

Capítulo 2

Técnicas experimentales

El objetivo de este capítulo es describir las condiciones generales en las que se ha llevado a cabo la síntesis y caracterización de las muestras, sin profundizar en los principios básicos de las técnicas y métodos utilizados, a excepción de los casos en los que se ha considerado que estas explicaciones eran necesarias para una mejor comprensión del trabajo experimental que presentamos en esta memoria.

2.1. Síntesis de las muestras

2.1.1. Reactivos utilizados

Los reactivos utilizados para la preparación de las muestras de oxinitruros han sido carbonato de estroncio (SrCO_3 , Baker 99.9%), óxido de niobio (V) (Nb_2O_5 , Aldrich 99.9%), óxido de tántalo (V) (Ta_2O_5 , Aldrich 99.9%) y nitruro de niobio (III) (NbN , Aldrich) que no presentan problemas de estabilidad en contacto con el agua y/o oxígeno atmosféricos. También se han utilizado reactivos inestables al aire, que se han manipulado siempre dentro de la caja seca, como óxido de estroncio (SrO , Aldrich 99.9%), óxido de lantano (La_2O_3 , Aldrich 99.9%) y estroncio granulado (Sr , Aldrich 99.9%) sellado en viales con argón.

El SrN_x , que se utiliza en las reacciones de oxinitruros en tubo sellado de sílice amorfa, se preparó tratando el estroncio metálico granulado en atmósfera de nitrógeno ($\Phi = 122 \text{ cm}^3/\text{min}$). El ciclo térmico utilizado para la preparación de este reactivo, de color verde, se muestra en la figura 2.1.

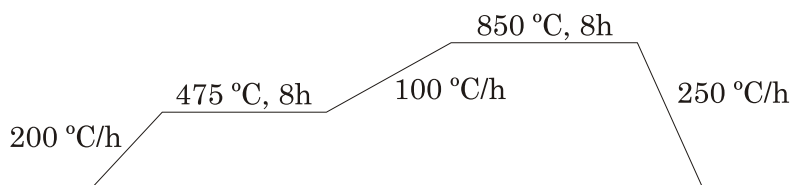


Figura 2.1. Ciclo térmico utilizado para la preparación de SrN_x .

El gas más utilizado ha sido el amoníaco (NH_3 , Carburos Metálicos 99.9 %), que se emplea en la síntesis de los oxinitruros. En algunos experimentos se purificó este gas con sodio (Na, Aldrich 99 %). En las síntesis en atmósfera de nitrógeno (N_2 , Carburos Metálicos 99.9995 %), así como para la preparación del nitruro de estroncio, este gas ha sido tratado previamente con un purificador electrónico Supelco para eliminar las impurezas de oxígeno. El argón (Ar, Carburos Metálicos 99.999 %) ha sido el gas empleado para la deshidratación a 900 °C de los tubos de sílice amorfa. Para reducir una de las muestras de niobio se utilizó una mezcla de argón/hidrógeno con relación volumétrica 95:5 (Ar/ H_2 , Carburos Metálicos 99.995 %).

Con la finalidad de preparar una disolución para el análisis de metales de las muestras mediante la técnica de plasma de inducción acoplado (ICP), se utilizó una mezcla de ácido clorhídrico (Panreac, HCl químicamente puro 35 %), ácido nítrico (Panreac, HNO_3 químicamente puro 60 %), y agua desionizada (Centro Nacional de Microelectrónica, CNM-CSIC, $R=18\text{ M}\Omega$). Las muestras para el estudio de microscopía electrónica de alta resolución se han preparado dispersando una pequeña cantidad de la misma en hexano (Aldrich 95 %, reactivo para HPLC, 0.01 % H_2O).

Las reacciones se han llevado a cabo en crisoles de alúmina sinterizada (Al_2O_3 , Keratec, ALSINT 99.7 %). En las reacciones de tubo sellado de sílice amorfa se ha utilizado una hoja de tántalo (Ta, Goodfellow 99.9 %) para evitar el contacto de la muestra con la sílice amorfa.

2.1.2. Sistema de amonólisis

Todos los compuestos descritos en este trabajo se han preparado mediante reacción en estado sólido a alta temperatura. La mayor parte de las reacciones se llevaron a cabo utilizando el sistema de amonólisis que se presenta en la figura 2.2. Los reac-

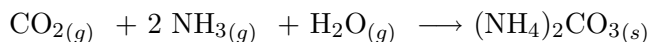
tivos se mezclaron en proporción estequiométrica, normalmente para dar lugar a un gramo de producto, y se molturaron manualmente en un mortero de ágata durante unos 5-10 minutos. Posteriormente, la mezcla se prensó en un pastillero de 12 mm de diámetro, con una presión uniaxial de 4.5 T. La pastilla resultante se introdujo en el horno de amonólisis en una navecilla de alúmina. Las reacciones se llevaron a cabo a temperaturas entre 900 °C y 1125 °C, en corriente de amoníaco (flujo de 180 cm³/min). La temperatura y tiempo total de cada síntesis varía según el sistema considerado. En la mayor parte de los casos ha sido necesario realizar distintos ciclos térmicos, molturando y prensando la muestra antes de cada etapa para renovar la interfase entre granos, favoreciendo así la difusión de los reactivos. El seguimiento de la reacción se ha realizado mediante difracción de rayos X de polvo.



Figura 2.2. Sistema de amonólisis.

En los casos en que se utilizaron carbonatos como reactivos, se realizó un primer tratamiento térmico con una rampa de calentamiento lenta (100 °C/h) para favorecer su descarbonatación. En estas síntesis se observó la condensación de carbonato amónico en zonas frías del tubo de reacción. La formación de este producto secundario es una fuerza conductora de la reacción, ya que proviene de la reacción entre

el amoníaco, el dióxido de carbono y el agua que se desprenden durante la síntesis. La condensación de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ sólo se observó en el primer ciclo de tratamiento térmico.



Debido a que el amoníaco es un gas muy tóxico, se deben tomar ciertas precauciones en su uso y manipulación. Es necesario comprobar la estanqueidad de todo el sistema antes de iniciar la síntesis y durante la misma. Además del riesgo que supondría el contacto del amoníaco con una fuente de calor en atmósfera de aire, ya que este gas es inflamable en ciertas condiciones (autoignición en aire: 651 °C; rango inflamabilidad en aire: 16.5-26.8 %¹), la afinidad de nuestros metales por el oxígeno es mucho mayor que por el nitrógeno. En condiciones de amonólisis, trazas de oxígeno son suficientes para reaccionar irreversiblemente con la muestra formando un producto oxidado.

El amoníaco juega un doble papel durante la síntesis: en primer lugar es el agente nitrurante en el proceso de formación de los oxinitruros, y por otra parte actúa como agente reductor, permitiéndonos obtener de esta manera metales en estados de oxidación mixtos (entre +4/+5 en el caso del niobio). Se han realizado distintos estudios sobre la disociación del amoníaco en nitrógeno e hidrógeno a 500 °C, en los que se ha determinado que el grado de disociación depende del flujo de amoníaco y de la temperatura [51, 96]. Al aumentar la temperatura de síntesis se debe aumentar también el flujo de NH_3 , para que la disociación del gas se produzca en la proximidad de la muestra (situada en el centro de la zona caliente del horno). También se ha comprobado que una mezcla equivalente de hidrógeno y nitrógeno no tiene el mismo efecto en el proceso de síntesis, que la que produciría la disociación del NH_3 .

2.1.3. Síntesis en tubo sellado de sílice amorfa

De la misma forma que en el sistema de amonólisis, en este caso la reacción tiene lugar en estado sólido a temperaturas elevadas. Siguiendo el mismo procedimiento que en el caso anterior, los reactivos se mezclaron íntimamente en un mortero de

¹ Hoja Técnica Ref. AMO/87 T, Carburos Metálicos.

ágata y se prensaron a una presión de 5 T en un pastillero de 12 mm de diámetro. La pastilla resultante se introdujo en la caja seca, se fragmentó en pequeñas porciones y se protegió mediante hoja de tántalo para evitar el contacto con el tubo de sílice amorfa con el que podría reaccionar. El cilindro de tántalo resultante se introdujo en un tubo de sílice amorfa de 10 mm de diámetro sobre el que se realizó un vacío de 10^{-5} mbar utilizando un sistema compuesto por bombas de vacío rotativa y turbomolecular (Fig. 2.3). En los casos en que las muestras no eran extremadamente sensibles al aire ambiente, los tubos se sellaron en atmósfera de argón purificado procedente de la caja seca. En todos los casos los tubos de sílice amorfa se trataron previamente a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ para eliminar grupos OH^- .

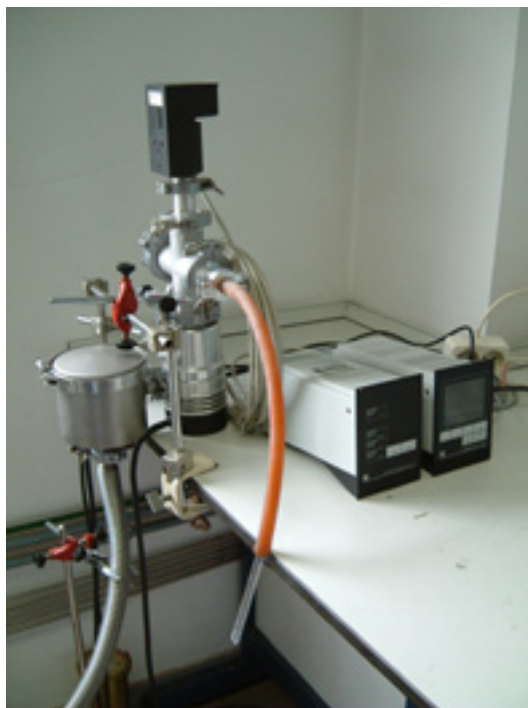


Figura 2.3. Sistema de vacío.

Las reacciones se llevaron a cabo a temperaturas entre 800 y $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ y los productos se manipularon en la caja seca.

Caben destacar ciertas diferencias con respecto al sistema de amonólisis. En pri-

mer lugar, no se utiliza un agente reductor como el amoníaco como reactivo, y se deben utilizar reactivos que contengan los metales en estados de oxidación bajos si pretendemos obtener un producto de valencia mixta. Por ejemplo, se puede utilizar el NbN en lugar de Nb₂O₅. Por otro lado, al no tener flujo de gas, se debe diseñar la síntesis de manera que se evite la formación de productos gaseosos secundarios no deseados.

2.1.4. Manipulación de sustancias sensibles al aire

La mayor parte de los compuestos estudiados en este trabajo son inestables al aire, ya que se hidrolizan y/o se carbonatan rápidamente. En algunos casos también son inestables al aire los reactivos utilizados. Ello condiciona completamente el tipo de síntesis y metodología para llevar a cabo las reacciones así como para la caracte-

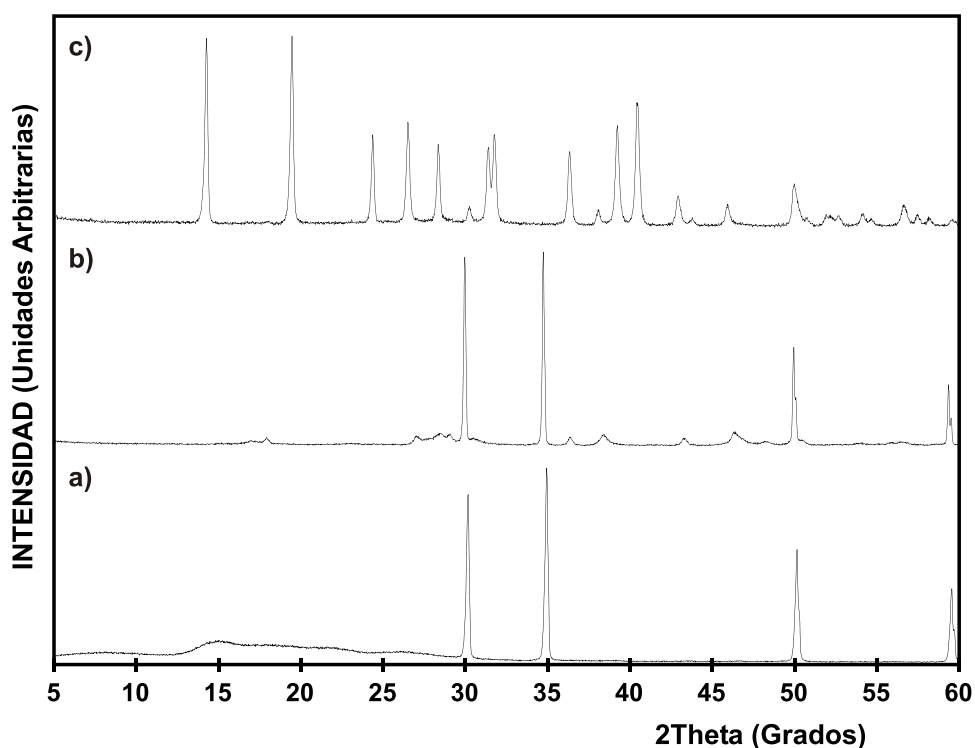


Figura 2.4. Diagramas de difracción de rayos X de SrO a) protegiendo el portamuestras con hoja de Kapton[®]; b) tras 15 min. de exposición al aire; c) tras un día de exposición al aire.

rización de los sólidos obtenidos. Con objeto de mostrar el efecto que pueden tener algunos de los componentes del aire (O_2 , H_2O) sobre algunos de los compuestos, se ha elegido como ejemplo el óxido de estroncio, uno de los reactivos utilizados. En la figura 2.4 se presentan tres diagramas de difracción de rayos X de polvo de este reactivo. El primero de ellos se adquirió utilizando una hoja de Kapton[®] para proteger la muestra del contacto con el aire, y en él se observan únicamente los máximos de difracción del SrO. En el segundo diagrama, el SrO estuvo en contacto con el agua y oxígeno atmosféricos durante los 15 minutos que dura la adquisición de datos y en él se observan algunos picos de baja intensidad correspondientes al hidróxido de estroncio. Por último se presenta (Fig. 2.4c) el difractograma de rayos X de este mismo reactivo después de un día en contacto con el aire, donde se observa como única fase el hidróxido de estroncio. Ya se ha indicado anteriormente que la manipulación de los reactivos y productos en este trabajo se ha llevado a cabo en el interior de una caja seca (Labconco 50700, con bomba de vacío Telstar G-9). En nuestro sistema el argón de alta pureza (99.999 %) recircula a través de un tamiz molecular y de un catalizador de cobre para eliminar posibles trazas de agua y oxígeno.

En las síntesis en las que se han prensado los reactivos, la única etapa de contacto con el aire se ha producido durante el prensado de las muestras, ya que ello no ha podido realizarse en el interior de la caja seca. El uso de sistemas Schlenk en atmósfera de argón ha sido de gran utilidad ya que ha permitido evitar la exposición de las muestras al aire durante su manipulación fuera de la caja seca. En algunos casos estas precauciones no han sido suficientes, y las muestras se han visto alteradas durante el proceso de compactación.

El sistema de amonólisis ha sido diseñado para llevar a cabo la síntesis y manipulación de las muestras en atmósfera controlada (argón, nitrógeno o vacío) en todo momento.

La adquisición de datos de rayos X de muestras sensibles al aire se ha realizado protegiendo la muestra con un film de Kapton[®] o cinta adhesiva. Para la adquisición de datos de rutina, en los casos en que las muestras no descomponían rápidamente se minimizó el tiempo de exposición al ambiente. Los mejores datos de difracción de rayos X se obtuvieron en capilares sellados en atmósfera de argón. Para el análisis de metales por ICP, se pesó la muestra dentro de la caja seca. La preparación de las

rejillas para los estudios por microscopía electrónica de transmisión y XEDS también se realizó en el interior de la caja seca. Las medidas de susceptibilidad magnética se llevaron a cabo sobre muestras selladas en atmósfera de argón, en el interior de cápsulas de silicona o de dobles bolsas de plástico. Las medidas de resistividad se realizaron dentro de la caja seca.

2.1.5. Preparación de muestras reducidas

En algunas muestras se ha llevado a cabo un tratamiento térmico posterior en atmósfera reductora. Con objeto de controlar la pérdida de peso se utilizó una termobalanza (véase apartado 2.4) y como gas reductor una mezcla de argón e hidrógeno en relación volumétrica 95:5 ($\Phi = 75 \text{ cm}^3/\text{min}$).

2.1.6. Sinterización de las muestras

Algunas muestras se sinterizaron con objeto de realizar medidas de resistividad eléctrica. Las muestras se compactaron en un pastillero de 12 mm de diámetro a 10 T, y se obtuvieron pastillas con espesores aproximados de algunas décimas de milímetro. El tratamiento térmico fue realizado durante dos horas a la misma temperatura en la que se había sintetizado la muestra, en atmósfera de amoníaco.

2.2. Difracción de rayos X

La técnica de difracción rayos X de polvo se ha utilizado rutinariamente para determinar la pureza de los reactivos y realizar el seguimiento de las reacciones. Asimismo esta técnica se ha utilizado para la determinación de la estructura cristalina de los distintos compuestos.

Los difractogramas de rutina han sido adquiridos en un difractómetro Rigaku Rotaflex RU-200B de ánodo rotatorio, utilizando la radiación $K\alpha$ del cobre ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Para la identificación de las distintas fases presentes en etapas intermedias de reacción se han adquirido datos entre valores de 2θ de 5° y 60° con intervalos de 0.02° a una velocidad de $4^\circ/\text{min}$. Como ya se ha indicado anteriormente, en algunos casos, se han adquirido los difractogramas protegiendo la muestra con un film de Kapton[®], preparando el portamuestras en el interior de la caja seca. Se ha utilizado

la base de datos del PDF (Powder Data File), para la identificación de las distintas fases presentes. Los programas utilizados para el tratamiento de los datos de rayos X han sido el DRXWin y el CreaFit [188].

La adquisición de datos de las muestras puras se realizó en un difractómetro de rayos X de polvo equipado con un detector INEL curvado sensible a la posición CPS-120, con geometría horizontal Debye-Scherrer. La radiación utilizada fue la $k\alpha_1$ del cobre ($\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$), obtenida con un monocromador primario de germanio, Ge (111). Se utilizó como portamuestras un capilar de vidrio *Sodalime* de 0.1 mm de diámetro en un cabezal rotatorio. Las muestras se tamizaron a $65 \mu\text{m}$ y cuando su coeficiente de absorción era muy elevado se diluyeron con polvo de vidrio del mismo capilar en proporción volumétrica aproximada 1:1. El capilar se selló en el interior de la caja seca en atmósfera de argón en el caso de que las muestras presentaran problemas de estabilidad con el aire. Con este sistema de preparación de muestras no sólo se pueden obtener datos de muestras sensibles al aire, sino que además se minimiza la orientación preferencial característica de las fases laminares objeto de este trabajo. El tiempo de adquisición de datos en el difractograma de rutina fue de 2 h para un intervalo de 2θ entre 5° y 60° . Para la determinación de estructuras cristalinas mediante análisis Rietveld, se utilizó un tiempo de adquisición de 15 h para un intervalo de 2θ entre 5° y 115° . Estas medidas se realizaron en los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Barcelona.

Los afinamientos de la estructura mediante el método de Rietveld se realizaron con la ayuda del programa Fullprof [189].

2.3. Difracción de neutrones

La técnica de difracción de neutrones se ha utilizado para la determinación de las ocupaciones de los átomos de oxígeno y nitrógeno en la fase $\text{Sr}_2\text{NbO}_3\text{N}$. La adquisición de datos se llevó a cabo en el difractómetro de polvo de alta resolución 3T2 en el reactor ORPHEE del Laboratorio Léon Brillouin, Saclay, France. La longitud de onda de radiación de utilizada fue de 1.2253 \AA , obtenida mediante monocromador de germanio, Ge (335). El detector consta de 20 detectores ^3He de espaciado angular de 3 grados. Delante de cada detector hay un colimador Soller. La función de reso-

lución se calculó utilizando una muestra cúbica estándar. Los datos se adquirieron a temperatura ambiente en un portamuestras sellado de vanadio.

Para el afinamiento de la estructura mediante el método Rietveld así como para el cálculo de los difractogramas teóricos se utilizó el programa Fullprof [189].

2.4. Análisis Térmico Gravimétrico (ATG)

El instrumento utilizado fue una termobalanza Perkin Elmer TGA 7 con una sensibilidad máxima de 0.1 μg . La temperatura máxima de trabajo es de 1000 °C en atmósfera de nitrógeno, argón o oxígeno, y de 650 °C en atmósfera de argón/hidrógeno. En todos los experimentos se utilizaron crisoles de alúmina sinterizada (ALSINT 99.7 %).

Esta técnica se utilizó para la determinación del contenido de oxígeno y la preparación de muestras reducidas. Todos los experimentos se realizaron en presencia de un flujo de gas de 75 cm^3/min .

2.5. Análisis químico

Además del análisis térmico gravimétrico se han utilizado dos métodos analíticos para la determinación de la estequiometría de las fases preparadas: el análisis elemental y el plasma de inducción acoplado (ICP).

2.5.1. Análisis elemental

El análisis elemental se empleó para la determinación de la composición de carbono, nitrógeno, e hidrógeno. Se utilizó un Analizador Elemental C.E. Instruments, mod. EA 1108, en la Unidad de Cromatografía de los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Barcelona.

La muestra se entregó en forma sólida sellada en atmósfera de argón, en tres viales de unos 3-4 mg cada uno. Se pesó exactamente 1 mg de muestra con microbalanza en un crisol de estaño, y se les añadió estaño en polvo para facilitar la pirólisis y combustión. Los resultados del análisis se corrigieron con un experimento blanco. El patrón utilizado fue la sulfanilamida.

2.5.2. Plasma de inducción acoplado (ICP)

Los análisis por ICP se realizaron en la Unidad de Análisis elemental de los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Barcelona.

Para la determinación del contenido de estroncio y niobio en las muestras de oxinitruros, se entregaron cuatro viales sellados en atmósfera de argón con un contenido de aproximadamente 30 mg de sólido cada uno.

Las muestras se fundieron con una mezcla de metaborato y tetraborato de litio, en un crisol de platino en una mufia a 1000°C. La masa fundida se extrajo con una mezcla de ácido nítrico diluido, ácido oxálico y agua oxigenada, en caliente. La disolución resultante se enrasó a un volumen de 200 ml, y se prepararon tres blancos en paralelo. Se utilizó un instrumento multicanal Perkin Elmer modelo Optima 3200 RL, en condiciones estándar. El calibrado se realizó mediante cinco patrones preparados con HNO₃ 1% y matriz de difusión. La muestra se diluyó 1/20 y 1/50 con HNO₃ 1%.

2.6. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Se han utilizado tres microscopios para el estudio de las muestras:

- *JEOL 1210*: Empleado principalmente para difracción de electrones y análisis XEDS. Se utilizó un voltaje de 120 kV, para el que se obtiene una resolución óptima punto a punto de 3.2 Å. El microscopio lleva implementado un detector de dispersión de energía de rayos X Link modelo QX2000 con una resolución de 138 eV. Se utilizó un portamuestras analítico de berilio con ángulos máximos de inclinación de $\pm 60^\circ$ en X y $\pm 30^\circ$ en Y. Este microscopio se encuentra ubicado en el Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona (ICMAB-CSIC).
- *PHILIPS CM30*: Este microscopio se utilizó en la primera etapa del estudio microestructural de las muestras. Es un equipo de 300 kV, lleva implementado un espectrómetro Link LZ5 y se encuentra ubicado en los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Barcelona.
- *JEM 4000-EX*: Se utilizó para la obtención de imágenes de microscopía electrónica de alta resolución. Es un equipo de 400 kV y tiene un poder de resolución

en imagen punto a punto de 1.7 \AA , lo que permite la observación de estructuras a escala atómica. Está equipado con un portamuestras de doble inclinación con ángulos de $\pm 20^\circ$ en X y en Y , con un sistema de imagen que permite un aumento máximo de 20.000.000. Este estudio se realizó durante una estancia en el Centro de Microscopía Electrónica y Ciencia de Materiales (EMAT), Amberes, Bélgica, bajo la dirección del Prof. Gustaaf van Tendeloo.

Las muestras se prepararon dispersando una pequeña cantidad de producto, previamente molturado, en *n*-butanol o hexano, y depositando algunas gotas de la solución resultante en rejillas de cobre o aluminio recubiertas con una película de polímero.

2.6.1. Difracción de electrones (ED)

La difracción de electrones ha permitido determinar los parámetros de celda y grupo espacial de las fases obtenidas, así como estudiar su homogeneidad a escala microscópica.

Método de rotación para la determinación de los parámetros de celda y grupo espacial

Para poder utilizar este método, es necesario obtener en primer lugar un plano de la red recíproca, a partir del que se gira el portamuestras de modo que un eje principal cristalográfico se mantiene. De esta forma se obtienen una serie de planos de la red recíproca que tienen dicho eje en común y forman determinados ángulos de inclinación X e Y con el plano horizontal, que se utilizan para cálculos posteriores. Al realizar esta operación se suele observar uno de los planos cristalográficos principales (a^*b^* , a^*c^* , o b^*c^*), del que se pueden obtener dos de los parámetros de celda. El tercer parámetro de celda se obtiene mediante la proyección de los ángulos y planos hallados, tal como se ilustra en la figura 2.5. Este procedimiento se denomina reconstrucción de la red recíproca de un cristal.

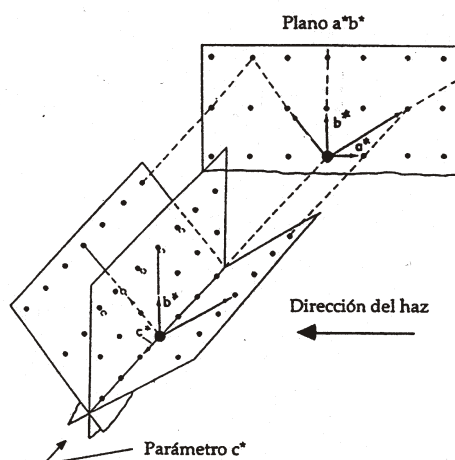


Figura 2.5. Representación esquemática del método de rotación para la reconstrucción de la red recíproca de un cristal. En el ejemplo se realiza la rotación del cristal a lo largo del eje c^* .

2.6.2. Microscopía electrónica de alta resolución (HREM)

Las primeras imágenes que indicaron la presencia de defectos estructurales en los oxinitruros de estroncio y niobio se obtuvieron en el microscopio Philips CM30 de los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Barcelona. Debido al interés de realizar la observación a escala atómica de la microestructura de estos compuestos, se realizó el estudio por microscopía electrónica de alta resolución en colaboración con el Prof. Gustaaf van Tendeloo, durante una estancia de tres meses en el Centro de Microscopía Electrónica y Ciencia de Materiales (EMAT) de Amberes (Bélgica). Las imágenes de alta resolución que se muestran en el presente trabajo fueron obtenidas por el Dr. Oleg Lebedev, en el microscopio JEM 4000-EX. La simulación de las imágenes experimentales se realizó mediante los programas Crisalkit y MacTempas.

2.6.3. Análisis por espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (XEDS)

La espectroscopia de dispersión de energía de rayos X permite realizar el análisis cualitativo y semicuantitativo de los elementos de la muestra, ya que las líneas de emisión son características de cada uno de ellos. Para el análisis cuantitativo, se debe

integrar el área de algunos picos seleccionados en el espectro de energía (Intensidad vs KeV), y es necesario utilizar muestras patrones que contengan los elementos del problema. Los patrones utilizados para el análisis de los oxinitruros fueron las perovskitas SrNbO_2N para la relación de metales Sr/Nb y SrTaO_2N para la relación Sr/Ta [125]. La preparación de estos patrones se describe en la sección 4.3 y 5.5.1.

Para conocer la cantidad de cada elemento presente en la muestra se utilizó el método de las relaciones descrito por Cheetham [190], que se basa en la ecuación:

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{A-B} \cdot \frac{I_A}{I_B}$$

donde se expresa que para sistemas binarios, la concentración C de los elementos A y B está directamente relacionada con la intensidad I de las líneas de emisión de rayos X características de cada uno de ellos. El factor k_{A-B} se determina experimentalmente a partir de un patrón que contiene los elementos A y B .

Los análisis se realizaron siempre a 100.000 aumentos, con ángulos de inclinación del portamuestras de $+20^\circ$ en X y -20° en Y .

Existen dos limitaciones que se deben tener en cuenta. Por una parte, los cristales deben ser muy delgados, y en segundo lugar, la proximidad en energía de las líneas de emisión de los elementos de la muestra puede dar lugar a solapamiento y, por lo tanto, a errores en la determinación de la estequiometría. A pesar de estas limitaciones, el análisis por XEDS es de gran utilidad ya que permite la obtención de datos de la composición química de un cristal individual dentro de una muestra polifásica. El estudio de la homogeneidad de las muestras se realizó por esta técnica mediante el análisis sistemático de unos 20 cristales.

2.7. Propiedades físicas

2.7.1. Susceptibilidad magnética

Las medidas de susceptibilidad magnética se llevaron a cabo en un magnetómetro SQUID Quantum Design con campos aplicados entre 50 y 10000 G. Se realizaron medidas desde temperatura ambiente hasta 4 K. Como se ha indicado anteriormente, las muestras se sellaron en atmósfera de argón, bien en una cápsula de silicona o

doble bolsa de plástico. La cantidad de muestra utilizada varió entre 20 y 80 mg.

2.7.2. Resistividad eléctrica

Las medidas de resistividad se realizaron sobre muestras sinterizadas según se ha descrito en el apartado 2.1.6. Las medidas de resistividad se realizaron con un Tester, ya que las muestras analizadas mostraron un comportamiento aislante y no fue necesario utilizar sistemas de mayor precisión. Los contactos se realizaron mediante pintura de plata con hilo de cobre.