 (2000).
2. A. V. Chadwick. "Solid Progress in Ion Conduction". *Nature (London)* **408** 925-926 (2000).
3. P. K. Moon, H. L. Tuller. "Ionic Conduction in the  $Gd_2Ti_2O_7$ - $Gd_2Zr_2O_7$  System". *Solid State Ion.* **28-30** 470-474 (1988).

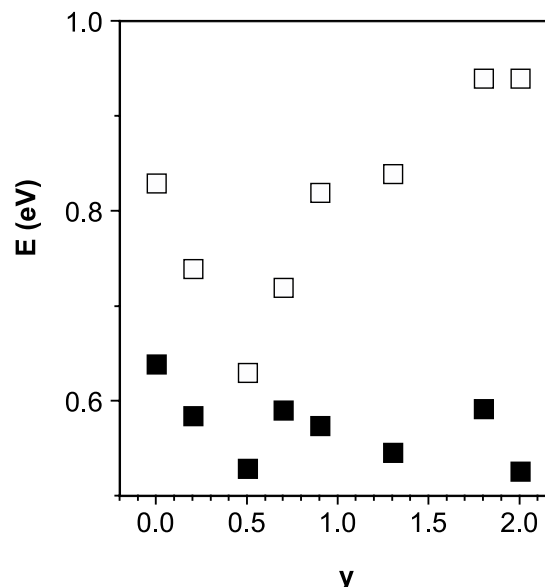


Figura 6. Energías de activación  $E_{dc}$  ( $\square$ ) y  $E_a = \beta E_{dc}$  ( $\blacksquare$ ) para el sistema  $Gd_2Ti_{2-y}Zr_yO_7$ .

4. J. Lian, L. M. Wang, S. X. Wang, J. Chen, L. A. Boatner, R. C. Ewing. "Nanoscale Manipulation of Pyrochlore: New Nanocomposite Ionic Conductors". *Phys. Rev. Lett.* **87** 145901 (2001).
5. H. L. Tuller. "Mixed Ionic-Electronic Conduction in a Number of Fluorite and Pyrochlore Compounds". *Solid State Ion.* **52** 135-146 (1992).
6. B. J. Wuensch, K. W. Eberman, C. Heremans, E. M. Ku, P. Onnerud, E. M. E. Yeo, S. M. Haile, J. K. Stalick, J. D. Jorgensen. "Connection between Oxygen Ion Conductivity of Pyrochlore Fuel-Cell Materials and Structural Change with Composition and Temperature". *Solid State Ion.* **129** 111-133 (2000).
7. A. J. Burggraaf, T. Van Dijk, M. J. Verkerk. "Structure and Conductivity of Pyrochlore and Fluorite Type Solid Solutions". *Solid State Ion.* **5** 519-522 (1981).
8. P. J. Wilde, C. R. A. Catlow. "Defects and Diffusion in Pyrochlore Structured Oxides". *Solid State Ion.* **112** 173-184 (1998).
9. P. J. Wilde, C. R. A. Catlow. "Molecular Dynamics Study of the Effect of Doping and Disorder on Diffusion in Gadolinium Zirconate". *Solid State Ion.* **112** 185-195 (1998).
10. J. Chen, J. Lian, L. M. Wang, R. C. Ewing, R. G. Wang, W. Pan, "X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of Disorder in  $Gd_2(Ti_{1-x}Zr_x)_2O_7$  Pyrochlores". *Phys. Rev. Lett.* **88** 105901 (2002).
11. A. K. Jonscher, en *Dielectric Relaxation in Solids* (Chelsea Dielectric, London) 1983.
12. P. B. Macedo, C. T. Moynihan, R. Bose. "The Role of Ionic Diffusion in Polarisation in Vitreous Ionic Conductors". *Phys. Chem. Glasses* **13** 171 (1972).
13. R. Kohlrausch, "Nachtrag Über die Elastische Nachwirkung beim Cocon und Glasladen". *Pogg Ann. Physik* **72**, 353-405 1847.
14. K. Funke, "Jump Relaxation Model and Coupling Model - A Comparison". *J. Non-Crystalline Solids* **172-174** 1215-1221 (1994).
15. K. L. Ngai, "Analysis of NMR and Conductivity-Relaxation Measurements in Glassy  $Li_2S$ - $SiS_2$  Fast-Ion Conductors". *Phys. Rev. B* **48** 13481-13485 (1993).
16. H. L. Tuller. "Semiconduction and Mixed Ionic-Electronic Conduction in Nonstoichiometric Oxides: Impact and Control". *Solid State Ion.* **94** 63-74 (1997).
17. S. Kramer, M. Spears, H. L. Tuller. "Conduction in Titanate Pyrochlores: Role of Dopants". *Solid State Ion.* **72** 59 (1994).
18. C. Heremans, B. J. Wuensch, J. K. Stalick, E. Prince. "Fast-Ion Conducting  $Y_2(Zr_{1-y}Ti_y)_2O_7$  Pyrochlores: Neutron Rietveld Analysis of Disorder Induced by Zr Substitution". *J. Solid State Chem.* **117** 108-121 (1995).