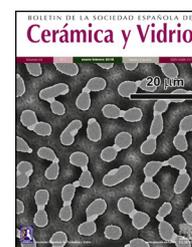




BOLETIN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE

Cerámica y Vidrio

www.elsevier.es/bsecv


Estudio de fases simples y binarias en BNT puro y dopado con cerio $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{(0,5-x)}\text{Ce}_x\text{TiO}_3$

Subramani Supriya^a, Antonio Juan dos santos-García^a,
José de Frutos^{b,*} y Francisco Fernández-Martínez^a

^a Departamento Química Industrial y Polímeros, ETSIDI, Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, España

^b POEMMA-CEMDATIC, ETSIT-UPM, Madrid, España

INFORMACIÓN DEL ARTÍCULO

Historia del artículo:

Recibido el 8 de septiembre de 2015

Aceptado el 3 de noviembre de 2015

On-line el 18 de noviembre de 2015

Palabras clave:

Ferroléctricos libres de plomo

Electrocerámicas

Síntesis química

Estructura cristalina

R E S U M E N

Se ha sintetizado titanato de bismuto puro y dopado con cerio, por el método de reacción de estado sólido. Se ha observado la presencia de fase romboédrica en los o de fases binarias con cerio y óxidos de bismuto en función del contenido de Ce y de la temperatura de calcinación. Las muestras dopadas con el 0,05 de cerio se someten a un tratamiento térmico hasta 1.200 °C, dando lugar a una fase perovskita simple. Las muestras dopadas con contenidos de cerio de 0,10 y 0,15 son tratadas hasta 1.350 °C dando lugar a fases binarias con óxidos de bismuto y cerio. Se han caracterizado estos materiales mediante difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, espectros de reflectancia, análisis térmico diferencial y análisis termogravimétrico e impedancia eléctrica, entre otros. Adicionalmente, se estudiaron los efectos del contenido de cerio y la temperatura de calcinación en muestras de NaBiTiO_3 . En este trabajo presentamos los resultados más recientes de nuestro grupo sobre la síntesis y la caracterización de materiales de titanato de sodio y bismuto, dopados con cerio.

© 2015 SECV. Publicado por Elsevier España, S.L.U. Este es un artículo Open Access bajo la licencia CC BY-NC-ND (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Analysis of single and binary phases in cerium doped sodium bismuth titanate —inorganic materials $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{(0,5-x)}\text{Ce}_x\text{TiO}_3$

A B S T R A C T

The pure and cerium doped sodium bismuth titanate (NBT) inorganic powders were synthesized by solid-state reaction method. The presence of rhombohedral phase was observed in cerium doped NBT compounds. When $x=0.05$ of cerium doped NBT is heat treated at 1200 °C, the compound forms single perovskite phase. The samples of $x = 0.10$ and 0.15 were heat treated up to 1350 °C, the binary phases with cerium and bismuth oxides were observed. The X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, reflectance spectra, differential thermal analysis and thermogravimetric analysis were used to analyze the various

Keywords:

Lead free ferroelectrics

Electroceramics

Chemical synthesis

Crystal structure

* Autor para correspondencia.

Correo electrónico: jose.defrutos@upm.es (J. de Frutos).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.bsecv.2015.11.002>

0366-3175/© 2015 SECV. Publicado por Elsevier España, S.L.U. Este es un artículo Open Access bajo la licencia CC BY-NC-ND (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

properties of samples. Moreover, the effects of cerium doping and calcining temperature on NBT samples were investigated. In this work, we present our recent results on the synthesis and characterization of cerium doped sodium bismuth titanate materials.

© 2015 SECV. Published by Elsevier España, S.L.U. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Introducción

Los materiales ferro-piro-piezoeléctricos se utilizan en una amplia gama de aplicaciones, tales como aceleradores, transductores filtros y resonadores, sistemas microelectromecánicos o memorias de acceso volátil. El plomo (Pb) que contienen compuestos como el titanato de plomo, titanato zirconato de plomo, o del titanato de plomo modificado con calcio, entre otros, está restringido para su uso en productos de consumo debido a su alta toxicidad [1]. Entre las muchas alternativas para el desarrollo de materiales ferro-piezoeléctricos libres de plomo, está la familia del $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NBT, titanato de sodio y bismuto), que proporciona excelentes respuestas para su uso como piezoeléctrico de alta temperatura. La temperatura de transición de fase para los compuestos NBT varía de 320 °C a 800 °C [2]. En comparación con otros materiales cerámicos libres de plomo, el NBT presenta valores elevados de polarización remanente y alta respuesta piezoeléctrica. El NBT puro es muy difícil de polarizar debido a lo elevado de su campo coercitivo. En los últimos años se han realizado varios estudios que indican que cuando se produce la sustitución en la posición A de la estructura cristalina del NBT, se facilitan los procesos de polarización [3,4]. Teniendo esto presente, vamos estudiar el efecto de sustitución con Ce.

La figura 1 muestra el diagrama esquemático de la fase romboédrica de compuesto NBCT y su orientación a lo largo del eje c. De acuerdo con la bibliografía, a medida que aumente el contenido de Ce debería disminuir el campo coercitivo al mismo tiempo que varía la temperatura de transición y, en consecuencia, facilitar la polarización del material [3-5].

Para verificar esto, nos planteamos el desarrollo, la síntesis y la sinterización de soluciones sólidas (NBCT) de $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{(0,5-x)}\text{Ce}_x\text{TiO}_3$ (con x variable desde 0,05 hasta 0,15) preparadas mediante el método de reacción de estado sólido y el posterior estudio de sus propiedades.

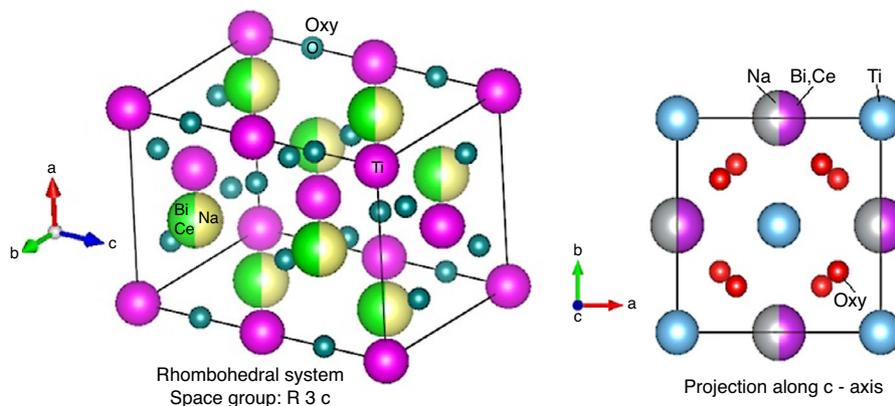


Figura 1 – Estructura de la fase romboédrica del NBCT y su orientación a lo largo del eje c.

Procedimiento experimental

Se han sintetizado, mediante reacción de estado sólido de alta temperatura, polvos policristalinos de $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NBT) puro y dopados con Ce, $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{(0,5-x)}\text{Ce}_x\text{TiO}_3$ (NBCT) con valores de x de 0,05, 0,10 y 0,15, a los que denominaremos respectivamente, NBCT-1, NBCT-2 y NBCT-3.

Para la síntesis de estos compuestos, se partió de los precursores Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , CeO_2 , TiO_2 con un grado de pureza de al menos 99,99%. Se mezclaron en etanol durante 2 h y, posteriormente, se calcinaron, en el caso del NBT y del NBCT-1 a 1.200 °C durante 6 h y a 1.375 °C durante 6 h para los compuestos NBCT-2 y NBCT-3.

Las medidas de difracción de rayos X se realizaron en un difractómetro D5000 con ánodo de $\text{Cu K}\alpha_{1,2}$. Los espectros de infrarrojos se obtuvieron con un espectrómetro Spectrum-GX-FTIR de Perkin Elmer, que trabaja en el rango de longitud de onda de 400 a 4.000 cm^{-1} . La termogravimetría, el análisis térmico diferencial (DTA) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC) se realizaron con un analizador térmico SDT-Q600 de TA Instruments. El estudio se realizó desde ambiente hasta 1.300 °C, con una velocidad de calentamiento de 20 °C/min y con flujo continuo de nitrógeno. Los espectros de reflectancia óptica se obtuvieron mediante un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda-900.

La morfología y la microestructura de estas muestras se determinaron con un microscopio electrónico de barrido Jeol JSM-5610LV (SEM).

Resultados y discusión

La figura 2 muestra los patrones de difracción de rayos X correspondientes a las muestra NBT, NBCT-1,2 y 3. A 1.200 °C el NBT y el NBCT-1 muestran un fase perovskita monofásica,

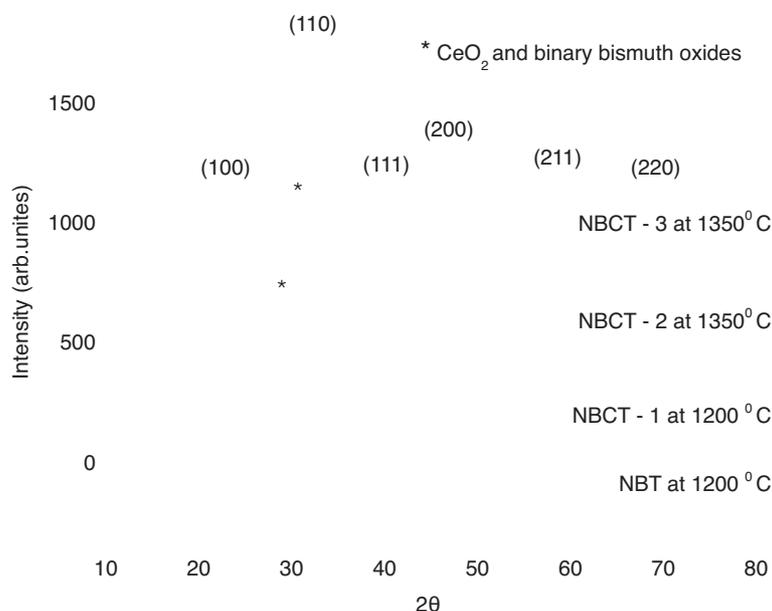


Figura 2 – Espectro de difracción de rayos X de NBT y $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{(0.5-x)}\text{Ce}_x\text{TiO}_3$.

poniendo de manifiesto que con contenidos de Ce inferiores a $x = 0,05$ hay una única fase cristalina.

Para valores de Ce superiores, y en el rango de $x = 0,10$ y $0,15$, la división de picos tiene lugar en $2\theta = 46$ y $57,8^\circ$. Para estos contenidos de Ce, se observan máximos de intensidad relativos (200), (211) y (220), lo que, de acuerdo con la bibliografía [6–9], pone de manifiesto la coexistencia de fases binarias romboédricas, correspondientes a los óxidos de bismuto y de cerio.

En las muestras de NBCT-2 y 3, se observa la presencia de un pequeño pico desde 28° a $30,24^\circ$ (2θ), que asociamos a la presencia de una pequeña cantidad de óxido de Ce (CeO_2) (Joint Committee of Powder Diffraction Standard [JCPDS] N.º 33-0394) y la presencia de $\text{Bi}_2\text{O}_{2,33}$, que da lugar a la fase binaria de óxido de bismuto (datos JCPDS N.º 27-0051). Esto es debido a que ambas composiciones fueron tratadas hasta 1.350°C , temperatura a la que tienen lugar una pérdida sustancial del bismuto, dificultando la difusión del cerio.

En la figura 3 se representan los valores experimentales (■), los calculados (línea roja), línea de Bragg (línea verde) y la diferencia (línea azul) para muestras NBCT-1, completando el

refinamiento Rietveld. La buena concordancia entre los perfiles observados y calculados confirma que la estructura del NBCT-1 es idéntica a la del NBT sintetizado a 1.200°C [10]. Los parámetros de red calculados son $a = b = 5,472 \text{ \AA}$ y $c = 6,770 \text{ \AA}$ para NBCT-1, que son muy similares a los reportados para el NBT puro (JCPDS code of 36-0340, $a = b = 5,476 \text{ \AA}$ y $c = 6,778 \text{ \AA}$) [11]. No es posible refinar muestras de NBT dopadas con mayores contenidos en cerio debido a la presencia de fases binarias.

La figura 4 muestra el espectro infrarrojo de las muestras sintetizadas NBCT-1, 2 y 3 junto con el del compuesto de NBT. En la región comprendida entre $669,22$ y $1.642,76 \text{ cm}^{-1}$ pueden verse rastros de los compuestos orgánicos residuales utilizados en el proceso de síntesis. La formación de una estructura de titanato se confirma con la presencia de bandas a $846,37 \text{ cm}^{-1}$ asociadas a estados de vibración del Ti-O. Las bandas de absorción características para esta familia de compuestos [12], en el rango de $500\text{--}1.700 \text{ cm}^{-1}$ corresponden a $669,22$, $968,06$, $1.269,98$, $1.385,51$, $1.616,57$ y $1.642,76 \text{ cm}^{-1}$.

A medida que el aumenta el contenido de Ce, se modifica sustancialmente el perfil del espectro de infrarrojos. La

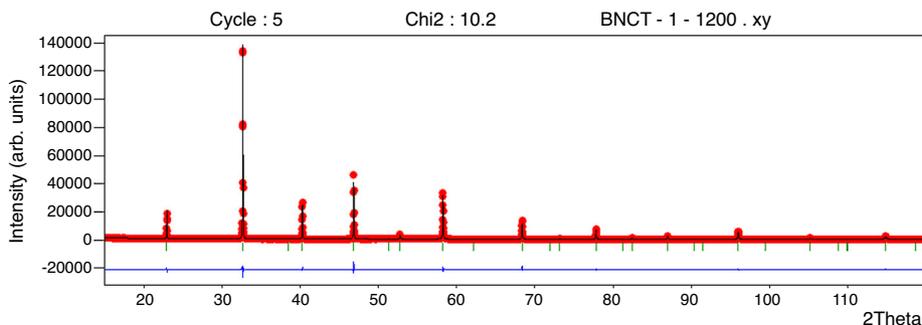


Figura 3 – Refinamiento del espectro de difracción para una muestra de NBCT-1 tratado térmicamente hasta 1.200°C . Experimental (■), calculado (línea roja), Bragg line (línea verde) y la diferencia (línea azul).

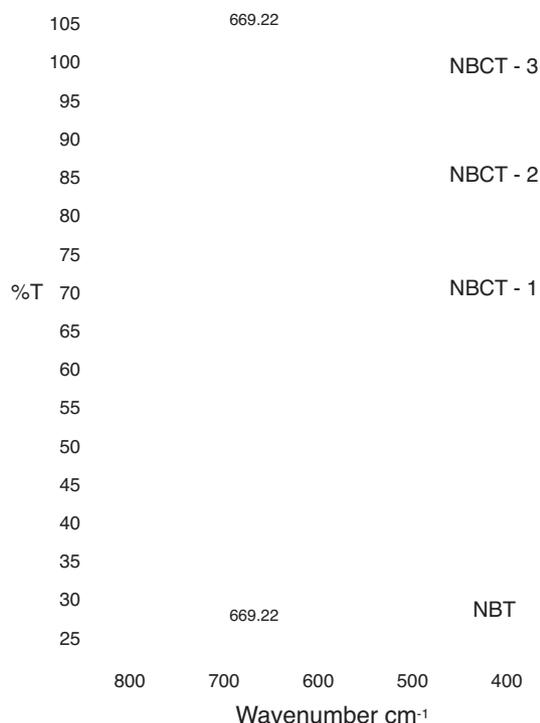


Figura 4 – Espectro infrarrojo para NBT y NBCT.

intensidad de los picos de absorción en el rango de 1.300 a 1.700 cm^{-1} se vuelve más débil. Los estados de vibración de los grupos BO_6 octaédricos se pueden observar en una banda asimétrica correspondiente a la estructura de perovskita, debido al cambio en la longitud de los enlaces B-O a lo largo del eje c [13-15]. Se pone de manifiesto un pequeño desplazamiento de la banda de la vibración hacia valores menores de número de onda a medida que aumenta el contenido de cerio.

En la figura 5 pueden verse los espectros de reflexión difusa de las muestras de NBT, NBCT-1, 2 y 3, y en la figura 6

se recogen el aspecto y el color de las muestras de titanato de bismuto y sodio puros, y dopados con cerio. Para este análisis, los polvos calcinados (a 1.350°C) se mezclaron y molieron con KBr en una proporción 1 a 20 (5% en peso). Se prensaron, usando una prensa hidráulica a una presión de $8 \times 10^3\text{ kg m}^{-2}$, conformando pastillas cilíndricas de 10 mm de diámetro y 1-2 mm de espesor.

La respuesta es muy dependiente del contenido de Ce y, en todo caso, es significativamente diferente de la respuesta del NBT puro [16]. El incremento en el contenido de cerio da como resultado el oscurecimiento de las muestra, manteniendo en cada caso la homogeneidad en el color y en los tamaños de partícula. Según la teoría de Kubelka-Munk (KM) [17], en general, la reflectancia de un material aumenta cuando el tamaño de partícula disminuye. La reflectancia depende de factores tales como el tamaño medio de partícula, la porosidad, la forma, la textura de la superficie, la densidad de empaquetamiento, el contenido de dopantes y la longitud de onda. En el caso de la muestra NBT, se han obtenido valores de reflectancia del 71%. Por su parte, en las muestras de NBCT-1, 2 y 3, se han obtenido, respectivamente, valores de reflectancia del 52, el 43 y el 36%, poniendo de manifiesto que este parámetro disminuye a medida que aumenta el contenido de cerio.

Haciendo uso de los espectros de reflectancia y del análisis microestructural (fig. 7), y aplicando el modelo KM [17,18], podemos asociar la diferencia en el color de las muestras a las diferentes proporciones de $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ junto con los diferentes tamaños de partícula.

Se ha estudiado el comportamiento térmico de muestras en polvo de NBCT-1, 2, 3, molidas durante 2 h y después de un tratamiento térmico de 1.350°C . El estudio se realizó haciendo uso de técnicas de análisis térmico diferencial de barrido y calorimetría diferencial (DTA y DSC). Todas las muestras se calentaron desde ambiente hasta 1.300°C y después se enfriaron hasta temperatura ambiente. La figuras 8 A-C muestran los resultados de DTA y DSC de las muestras. Se pueden observar las temperaturas correspondientes al pico endotérmico a $710,83$, 724 y $732,48^\circ\text{C}$, respectivamente, para las muestras NBCT-1, 2 y 3. Estos picos se asocian a la

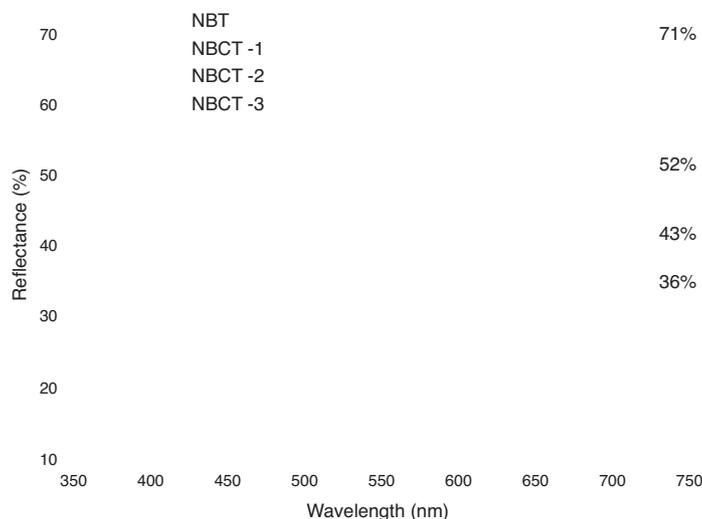


Figura 5 – Espectro de reflexión difusa de muestras de NBT y NBCT.

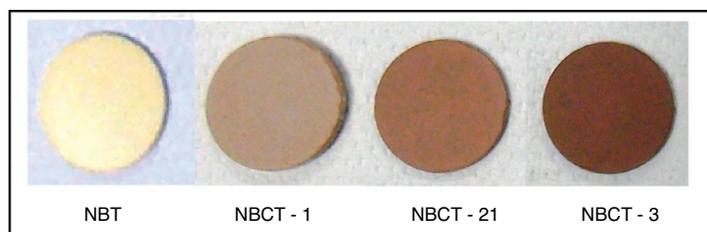


Figura 6 – Muestras cilíndricas de NBT puro y dopado con cerio.

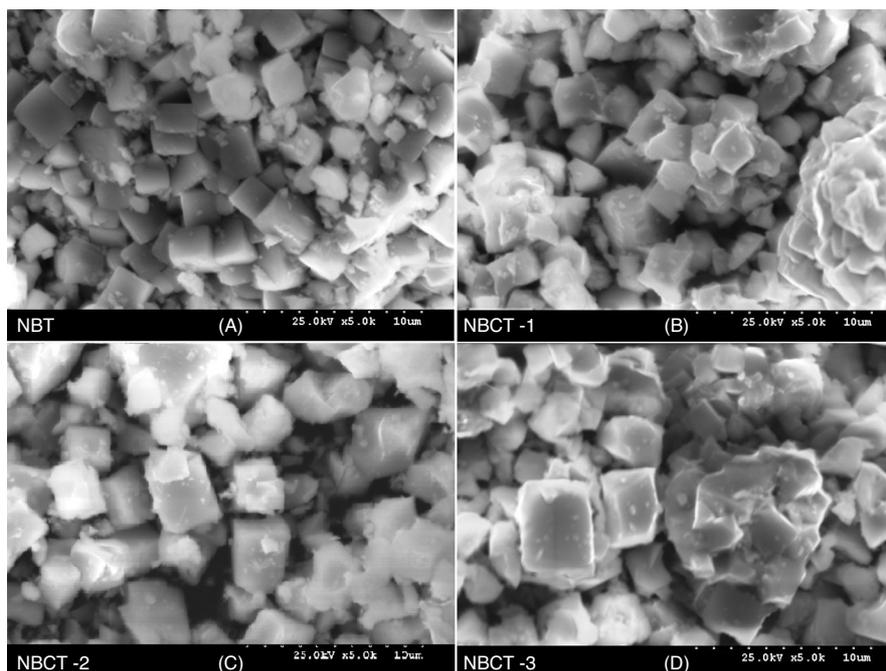


Figura 7 – Imágenes de SEM de muestras de NBT y NBCT.

transformación de fase del Bi_2O_3 pasando de la fase α a la β [19,20] y se observa que este valor aumenta con el contenido de Ce.

Para las muestras NBCT-1 y 2 se observan picos endotérmicos a 651,52 y 653,40 °C, respectivamente. En este rango de temperaturas no se aprecia ningún pico endotérmico para las muestras de NBCT-3, que muestran un fuerte pico endotérmico a 627,05 °C.

Los picos exotérmicos se observan, respectivamente, para muestras de NBCT-1, 2 y 3 a las temperaturas de 627,05, 628,93 y 660,93 °C. La intensidad del pico exotérmico disminuye a medida que aumenta el de cerio. La aparición de estos picos endotérmicos y exotérmicos confirma la existencia de la fase romboédrica en las muestras de NBT dopadas con cerio [21]. En el proceso de enfriamiento no se han observado picos exotérmicos ni endotérmicos.

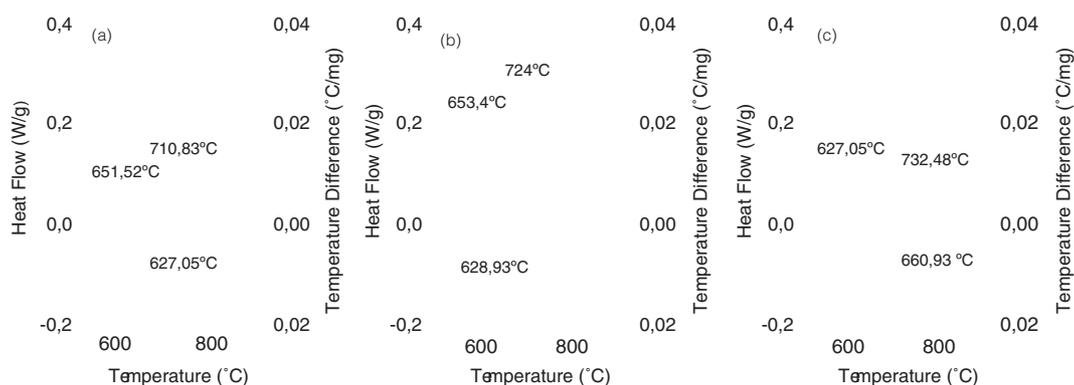


Figura 8 – A-C). Curvas de análisis térmico para muestras de NBCT-1, 2 and 3 respectivamente.

Conclusiones

La temperatura de formación de la fase perovskita aumenta con el contenido de cerio. A 1.200 °C se ha observado la presencia de fase perovskita en muestras de NBT y NBCT-1. A 1.300 °C, y para las muestras de NBCT-2 y NBCT-3, junto a la fase perovskita aparece una fase secundaria minoritaria de óxido de bismuto y cerio.

Para valores de Ce superiores, $x = 0,10$ y $0,15$, se pone de manifiesto la coexistencia de fases binarias romboédricas, correspondientes a los óxidos de bismuto y de cerio. Para estos mismos valores aparecen restos de CeO_2 y $\text{Bi}_2\text{O}_{2,33}$ dando lugar a una fase binaria de óxido de bismuto.

Los parámetros de red para muestras con una sustitución de cerio del 0,05, son $a = b = 5,472 \text{ \AA}$ y $c = 6,770 \text{ \AA}$, que son muy similares a los de NBT sintetizado a 1.200 °C.

Los valores de reflectancia son muy dependientes del contenido de Ce. En el caso de la muestra NBT, se han obtenido valores de reflectancia del 71%, mientras que en las muestras de NBCT-1,2 y 3 se han obtenido, respectivamente, valores de reflectancia del 52, el 43 y el 36%.

Agradecimientos

Este trabajo se ha realizado con la financiación de los proyectos India4EUII-Erasmus mundus Action 2 project (2013-2014) y MAT2013-48009-C4-3-P del gobierno español.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] S. Yasuyoshi, T. Hisaaki, T. Toshihiko, N. Tatsuhiko, T. Kazumasa, H. Takahiko, et al., Lead-free piezoceramics, *Nature* 432 (2004) 84–87, <http://dx.doi.org/10.1038/nature03028>.
- [2] L. Jung-Kun, S.H. Kug, K.K. Chang, P. Seung-Eek, Phase transitions and dielectric properties in A-site ion substituted $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ ceramics. $A=\text{Pb}$ and Sr , *J App Phys.* 91 (7) (2002) 4538–4542, <http://dx.doi.org/10.1063/1.1435415>.
- [3] L. Jung-Kun, Y.Y. Jae, H. Kug-Sun, Relationship between structure and dielectric property in $(1-x)(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3-x\text{PbZrO}_3$ Ceramics, *Jpn J Appl Phys.* 40 (2001) 6003–6007, <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.40.6003>.
- [4] S.A. Barolin, M.A. de la Rubia, S. Terny, F. Rubio-Marcos, O. de Sanctis, R.E. Alonso, et al., Respuesta ferro-piezoelectrica de $(\text{K},\text{Na},\text{Li})(\text{Nb},\text{Ta},\text{Sb})\text{O}$ poroso, *Bol Soc Esp Ceram V* 53 (1) (2014) 48–52, <http://dx.doi.org/10.3989/cyv.7201S.A>.
- [5] M.A. Abdel-Baset, M. Rajan, K. Mohd, A. Rahman, O. Junaidah, Morphotropic phase boundary in ferroelectric materials, ferroelectrics – Physical effects, En: Mickal Lallart (Ed.). Lyon (France):Mickaël Lallart:2011, ISBN 978-953-307-453-5.
- [6] X. Qing, C. Shutao, C. Wen, W. Sujuan, L. Joonghee, Z. Jing, et al., Structure, piezoelectric properties and ferroelectric properties of $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ system, *J Alloys Comp.* 381 (2004) 221–225, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.02.057>.
- [7] S.Ch. Hun-Yu, S. Jay, L. Hong-Yang, S. Chang-Yi, T. Yao-Chieh, H. New-Jin, Structure analysis of bismuth sodium titanate-based A-site relaxor ferroelectrics by electron diffraction, *J European Cer Soc.* 33 (2013) 2141–2153, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.03.020>.
- [8] S. Trujillo, J. Kreisel, Q. Jiang, J.H. Smith, P.A. Thomas, P. Bouvier, et al., The high-pressure behaviour of Ba-doped $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ investigated by Raman spectroscopy, *J Phys Condens Matter* 17 (2005) 6587–6597, <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/17/41/027>.
- [9] P. Chune, L.T. Jing-Feng, G. Wen, Preparation and properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-Ba}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$ lead-free piezoelectric ceramics, *Mat Letters* 59 (2005) 1576–1580, <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2005.01.026>.
- [10] P. Pookmanee, G. Rujijanagul, S. Ananta, R.B. Heimann, S. Phanichphant, Effect of sintering temperature on microstructure of hydrothermally prepared bismuth sodium titanate ceramics, *J European Cer Soc.* 24 (2004) 517–520, [http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00197-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00197-3).
- [11] T. Yu, K.W. Kwok, H.L.W. Chan, Preparation and properties of sol-gel-derived $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ lead-free ferroelectric thin film, *Thin Solid Films* 515 (2007) 3563–3566, <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2006.10.136>.
- [12] N. Pavlovic, V.V. Srdic, Synthesis and structural characterization of Ce-doped bismuth titanate, *Mat Res Bulletin* 44 (2009) 860–864, <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.09.005>.
- [13] J. De Frutos, F.J. Jiménez, A.M. González, M.C. Duro, E. Menéndez, Influence of niobium in the non linear response of zirconium rich PZT ceramics, *Bol Soc Esp Ceram V.* 45 (3) (2006) 192–196, <http://dx.doi.org/10.3989/cyv.2006.v45.i6.265>.
- [14] Nasser Infrared absorption of some perovskite type titanates containing some additives, *J Mat Sci. Let.* 9 (12) (1990) 1453–1455. DOI: 10.1007/BF00721613.
- [15] S.S. Sundari, B. Kumar, R. Dhanasekaran, Synthesis, dielectric and relaxation behavior of lead free NBT–BT ceramics, *Cer Int.* 39 (1) (2013) 555–561, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.06.063>.
- [16] L. Wang, W. Wang, Photocatalytic hydrogen production from aqueous solutions over novel $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ microspheres, *Int J Hyd En.* 37 (2012) 3041–3047, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.10.105>.
- [17] Diffuse Reflectance —Theory and Applications, 6125 Cottonwood Drive Madison, WI 53719. 2011;(608) 274–2721. Disponible en: <http://www.piketech.com/files/pdfs/DiffuseAN611.pdf>.
- [18] L.S. Kumari, P.P. Rao, A. Narayana, P. Radhakrishnan, V. James, S. Sameera, et al., Brilliant yellow color and enhanced NIR reflectance of monoclinic BiVO_4 through distortion in VO_4^{3-} tetrahedra, *Sol En Mat Sol Cells* 112 (2013) 134–143, <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2013.01.022>.
- [19] E.M. Levin, C.L. McDaniel, Heats of transformations in bismuth oxide by differential thermal analysis, *J Res Nat Bureau Stand-A Phys Chem.* 69A (3) (1965), <http://dx.doi.org/10.6028/jres.069A.023>.
- [20] G. Wenwei, L. Hong, Z. Xiangyong, P. Xiaoming, H. Tianhou, L. Di, et al., Growth and characterization of $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ lead-free piezoelectric crystal by the TSSG method, *J Alloys Comp.* 456 (2008) 503–507, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.02.120>.
- [21] G.O. Jones, P.A. Thomas, Investigation of the structure and phase transitions in the novel A-site substituted distorted perovskite compound $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$, *Acta Cryst. B58* (2002) 168–178, <http://dx.doi.org/10.1107/S0108768101020845>.