

## Caracterización eléctrica de fronteras de grano en conductores iónicos mediante medidas de espectroscopia de impedancias en un bicristal

M. A. FRECHERO<sup>†</sup>, M. ROCCI, RAINER SCHMIDT, M. R. DÍAZ-GUILLÉN, O. J. DURÁ, A. RIVERA-CALZADA, J. SANTAMARIA Y C. LEON

GFMC, Departamento de Física Aplicada III, Facultad de Física, Universidad Complutense de Madrid, Campus Moncloa, 28040 Madrid, Spain

<sup>†</sup> Dirección actual: Departamento de Química-INQUISUR, Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253, 8000 Bahía Blanca, Argentina.

En este trabajo se presentan resultados de medidas de espectroscopia de impedancias realizadas en un bicristal del conductor iónico zirconia estabilizada con itria (YSZ). Utilizando electrodos de tamaño micrométrico se ha podido medir el transporte iónico a través, perpendicularmente, de una única frontera de grano, caracterizando eléctricamente las propiedades de dicha frontera. De este modo se han obtenido los parámetros microscópicos que determinan la distribución de carga en la frontera y por lo tanto el transporte iónico a través de ella, como son la barrera de potencial en la frontera  $\Delta\Phi = 0.35 \pm 0.01$  V a 275 °C, y el espesor de la zona de carga espacial  $\lambda^* = 5 \pm 1$  Å. Estos valores son significativamente diferentes a los obtenidos anteriormente en muestras cerámicas policristalinas del mismo material, y muestran mejor acuerdo con los valores que predice el modelo de Mott-Schottky para la distribución de carga y el transporte iónico a través de la frontera de grano.

*Palabras clave:* Conductividad. Bordes de grano. Conductores iónicos.

**Electric characterization of grain boundaries in ionic conductors by impedance spectroscopy measurements in a bicrystal**

Here we show impedance spectroscopy measurements on a bicrystal of the ionically conducting yttria stabilized zirconia (YSZ). By using micrometer sized electrodes it is possible to measure ionic transport perpendicular to a single grain boundary, and characterize its electrical properties. We are thus able to obtain the microscopic parameters that determine the charge distribution at the grain boundary and the ionic transport through it, as the potential energy barrier  $\Delta\Phi = 0.35 \pm 0.01$  V at 275 °C, and the space charge layer thickness  $\lambda^* = 5 \pm 1$  Å. These values are significantly different from those previously obtained in polycrystalline ceramic samples of the same material, and show much better agreement with the values predicted by the Mott-Schottky model for the charge distribution and ionic transport through the grain boundary.

*Kedywords:* Conductivity. Grain boundaries. Ionic conductors.

### 1. INTRODUCCIÓN

Cuando se reduce alguna de las dimensiones de un material hasta el rango de los nanómetros pueden aparecer comportamientos en sus propiedades físicas que se desvían del comportamiento que presenta el mismo material cuando sus dimensiones son mayores, típicamente por encima de la micra. Esto es debido a que las longitudes características que gobiernan muchos fenómenos físicos son típicamente del orden de unos pocos nanómetros. En los últimos años, debido a la posibilidad de acceder con mayor facilidad a la escala nanométrica, existe un elevado interés por estudiar este tipo de efectos de tamaño sobre las propiedades físicas de los materiales. En particular, en el área de los materiales conductores iónicos, la investigación en este tipo de efectos ha dado lugar a un nuevo campo científico que se ha dado en denominar "nanoiónicos" (1-4). Al disminuir el tamaño de grano en muestras nanocristalinas, o el espesor en películas ultradelgadas, aumenta drásticamente el número y volumen relativo de las fronteras de grano o interfases del material, y

por tanto la influencia de éstas sobre las propiedades físicas del sistema. De hecho, se ha observado recientemente como los efectos asociados a la existencia de una zona de carga espacial en estas fronteras o interfases pueden llegar a dominar el transporte iónico en estos materiales (7-8). El espesor de la zona de carga espacial está determinado por la longitud de Debye (longitud de apantallamiento), y determina la longitud sobre la cual la neutralidad de carga puede modificarse acumulando o empobreciendo una o varias especies. Así pues, investigar el efecto de la zona de carga espacial sobre el transporte iónico resulta interesante tanto desde el punto de vista de la ciencia básica como desde el punto de vista de las posibles aplicaciones en dispositivos (9, 10).

Algunos trabajos previos han tratado de obtener información sobre los parámetros microscópicos que determinan las propiedades de transporte de las fronteras de grano mediante medidas de espectroscopia de impedancias en muestras cerámicas del conductor iónico YSZ (11). Sin

embargo, en los materiales policristalinos las fronteras representan una fase minoritaria y la espectroscopia de impedancias proporciona información sobre el promedio a escala macroscópica de las diferentes contribuciones de estas fases al transporte iónico, pero poca información sobre el transporte iónico a escala microscópica (11, 12). Por este motivo, en el caso del YSZ, existen importantes discrepancias entre las predicciones teóricas y los resultados experimentales para, por ejemplo, el espesor de la zona de carga espacial (11, 13). Debido a la importancia que tiene este parámetro sobre el transporte iónico, resultaría muy relevante obtener estimaciones más fiables y realistas que confirmen o corrijan los modelos teóricos propuestos. En el caso particular de los conductores iónicos, las discrepancias entre los resultados experimentales y los valores obtenidos teóricamente persisten desde hace tiempo. En muestras policristalinas estas diferencias podrían estar causadas por la existencia de fronteras de grano con diferentes propiedades y con diferentes caminos de difusión (direcciones a través o a lo largo de las fronteras) en el proceso de transporte iónico. Un ejemplo interesante de estas discrepancias es

el bajo valor del valor teórico, menor de 1 Å, de la longitud de Debye que se obtiene en el caso del YSZ para concentraciones típicas de vacantes de oxígeno ( $10^{27}$  -  $10^{28}$  m<sup>-3</sup>) y a temperaturas intermedias (500 °C), mientras que los resultados experimentales para el mismo material dan valores mucho más altos (11). De hecho, tales discrepancias han puesto en duda la validez del modelo de zona de carga espacial (modelo de Mott-Schottky) para describir las fronteras de grano en muestras cerámicas de YSZ (13-16).

En este trabajo presentamos resultados experimentales que ayudan a clarificar estas discrepancias entre teoría y experimento para el caso concreto del YSZ. Hemos medido la conductividad iónica a través, perpendicularmente, de una única frontera de grano, en un bicristal de YSZ. De este modo obtenemos información sobre los parámetros microscópicos relacionados con el modelo mencionado, como son la barrera de potencial  $\Delta\Phi$  que aparece en la frontera, y el espesor de la zona de carga espacial  $\lambda$ . Además, es importante señalar que los valores que obtenemos del espesor de la zona de carga espacial están en excelente acuerdo con los que predice el modelo teórico de Mott-Schottky para el YSZ.

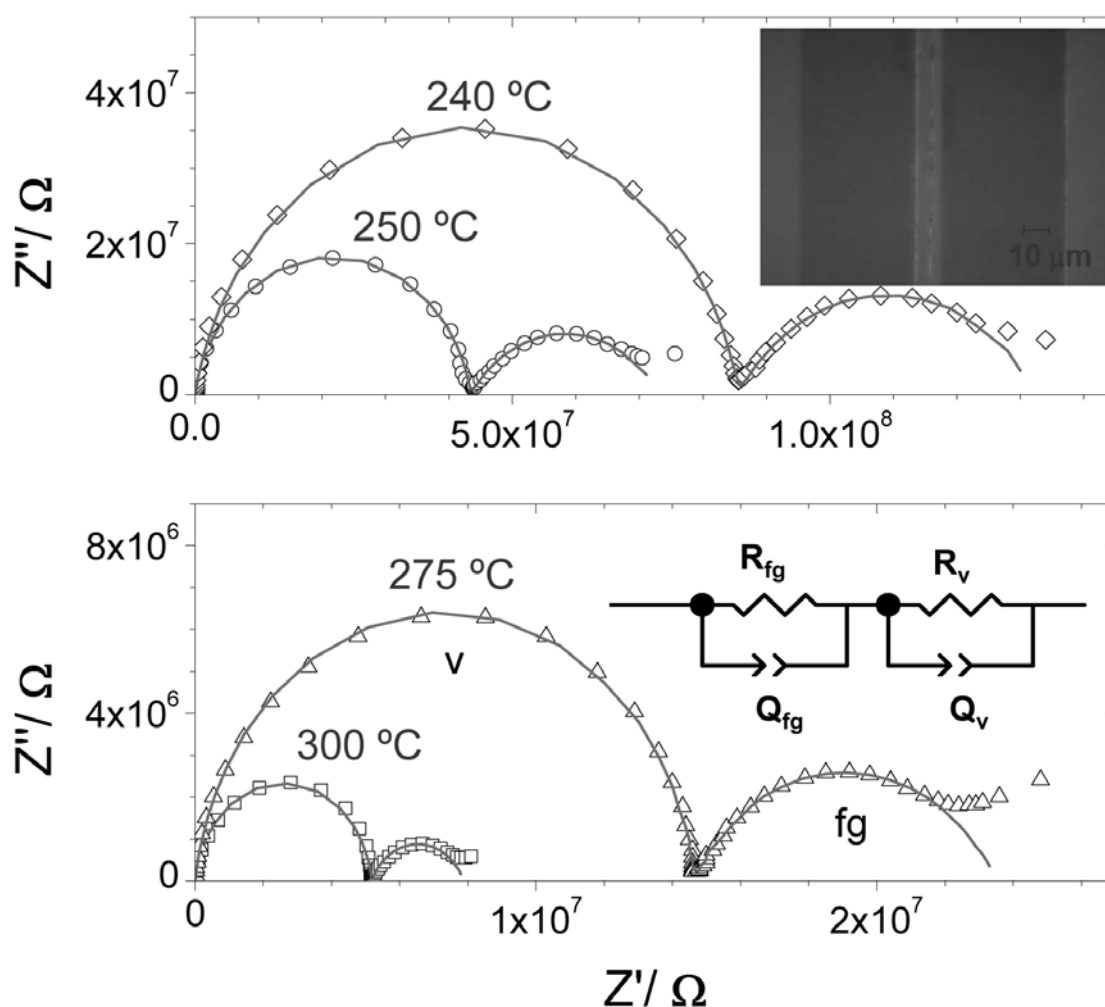


Fig. 1. Diagramas de impedancia compleja a 240 °C (M), 250 °C (-), 275 °C (8) y 300 °C (") en un bicristal de YSZ. Se observan claramente las contribuciones al transporte iónico del volumen (semicírculo izquierdo,  $v$ ) y de la frontera de grano (semicírculo derecho,  $fg$ ). Las líneas sólidas representan los ajustes de los datos mediante las expresiones (2) y (3) (ver texto), de acuerdo al circuito mostrado en el panel inferior. El panel superior muestra una imagen obtenida por microscopía óptica de la frontera del bicristal con los contactos depositados a ambos lados como se explica en el texto.

## 2. DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL

El YSZ [ $y\text{Y}_2\text{O}_3:(1-y)\text{ZrO}_2$ ] es un conductor iónico de oxígeno con estructura fluorita que se utiliza habitualmente como electrolito en pilas de combustible de estado sólido (tipo SOFC) (18). Al dopar con  $\text{Y}_2\text{O}_3$  por encima del 8% se estabiliza la fase cúbica fluorita del  $\text{ZrO}_2$  y se introducen las vacantes de oxígeno responsables del transporte iónico. El bicristal de YSZ suministrado por MaTeck GmbH, de espesor 1 mm, tiene una concentración  $y = 0.09$  y una frontera de grano de longitud 5 mm con una desorientación simétrica  $-12^\circ/12^\circ$  respecto de la orientación cristalina [110]. Mediante litografía de haz de electrones y pulverización catódica (sputtering) se definieron y depositaron dos contactos de oro (2 mm de longitud y  $50 \mu\text{m}$  de anchura) sobre la superficie de la muestra. Los contactos se depositaron con una separación  $d = 10 \mu\text{m}$  con la frontera localizada entre ambos (ver Fig.1). El tamaño micrométrico de los contactos es necesario para poder obtener resistencias de frontera de grano  $R_{fg}$  comparables con las resistencias de volumen  $R_v$ . Electrodo depositados con tamaños macroscópicos (separados distancias del orden del milímetro) dan lugar a valores de  $R_{fg}$  despreciables, y por tanto no medibles experimentalmente, frente a los de  $R_v$ . Las medidas de espectroscopia dieléctrica se realizaron entre 240 y 300 °C en el rango de frecuencias  $10^{-3} - 10^7$  Hz utilizando un analizador de impedancia de alta resolución Novocontrol BDS-80. Se utilizaron voltajes suficientemente bajos,  $V_{ac} = 50$  mV, con el fin de garantizar una respuesta lineal.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Fig. 1 se muestran los diagramas de impedancia compleja  $-Z''$  frente  $Z'$  para temperaturas comprendidas entre 240 y 300 °C. Las relajaciones correspondientes al volumen, la frontera y los electrodos pueden diferenciarse fácilmente a altas, intermedias y bajas frecuencias respectivamente. Para extraer en esta representación las resistencias *dc* asociadas al volumen ( $R_v$ ) y a la frontera de grano ( $R_{fg}$ ) los datos se ajustaron mediante un circuito equivalente compuesto por dos impedancias en serie.

$$Z^* = Z_v^* + Z_{fg}^* \quad (1)$$

Cada contribución ( $i = v$  para volumen, e  $i = fg$  para frontera de grano) se modela utilizando un elemento equivalente formado por una resistencia y un condensador en paralelo (19):

$$\frac{1}{Z_i^*} = \frac{1}{R_i} + Q_i(j\omega)^{n_i} \quad (2)$$

En la expresión (2) el condensador ideal se ha sustituido por un elemento de fase constante (CPE)  $Q_i$  para considerar la respuesta universal de Jonscher observada en los conductores iónicos (20). Las líneas sólidas en la Fig.1 muestran los resultados de los ajustes donde los puntos a frecuencias más bajas se han excluido para eliminar el efecto de bloqueo de los portadores en los electrodos. En los ajustes, los exponentes  $n_i$  correspondientes al CPE relativo al volumen toman valores próximos a uno ( $n_v = 0.91 \pm 0.03$ ) lo que implica

un comportamiento próximo al condensador ideal. Sin embargo, en el caso del elemento CPE relativo a la frontera de grano los exponentes obtenidos son significativamente menores ( $n_{fg} = 0.69 \pm 0.05$ ) dando lugar a semicírculos más deprimidos de la contribución de la frontera de grano en los diagramas de impedancia compleja (Fig.1).

El modelo de Mott-Schottky para la zona de carga espacial establece que la carga segregada al núcleo de la frontera de grano provoca un empobrecimiento de carga en la región del interior del grano adyacente a la frontera (21, 22). Como consecuencia la frontera se comporta como una barrera para el transporte iónico perpendicular y provoca un aumento de la resistividad específica de la frontera de grano ( $\rho_{fg}$ ) respecto a la resistividad del volumen (11). Sin embargo, algunos autores señalan este mismo efecto como responsable de un aumento significativo de la conductividad asociada al transporte de las fronteras paralelas (7, 23, 24). En el caso particular del YSZ hay evidencias experimentales de que existe una segregación de vacantes de oxígeno hacia el núcleo de la frontera de grano que genera un exceso de carga positiva. Este exceso de carga positiva se compensa en la región adyacente, zona de carga espacial, con un empobrecimiento de vacantes (25, 26). Las zonas de carga espacial se comportan como barreras Schottky y el transporte iónico se describe en base a este modelo (11, 27). El exceso de carga acumulado en el núcleo de la frontera de grano ( $x = 0$ ) da lugar a un aumento del potencial eléctrico  $\Phi(0) - \Phi(\infty)$  respecto al valor en el interior del volumen ( $x = \infty$ ). Mediante la ecuación de Poisson podemos llegar a una expresión que relaciona el espesor de la zona de carga espacial  $\lambda^*$  con el potencial  $\Delta\Phi = \Phi(0) - \Phi(\infty)$  (11):

$$\lambda^* = \left( \frac{2\epsilon\epsilon_0\Delta\Phi}{zen_\infty} \right)^{1/2} \quad (3)$$

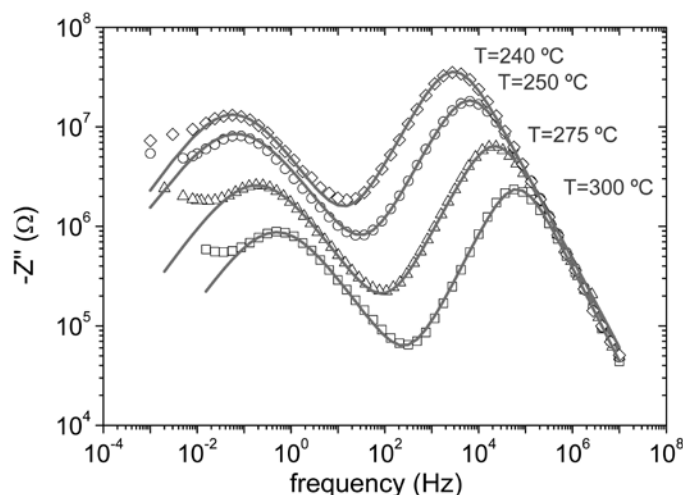


Fig. 2. Parte imaginaria de la impedancia en función de la frecuencia a 240 °C (M), 250 °C (-), 275 °C (8) y 300 °C ("). Las líneas sólidas representan los ajustes mediante las expresiones (2) y (3) (ver texto). Las frecuencias,  $\omega_{fg}$  and  $\omega_v$ , referidas en el texto son los máximos correspondientes a la frontera (baja frecuencia) y al volumen (alta frecuencia).

Podemos determinar el valor de DF para cada temperatura a partir de los valores de resistividad del volumen y de la frontera de grano (11):

$$\frac{\rho_{fg}}{\rho_v} \approx \frac{\omega_v}{\omega_{fg}} \approx \frac{\exp(2e\Delta\Phi/kT)}{4e\Delta\Phi/kT} \quad (4)$$

donde  $\omega_v$  y  $\omega_{fg}$  son las frecuencias correspondientes a los tiempos de relajación del volumen y de la frontera de grano respectivamente. En la Fig.2 se representa la parte imaginaria

de la impedancia en función de la frecuencia para temperaturas entre 240 y 300 °C, y a partir de los máximos que aparecen en esta representación pueden determinarse fácilmente los valores de  $\omega_v$  y  $\omega_{fg}$ . El modelo de barrera Schottky ha sido aplicado anteriormente a datos experimentales de muestras policristalinas de YSZ con distintos contenidos de itria dando valores del orden  $\Delta\Phi \approx 0.20 - 0.25$  V y  $\lambda^* \approx 3$  nm a temperaturas entre 250 - 300 °C (11, 27). Este valor del espesor de la zona de carga corresponde a un valor de longitud de Debye,  $L_D$ , de unos 5-6 Å, y por tanto casi un orden de magnitud mayor al valor teórico de  $L_D \sim 0.9$  Å (28).

La discrepancia entre el resultado teórico y experimental se debe probablemente a la simplificación que supone la utilización del modelo de *Brick Layer* en la obtención de los parámetros de transporte relacionados con las fronteras de grano (11). El modelo de *Brick Layer* tiene en cuenta el transporte en materiales policristalinos a través de dos fases, una correspondiente al volumen y otra a la frontera. En él, los granos se consideran cúbicos de modo que el transporte entre granos ocurre esencialmente a través de la frontera de grano. Sin embargo, el transporte en materiales policristalinos es en realidad más complejo y las fronteras de grano pueden contribuir al proceso de conducción iónica con transporte a través (*perpendicular*) de éstas pero también mediante transporte a lo largo (*paralelo*) a éstas. La principal ventaja de analizar el transporte iónico en un bicristal es la de eliminar cualquier posible contribución a lo largo (*paralelamente*) de la frontera y obtener los parámetros correspondientes a cada una de las fases, volumen y frontera de grano, directamente sin ningún tipo de aproximación, y para una única frontera bien definida. Los valores de  $\Delta\Phi$  que se obtienen a partir de la expresión (4) han sido representados frente a la temperatura en la Fig. 3(a). El valor de la barrera Schottky,  $\Delta\Phi = 0.35 \pm 0.01$  V a 275 °C, es sensiblemente mayor que el obtenido en anteriores trabajos para muestras cerámicas de YSZ. Además encontramos una dependencia de  $\Delta\Phi$  con la temperatura que puede explicarse en los siguientes términos: tanto la conductividad del volumen como la de la frontera de grano están activadas térmicamente (ver Fig.3(b)) con la misma energía de activación ( $E_v = 1.16 \pm 0.05$  eV y  $E_{fg} = 1.17 \pm 0.04$  eV), valores similares a los obtenidos en trabajos previos (29, 30). Si derivamos el logaritmo de la expresión (4) respecto de  $1/kT$  obtenemos

$$E_{fg} - E_v = (2e\Delta\Phi - kT) \left( 1 + \frac{1}{T\Delta\Phi} \frac{d(\Delta\Phi)}{d(1/T)} \right), \quad (5a)$$

es decir

$$E_{fg} - E_v = (2e\Delta\Phi - kT) \left( 1 - \frac{d \ln(\Delta\Phi)}{d \ln T} \right), \quad (5b)$$

y como las energías de activación  $E_v$  y  $E_{fg}$  son esencialmente las mismas, la dependencia de  $\Delta\Phi$  con la temperatura se espera que sea aproximadamente lineal. Esta dependencia lineal con la temperatura se observa claramente en la Fig. 3 (a).

Podemos ir un paso más adelante y obtener el valor del espesor de la zona de carga espacial  $\lambda^* = 4.7 \pm 0.2$  Å (ver Fig. 4) utilizando la Eq. (3), los valores obtenidos para  $\Delta\Phi$ , y utilizando

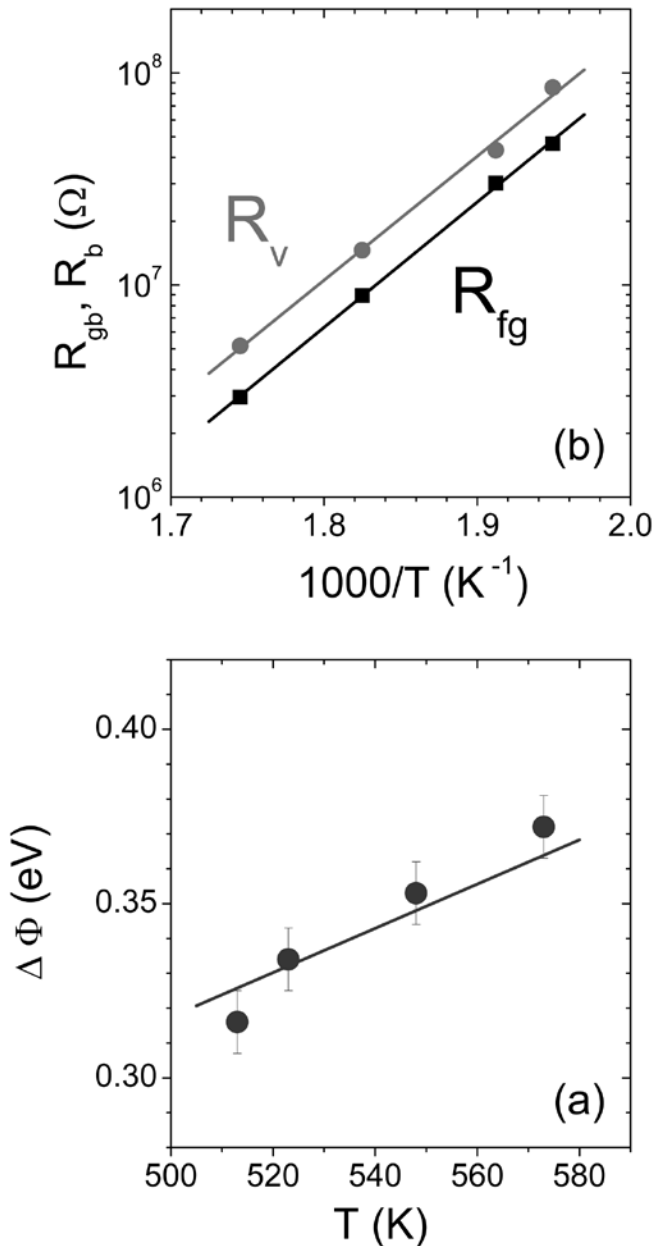


Fig. 3. (a) Barrera de potencial de la frontera respecto del volumen,  $\Delta\Phi$ , en función de la temperatura. La línea sólida representa una dependencia lineal para  $\Delta\Phi$  con la temperatura, en acuerdo con la dependencia obtenida mediante la Eq. (5). (b) Representación Arrhenius para la resistencia de volumen ( $R_v$ ) y de frontera ( $R_{fg}$ ). Los respectivos ajustes lineales dan las correspondientes energías de activación  $E_v = 1.16 \pm 0.05$  eV y  $E_{fg} = 1.17 \pm 0.04$  eV.

$\epsilon = 30$  para la permitividad dieléctrica (obtenida de la medida de capacidad en el mismo cristal pero en una geometría plano-paralela de los electrodos),  $n_{\infty} = 4.8 \text{ nm}^{-3}$  para la concentración de itrio y  $z = 1$  para la carga efectiva del itrio. Por otro lado también podemos obtener una estimación independiente del valor de  $\lambda^*$  a partir del cociente de capacidades del volumen ( $C_v$ ) y de la frontera ( $C_{fg}$ ), ya que  $C_v/C_{fg} = 2\lambda^*/d_e$ . La distancia efectiva  $d_e$  se obtiene de la comparación entre la capacidad de un condensador plano paralelo de anchura  $W$  y espesor  $d_e$ ,

$C_v = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{W}{d_e}$ , y la capacidad de un condensador formado por dos placas coplanares, alineadas paralelamente,

$$C_v = \epsilon_0 \frac{(\epsilon_r + 1) K(k')}{2 K(k)}, \text{ donde } k = d/(2W+d), k' = (1-k^2)^{1/2},$$

y  $K$  representa la integral elíptica completa de primera especie (31). El valor así obtenido es  $d_e = 41.7 \text{ }\mu\text{m}$ . Es importante señalar que esta expresión es independiente de las Eqs. (3) y (4) basadas en la ecuación de Poisson y el modelo de Mott-Schottky, de modo que proporcionan un modo alternativo y sencillo para estimar el espesor de la zona de carga espacial asumiendo que la permitividad dieléctrica de la frontera es similar a la del volumen, y que el espesor total de la frontera de grano es dos veces el espesor de cada una de las zonas de carga espacial (9). Los valores de  $C_v$  y  $C_{fg}$  utilizados para este cálculo pueden obtenerse a partir de la representación de la capacidad frente a la frecuencia (Fig.5). El comportamiento de la capacidad es el descrito habitualmente para los conductores iónicos, mostrando un valor constante, correspondiente a  $C_v$  a altas frecuencias y un aumento debido al bloqueo de los portadores en las fronteras de grano a bajas frecuencias,  $C_{fg}$  y que resulta en valores  $C_v/C_{fg} < 10^{-4}$ . Los valores que se obtienen para  $\lambda^*$  utilizando este último procedimiento se representan en la Fig. 4 frente a la temperatura junto a los valores de  $\lambda^*$  obtenidos a partir de la expresión (3). Es importante señalar que el valor obtenido de  $\lambda^*$  en los dos casos es un orden de magnitud menor que los obtenidos en anteriores trabajos,

ya que el cociente de capacidades para el caso de muestras cerámicas con tamaños de grano comparable ( $\sim 10 \text{ }\mu\text{m}$ ) resulta ser mucho más alto  $C_v/C_{fg} \approx 10^{-3}-10^{-2}$  (11). De nuevo el desacuerdo que se obtiene en muestras policristalinas entre los valores experimentales y los teóricos puede interpretarse en términos de la contribución a  $C_{fg}$  de diferentes fronteras de grano, con distintas orientaciones, que son promediadas de forma compleja.

**CONCLUSIONES**

Mediante medidas de espectroscopia de impedancias en un bicristal de YSZ hemos caracterizado el transporte eléctrico a través de una única frontera de grano en este material. Ésto nos ha permitido determinar experimentalmente distintos parámetros microscópicos relacionados con el transporte iónico a través de la frontera de grano, como son la barrera de potencial y el espesor de la zona de carga espacial. Los resultados muestran un excelente acuerdo con los datos que predice el modelo Mott-Schottky. Así las medidas mostradas en este trabajo contribuyen a caracterizar de un modo más realista y fiable los fenómenos de transporte iónico en regiones interfaciales y/o nanoestructuras, ayudando a elucidar la física subyacente en el nuevo campo de los materiales nanoiónicos.

**AGRADECIMIENTOS**

Agradecemos al MICINN la financiación a través de los proyectos MAT2008-06517-C02 y Consolider Ingenio 2010 - CSD2009-00013 (Imagine), y a la CAM por el proyecto S2009/MAT-1756 (Phama). RS agradece al programa Ramon y Cajal del MICINN. MAF agradece al CONICET (Argentina) su estancia en el GFMC. OJD agradece a la JCCM su estancia en el GFMC. Agradecemos a A. de Andrés su ayuda en el experimento y la discusión del trabajo.

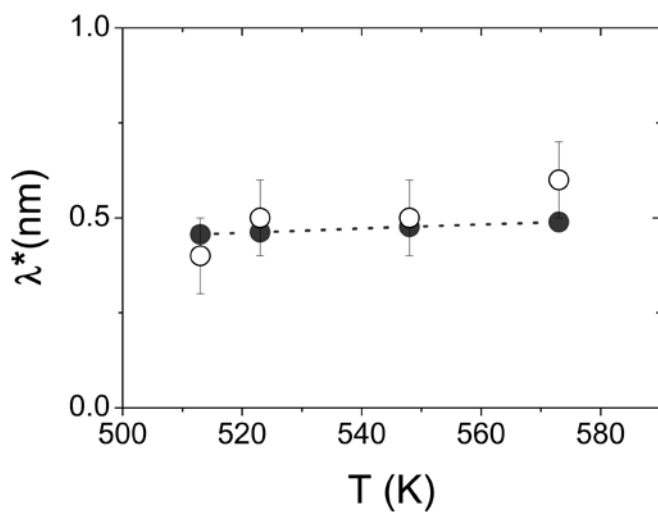


Fig. 4. Espesor de la zona de carga espacial ( $\lambda^*$ ) en función de la temperatura obtenida a partir de la Eq. (4) (○, línea discontinua) y obtenida directamente mediante la expresión  $C_v/C_{fg} = 2\lambda^*/d$  (◻) (ver texto).

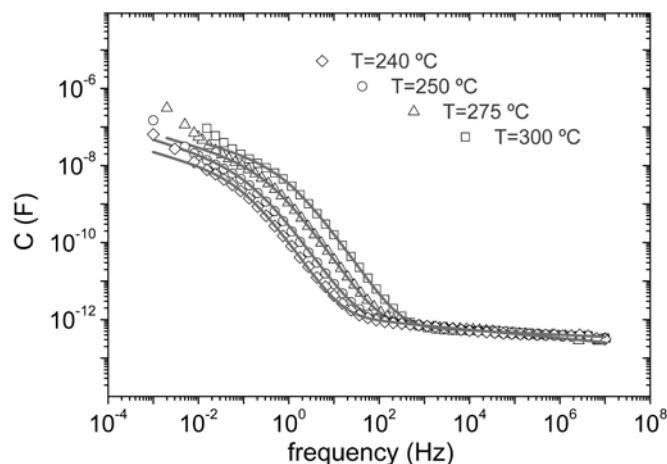


Fig. 5. Dependencia con la frecuencia de la capacidad para 240 °C (M), 250 °C (-), 275 °C (8) y 300 °C ("). El valor constante a altas frecuencias corresponde a la capacidad del volumen  $C_v$  mientras que el aumento de la capacidad a frecuencias más bajas refleja el bloqueo de los iones en la frontera y por consiguiente la capacidad asociada a la frontera de grano  $C_{fg}$ .

## REFERENCIAS

- (1) J. Maier, *Nat. Mater.* **4**, 805 (2005).
- (2) M. M. Islam, T. Bredow, S. Indris, P. Heitjans, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 145502 (2007).
- (3) H. L. Tuller, S. J. Litzelman, W. Jung, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 3023 (2009).
- (4) T. J. Pennycook et al., *Phys. Rev. Lett.* **104**, 115901 (2010).
- (5) R. Waser and M. Aono, *Nat. Mater.* **6**, 833 (2007).
- (6) D. B. Strukov et al., *Nature* **453**, 80 (2008).
- (7) N. Sata, K. Eberman, K. Eberl and J. Maier, *Nature* **408**, 946 (2000).
- (8) X. Guo and J. Maier, *Adv. Mater.* **21**, 2619 (2009).
- (9) S. Ramanathan, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **27**, 1126 (2009).
- (10) J. Maier, *Z. Phys. Chem.* **217**, 415 (2003).
- (11) X. Guo and R. Waser, *Prog. Mat. Sci.* **51**, 151 (2006).
- (12) K. J. Moreno et al., *Phys. Rev. B* **71**, 132301 (2005).
- (13) J. Garcia-Barriocanal et al., *Chem. Phys. Chem* **10**, 1003 (2009).
- (14) I. Kosacki et al., *Solid State Ionics* **176**, 1319 (2005).
- (15) A. Peters et al., *Solid State Ion.* **178**, 67 (2007).
- (16) J. Garcia-Barriocanal et al., *Science* **321**, 676 (2008).
- (17) P. Debye and E. Hückel, *Physik. Z.* **24**, 185 (1923).
- (18) B. C. H. Steele and A. Heinzl, *Nature* **414**, 345 (2001).
- (19) J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy. Theory, Experiments and Applications* 2<sup>nd</sup> ed. (Wiley-Interscience, 2005).
- (20) A. K. Jonscher, *Dielectric Relaxation in Solids* (Chelsea Dielectrics, London, 1983).
- (21) M. J. Verkerk, B. J. Middelhuis, A. J. Burggraaf, *Solid State Ion.* **6**, 159 (1982).
- (22) K. L. Kliewer and J. S. Koehler, *Phys. Rev. A* **140**, 1226 (1965).
- (23) J. Maier, *Prog. Solid St. Chem.* **23**, 171 (1995).
- (24) H. L. Tuller, *Solid State Ion.* **131**, 143 (2000).
- (25) E. C. Dickey, X. Fan and S. J. Pennycook, *J. Am. Ceram. Soc.* **84**, 1361 (2001).
- (26) Y. Lei et al., *J. Am. Ceram. Soc.* **85**, 2359 (2002).
- (27) X. Guo, W. Sigle, J. Fleig, J. Maier, *Solid State Ion.* **154–155**, 555 (2002).
- (28) S. J. Litzelman, J. L. Hertz, W. Jung, H. Tuller, *Fuel Cells* **5**, 294 (2008).
- (29) A. Rivera, J. Santamaría, C. León, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 610 (2001).
- (30) O. J. Durá et al., *Phys. Rev. B* **81**, 184301 (2010).
- (31) K.J. Binns and P.J. Lawrenson, *Analysis and computation of electric and magnetic field problems.* (Pergamon Press, 1973).

Recibido: 13/06/2011

Aceptado: 28/10/2011

