

# EFFECTOS DEL Ni<sup>2+</sup> EN EL COMPORTAMIENTO MAGNÉTICO Y ELÉCTRICO DE YBaCo<sub>4-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>7</sub>

## NICKEL (Ni<sup>2+</sup>) EFFECTS ON THE ELECTRIC AND MAGNETIC BEHAVIOR OF YBaCo<sub>4-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>7</sub>

L.M. Torre <sup>a, b</sup>, G. Aurelio <sup>a</sup>, R.D. Sánchez <sup>a, b\*</sup>

a CONICET, Laboratorio de Resonancias Magnéticas – Centro Atómico Bariloche – Av. Exequiel Bustillo 9500 – (8400) Río Negro – Argentina

b Instituto Balseiro – Universidad Nacional de Cuyo – Av. Exequiel Bustillo 9500 – (8400) Río Negro – Argentina

Recibido: 20/11/2013; aceptado: 19/08/2014

En este trabajo se ha estudiado el efecto de la sustitución con Ni del sitio de Co en el sistema YBaCo<sub>4-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>7</sub> (x=0, 0.10 y 0.15). Las muestras fueron caracterizadas mediante medidas de difracción de rayos X, termodifracción con luz sincrotrón, magnetización y resistividad eléctrica en función de la temperatura, entre 15 K y 350 K. El sistema presenta una transición de fase desde una estructura trigonal (P31c) a una estructura ortorrómbica (Pbn2<sub>1</sub>), que ocurre a una temperatura T<sub>S</sub>. Hemos encontrado que esta temperatura decrece fuertemente con el aumento del contenido de Ni<sup>2+</sup>. Esta transición también se manifiesta en el comportamiento magnético y eléctrico. A partir del modelado de datos de susceptibilidad de alta temperatura encontramos que no hay cambios significativos en el momento magnético efectivo de los átomos magnéticos para estas concentraciones de dopante. También mostramos que el momento magnético efectivo observado no responde completamente a un modelo de tipo *spin only* pero es compatible con un estado de alto spin de los iones Co. A partir de los datos de resistividad eléctrica se obtuvieron energías de activación E<sub>GAP</sub> ≈ 150 meV independientemente del dopaje.

*Palabras clave: cobaltitas, frustración, magnetismo.*

In this work we present a characterization of the YBaCo<sub>4-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>7</sub> system focusing on the Ni substitution at the Co sites, for substitutions x=0, 0.10 and 0.15. Samples were studied with X-ray diffraction, synchrotron thermodiffraction, magnetization and electrical resistivity measurements, as a function of temperature between 15 K and 350 K. The system presents a structural transition from a trigonal P31c structure to an orthorhombic Pbn2<sub>1</sub> structure, which occurs at a temperature defined as T<sub>S</sub>. Our results show that the T<sub>S</sub> temperature is heavily dependent on the content of doping Ni. The transition also manifests clearly in the electrical and magnetic behavior. By modeling the high-temperature magnetic susceptibility, we conclude that there is not significant effect on the effective magnetic moment of the system by replacing Co with Ni in these small amounts. The obtained values for the effective magnetic moment suggest that Co ions are in a high spin state, but deviations are observed from a spin-only model. From the resistivity measurements, an activation energy E<sub>GAP</sub> ≈ 150 meV was estimated, regardless of the concentration of Ni

*Keywords: cobaltites, frustration, magnetism.*

### I. INTRODUCCIÓN

En el año 2002 Valldor y Anderson<sup>1</sup> reportaron por primera vez la síntesis de un nuevo compuesto rico en cobalto, llamado “Swedenborgita”, de fórmula YBaCo<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. Desde entonces, esta familia de óxidos ha sido intensamente estudiada, ya que presenta un escenario casi único para el estudio del magnetismo de sistemas frustrados: está compuesto por capas alternadas de cobalto formando redes de Kagomé y redes triangulares, en un entorno puramente tetraédrico.

Además de esta particular topología, el sistema ha demostrado una gran versatilidad para la absorción y desorción de oxígeno en forma controlada, lo que rápidamente lo transformó en el foco de investigaciones relacionadas con aplicaciones como almacenamiento de

oxígeno<sup>2</sup>, sensores de gas, cátodos de celda de combustible, etc<sup>3-5</sup>.

Cristalográficamente, el sistema consiste en un arreglo tridimensional de tetraedros de cobalto-oxígeno, formando capas alternadas de redes triangulares y de Kagomé como se muestra en la Fig. 1. Los iones de Y<sup>3+</sup> y Ba<sup>2+</sup> ocupan sitios octaédricos y cubooctaédricos respectivamente. Esta estructura, descrita por el grupo espacial P31c, se distorsiona por debajo de una cierta temperatura T<sub>S</sub> conduciendo a una transición hacia una fase con menor simetría, ortorrómbica Pbn2<sub>1</sub>, con una supercelda (a, √3a, c)<sup>6</sup>. La temperatura T<sub>S</sub> está en el intervalo 300 K- 313 K para el sistema YBaCo<sub>4</sub>O<sub>7</sub><sup>7</sup>. La transición ha sido también observada para otros miembros de la familia RBaCo<sub>4</sub>O<sub>7</sub> siendo R una tierra rara, y se ha visto que existe una dependencia lineal

\* rodo@cab.cnea.gov.ar.

creciente entre el radio iónico de  $R$  y la temperatura de transición  $T_S$ <sup>8</sup>.

El comportamiento magnético del sistema  $YBaCo_4O_7$  fue reportado con bastante detalle por Chapon et al.<sup>9</sup> y Khalyavin et al.<sup>10</sup>. A partir de datos de difracción de neutrones en polvos y monocristales, hoy sabemos que el sistema presenta dos transiciones magnéticas, a  $T_1=100$  K y  $T_2=60$  K. Por debajo de la temperatura  $T_1$ , a pesar de la frustración geométrica, el sistema alcanza un orden antiferromagnético (AFM) de largo alcance. Esta transición magnética está acompañada por una nueva distorsión de la estructura cristalina, que conduce a una simetría monoclinica en el grupo espacial  $P112_1$ . A la temperatura  $T_2$ , lo que ocurre en el sistema corresponde a un proceso de reorientación de los espines de Co, que continúan en una configuración AFM<sup>10</sup>, pero no está acompañado de una transición estructural.

En el intervalo paramagnético, por encima de la temperatura de transición  $T_S$  la susceptibilidad magnética ha sido modelada con el modelo de Curie-Weiss<sup>9</sup>. Los autores reportan una constante de Curie  $C=10.08$  emu mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> y una  $\theta_{CW}=-508$  K, corroborando que las interacciones entre los momentos magnéticos de Co son fuertemente AFM. A partir del modelo obtienen también un momento magnético efectivo  $\mu_{ef}=4.45\mu_B/Co$ .

Con el objeto de identificar y desacoplar los efectos estructurales y magnéticos, se propone en este trabajo realizar una sustitución catiónica del compuesto  $YBaCo_4O_7$  con otro ion magnético ( $Ni^{2+}$ ) que pueda reemplazar al  $Co^{2+}$  en la estructura. Presentamos a continuación algunos resultados sobre un conjunto de muestras de  $YBaCo_{4-x}Ni_xO_7$  con sustituciones de Ni variando entre  $x=0$  y 0.15. Mostraremos que el comportamiento magnético y eléctrico de las muestras dopadas con Ni es similar al de las muestras sin dopar ( $x=0$ ). Sin embargo, se observa una marcada dependencia de la temperatura  $T_S$  en función del dopaje.

## EXPERIMENTAL

Se prepararon muestras de  $YBaCo_{4-x}Ni_xO_7$  con  $x=0$ ,  $x=0.10$  y  $x=0.15$  mediante reacción de estado sólido. Se emplearon cantidades estequiométricas de los compuestos precursores de alta pureza  $Y_2O_3$  (Alfa Aesar 99.999%),  $BaCO_3$  (Carlo Erba Reagent 99%),  $Co_3O_4$  (Alfa Aesar 99.8%) y  $NiO$  (Alfa Aesar 99.999%). Luego del proceso de decarbonatación, los polvos fueron prensados y tratados térmicamente a 1200°C por 24 h en aire. Este proceso se repitió dos veces. La muestra con  $x=0.10$  fue enfriada lentamente en el horno (1°C/min) por lo cual su contenido de oxígeno debió ser ajustado mediante un tratamiento térmico posterior en He, hasta alcanzar el valor estequiométrico  $\delta=0$ . Las muestras con  $x=0$  y  $x=0.15$  fueron enfriadas rápidamente desde 1200°C en nitrógeno líquido, resultando en la estequiometría esperada  $\delta=0$ . En todos los casos, el contenido final de oxígeno fue controlado mediante medidas de termogravimetría.

Las muestras fueron caracterizadas a temperatura ambiente mediante difracción de rayos X (DRX) con un difractómetro Philips con ánodo de Cu (radiación  $K\alpha$ ,  $\lambda=1.5418$  Å) en una geometría Bragg-Brentano operando a 40 V con una corriente de 30 A. Los difractogramas se colectaron entre 10° y 90° con un paso de 0.02° y 1 s/paso. Para obtener los valores de parámetros de celda, los datos se ajustaron mediante análisis Rietveld sin refinar el modelo estructural, empleando el reportado para la estructura trigonal de alta temperatura o la estructura ortorrómbica en el caso de la muestra con  $x=0$ <sup>6</sup>. Para esto se empleó el programa Fullprof<sup>11</sup>. Los datos de magnetización se colectaron en un magnetómetro SQUID, en protocolos de “field-cooled cooling” (FCC) y “field-cooled warming” (FCW) entre 5 K y 350 K,

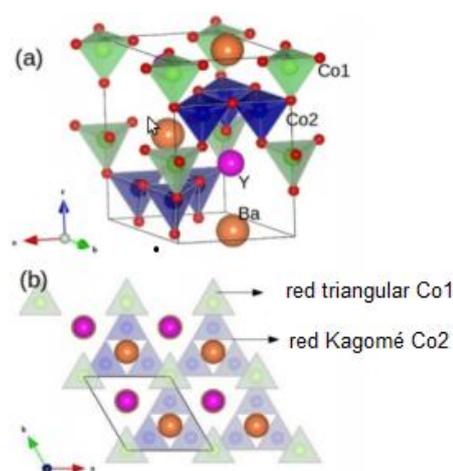


Figura 1: a) Estructura cristalina a temperatura ambiente del compuesto  $YBaCo_4O_7$ , correspondiente al grupo espacial  $P31c$ . Las etiquetas Co1 Co2 indican los dos sitios cristalográficos de Wyckoff que pueden ocupar el Co y el Ni. b) Vista a lo largo del eje c, donde se aprecia el intercalamiento entre las redes triangulares y las redes de Kagomé.

aplicando un campo magnético externo  $H=1000$  Oe. En todos los casos las rampas de temperatura se hicieron a una velocidad de 2 K/min.

Las curvas de resistividad en función de la temperatura se midieron entre 100 K y 300 K, utilizando una configuración estándar de cuatro puntas. Se cortaron barras cerámicas sinterizadas de 10mm x 1.6mm x 1.5mm, donde se depositaron cuatro contactos de Au para reducir la resistencia del contacto. Las medidas se hicieron con una corriente de 100 nA, bajo protocolos de calentamiento y enfriamiento a una velocidad promedio de 3 K/min.

Para estudiar la transición de fases se realizaron experimentos de difracción de polvos in-situ a baja temperatura utilizando radiación sincrotrón. Las medidas se realizaron en la línea D10B-XPD del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS), en Campinas,

Brasil. Se utilizó radiación monocromática con  $\lambda = 1.033$  Å, calibrada con un difractograma de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en una configuración de alta resolución mediante el empleo de un cristal analizador de Ge. Se utilizaron portamuestras de Cu en geometría de reflexión montados en un criostato y en posición fija. Las muestras fueron molidas y tamizadas con una matriz de  $10 \mu\text{m}$ . Los difractogramas se colectaron enfriando y calentando in-situ desde 300 K hasta 40 K, en un intervalo angular de  $32.5^\circ < 2\theta < 40^\circ$  con un paso de  $0.005^\circ$  y 10000 cuentas de monitor por segundo.

## II. RESULTADOS

A partir del análisis de los datos de DRX a temperatura ambiente, encontramos que dentro de los límites de detección de la técnica, las muestras no contienen impurezas. En la Fig. 2 se presenta un ajuste de los datos de DRX para la muestra  $x=0.10$ . A partir de ajustes similares, se obtuvieron los parámetros de red y el volumen de la celda unidad para las muestras con contenidos nominales  $x=0, 0.10$  y  $0.15$ . Los resultados se presentan en la Tabla 1.

Las muestras con  $x=0.10$  y  $0.15$  pueden ajustarse con el modelo estructural P31c, ya que a temperatura ambiente se encuentran en esta fase. La muestra  $x=0$ , sin embargo, esta en la fase ortorrómbica  $\text{Pbn}2_1$ . Es importante mencionar que si bien la celda ortorrómbica es una supercelda de la trigonal con parámetros de celda ( $a, \sqrt{3}a, c$ ), existen evidencias de una distorsión pronunciada en estos parámetros al cruzar la temperatura  $T_S$ <sup>8</sup>. Por este motivo, no es posible comparar los parámetros de celda de las muestras con diferentes contenidos de Ni a temperatura ambiente, ya que los datos se ven afectados no solo por el contenido de Ni sino por la transición de fase. Sin embargo, no es de esperar para estos valores de sustitución que existan variaciones significativas en las dimensiones cristalográficas siendo las diferencias de radio iónico entre el  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  en un entorno tetraédrico y en configuración de alto espín de  $0.03 \text{ \AA}^{14}$ , lo cual llevaría a una diferencia en los parámetros de celda menor al 0.1%.

Los experimentos de termodifracción con radiación sincrotrón realizados en el LNLS permitieron identificar con claridad la transición de fase P31c a  $\text{Pbn}2_1$  al enfriar y calentar la muestra entre 40 K y temperatura ambiente. Se seleccionó un intervalo en  $2\theta$  adecuado para diferenciar ambas estructuras.

En la Fig. 3 se presenta la evolución de un dado set de reflexiones de Bragg en función de la temperatura durante el enfriamiento (a) y calentamiento (b), así como la proyección en el plano  $2\theta$ -T para identificar más claramente la  $T_S$ . Se observa la extinción de la reflexión  $(205)_T$  de la estructura trigonal (T) P31c al disminuir la temperatura y la aparición simultánea de las reflexiones  $(045)_O$  y  $(225)_O$  correspondientes a la estructura

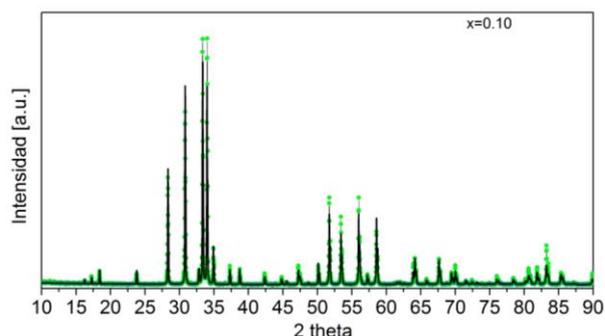


Figura 2. Difractograma experimental (símbolos) y calculado (líneas) para la muestra  $x=0.10$  a temperatura ambiente, ajustado con un modelo estructural trigonal en el grupo espacial P31c.

ortorrómbica (O)  $\text{Pbn}2_1$ . Este cambio conlleva la ruptura del eje de simetría de orden tres, como se muestra en la Fig. 3(c), favoreciendo la remoción parcial de la frustración magnética.

En la Fig. 4(a) se presenta la curva de magnetización en función de la temperatura del compuesto  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$ . Podemos observar que la transición estructural  $\text{P31c} \rightarrow \text{Pbn}2_1$  se manifiesta en las medidas de magnetización, en protocolos FCC y FCW.

A partir de estos datos, observamos que durante el enfriamiento la  $T_S$  varía desde  $T_S=295$  K ( $x=0$ ) hasta  $T_S=245$  K ( $x=0.15$ ) como se reporta en la Tabla 1. Nuestros datos indican que el dopaje con Ni produce un claro decrecimiento de la temperatura de transición estructural ( $T_S$ ) en buen acuerdo con lo reportado en [12].

A partir de los datos de susceptibilidad de alta temperatura en la fase paramagnética (Fig. 4. (b)) se realizó un ajuste con un modelo de Curie-Weiss para  $T > T_S$

$$\chi = C / (T - \theta_{CW})$$

donde C es la constante de Curie, que está relacionada con el momento magnético efectivo a través de:

$$\mu_{ef} = \sqrt{3k_B C / N_A}$$

siendo  $k_B$  la constante de Boltzman y  $N_A$  el número de Avogadro.

Del ajuste de los datos se obtuvieron valores para  $\mu_{ef}$  comprendidos entre  $4.8 \mu_B$  y  $5.3 \mu_B$  por átomo de Co. Estos valores pueden ser comparados con el valor teórico del momento magnético efectivo para el sistema. En cada fórmula unidad, debido al balance de carga del

TABLA 1. Parámetros de red y volumen de la celda unidad de  $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Ni}_x\text{O}_7$ . Los datos se obtuvieron a partir de medidas de DRX a temperatura ambiente. Se indican también las temperaturas de transición  $T_S$  obtenidas a partir de los datos de termodifracción, magnetización y resistividad eléctrica en protocolos de enfriamiento.

Muestra	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	Grupo espacial	$T_S$ (K) DRX	$T_S$ (K) M(T)	$T_S$ (K) $\rho$ (T)
$x=0$	6.304(1)	10.960(1)	10.227(1)	706.52(5)	Pbn2 <sub>1</sub>		295	295
$x=0.10$	6.302(1)		10.277(1)	353.35(1)	P31c	285	281	281
$x=0.15$	6.301(1)		10.274(1)	353.32(3)	P31c		245	238

compuesto, existen 3 átomos de Co en un estado de oxidación  $\text{Co}^{2+}$  y el restante en un estado de oxidación  $\text{Co}^{3+}$ . Dado que el Co es un metal de transición, puede proponerse en primera aproximación que su momento angular  $J$  solo posee la contribución del momento de espín ( $S$ ) y que el momento angular orbital ( $L$ ) es nulo. En ese caso, para cada átomo de Co puede escribirse

$$\mu_{ef} = g\sqrt{S(S+1)}[\mu_B]$$

donde  $g$  es el factor giromagnético que tomaremos como  $g=2$ .

En el presente compuesto, debemos promediar para obtener un momento efectivo medio:

$$\langle \mu_{ef} \rangle = 2 \times \sqrt{\left[ \frac{3}{4} \times (S_{\text{Co}^{2+}} \times (S_{\text{Co}^{2+}} + 1)) + \left[ \frac{1}{4} \times S_{\text{Co}^{3+}} \times (S_{\text{Co}^{3+}} + 1) \right] \right]}$$

Considerando que ambos átomos están en un estado de alto espín, es decir,  $S_{\text{Co}^{2+}} = 3/2$  y  $S_{\text{Co}^{3+}} = 2$ , se obtiene el valor  $\langle \mu_{ef} \rangle = 4.14 \mu_B$  por sitio de Co.

Si comparamos este valor con el resultado de los ajustes vemos que es algo menor al  $\mu_{ef}$  observado experimentalmente, lo cual puede indicar que el momento orbital angular  $L$  posiblemente no está completamente “quencheado”, como asumimos en el cálculo anterior. Esto ha sido observado en varios compuestos de Co en la literatura. Sin embargo, el cálculo es consistente con estados de alto espín en ambos sitios de Co, ya que otros estados de espín conducen a valores menores de  $\mu_{ef}$  que se alejan del observado experimentalmente.

En la Fig. 5 se presentan las medidas experimentales de la resistividad eléctrica ( $\rho$ ) en función de la temperatura. Al igual que en los experimentos de susceptibilidad magnética, se puede observar una anomalía asociada con la transición estructural en cercanías de  $T_S$ . Calculando el valor mínimo de la derivada  $d\rho/dT$  obtenemos la temperatura asociada a  $T_S$  que se presenta en la Tabla 1.

En todo el intervalo de medida,  $\rho$  crece de manera exponencial al disminuir la temperatura, lo que indica que ambas fases (ortorrómbica y trigonal) tienen un comportamiento semiconductor. Los datos de resistividad para  $T < T_S$  pueden describirse con un mecanismo de activación térmica modelado según:

$$\rho = \rho_0 e^{E_{GAP}/k_B T}$$

donde  $\rho_0$  es un factor preexponencial,  $k_B$  la constante de Boltzman y  $E_{GAP}$  la energía de activación.

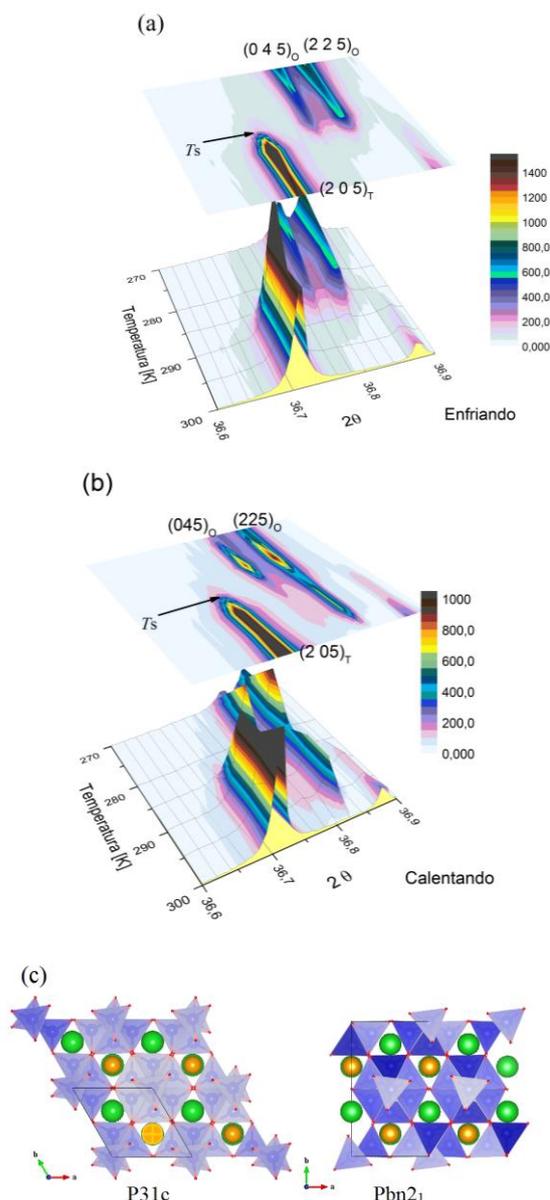


Figura 3. Datos de difracción de rayos X de luz sincrotrón de alta resolución para  $\lambda=1.033\text{Å}$  correspondientes a la muestra  $x=0.10$  adquiridos bajo un protocolo de a) enfriamiento y b) calentamiento. Se muestra la proyección sobre el plano  $2\theta$ - $T$  de la intensidad de las reflexiones  $(205)_T$ ,  $(045)_O$  y  $(225)_O$  de la estructura trigonal y ortorrómbica respectivamente. c) Proyección a lo largo del eje  $c$  de las estructuras trigonal y ortorrómbica, es decir por encima y por debajo de  $T_S$ . Se indica la celda unidad en cada caso.

En el inset de la Fig. 5 se ha graficado  $\ln(\rho)$  en función de  $1/T$ , que muestra un comportamiento lineal

#### IV. CONCLUSIONES

En este trabajo hemos explorado los efectos de la sustitución Ni por Co en el sistema frustrado  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$ . La síntesis del compuesto mediante reacción de estado sólido reveló que la solubilidad máxima de Ni está entre  $0.15 < x < 0.20$ . Sin embargo, a pesar de la escasa diferencia en radio iónico entre el  $\text{Co}^{2+}$  y el  $\text{Ni}^{2+}$ , estos pequeños valores de sustitución conducen a una fuerte estabilización de la estructura trigonal P31c, ya que se observa un corrimiento de varios grados en la temperatura de transición  $T_S$  al aumentar el contenido de Ni. Si bien esta transición se manifiesta claramente en las propiedades magnéticas y eléctricas del material, nuestro estudio indica que tanto la energía de activación de los procesos de transporte como el momento magnético efectivo de los iones paramagnéticos no se ven afectados por la sustitución Co/Ni al menos para estos niveles. Continuaremos este estudio explorando las consecuencias que puede tener la estabilización de la fase trigonal sobre el ordenamiento AFM de baja temperatura en las muestras dopadas con Ni, y detallando el análisis cristalográfico para mejor comprensión de las distorsiones asociadas con la transición de fase trigonal/ortorrómbica.

#### V. REFERENCIAS

- 1- M. Valldor and M. Andersson, *Solid State Sci.* **4** 923-931 (2002)
- 2- T. Motohashi, S. Kadota, H. Fjellvag, M. Karppinen, and H. Yamauchi, *Materials Science and Engineering B* **148** 196-198 (2008)
- 3- H. Hao, L. Zhao, X. Hu, and H. Hou, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **95** 585-588 (2009)
- 4- M. Karppinen, H. Yamauchi, S. Otani, T. Fujita, T. Motohashi, Y.-H. Huang, M. Valkeapää, and H. Fjellvåg, *Chemistry of Materials* **18** 490-494 (2006)
- 5- S. Kadota, M. Karppinen, T. Motohashi, and H. Yamauchi, *Chemistry of Materials* **20** 6378-6381 (2008)
- 6- A. Huq, J. F. Mitchell, H. Zheng, L. C. Chapon, P. G. Radaelli, K. S. Knight, and P. W. Stephens, *J. of Solid State Chemistry* **179** 1136-1146 (2006)
- 7- V. Caignaert, A. Maignan, V. Pralong, S. Hébert, and D. Pelloquin, *Solid State Sciences*, **8** 1160-1163 (2006)
- 8- T. Sarkar, V. Caignaert, V. Pralong, and B. Raveau, *Chemistry of Materials* **22** 6467-6473 (2010).
- 9- L. C. Chapon, P. Radaelli, H. Zheng, and J. Mitchell, *Phys. Rev. B* **74** 172401-(2006)
- 10- D. Khalyavin, P. Manuel, B. Ouladdiaf, A. Huq, P. Stephens, H. Zheng, J. Mitchell, and L. Chapon, *Phys. Rev. B* **83** 219902 (2011)
- 11- Rodríguez-Carvajal, J. FULLPROF: A program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis. Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, Toulouse, France, 127 (1990)
- 12- A. Maignan, S. Hébert, V. Caignaert, V. Pralong, D. Pelloquin, *Solid State Comm.* **147** 470-473 (2008)
- 13- R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* **32** 751-767 (1976)

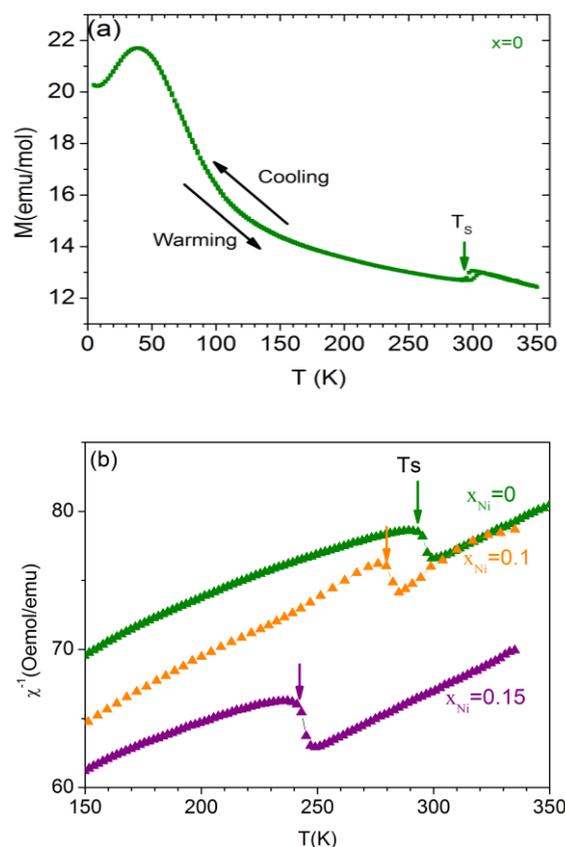


Figura 4. (a) Magnetización en función de la temperatura para la muestra sin dopar ( $x=0$ ), medida a 1000 Oe bajo un protocolo FCC/FCW. b) Inversa de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para muestras con contenidos de Ni nominal entre 0 y 0.15, en el intervalo de temperatura cercano a la transición estructural.

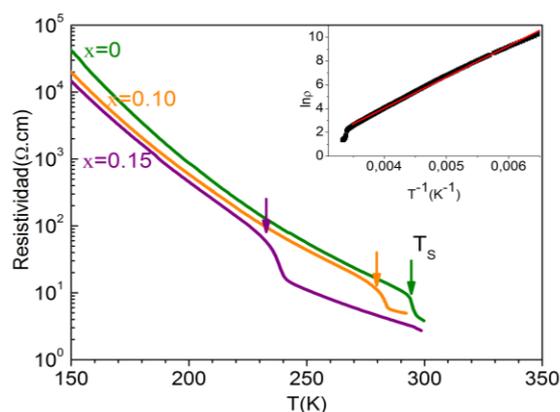


Figura 5. Resistividad en función de la temperatura para muestras con diferentes contenidos de Ni obtenidas enfriando el sistema. Inset: Ajuste de los datos de  $\ln(\rho)$  vs  $1/T$  para  $T < T_S$  para la muestra  $x=0$ , las energías de activación están en torno a 150 meV para todos los casos