

## Síntesis y estudio de material luminiscente $\text{PbTiO}_3\text{Sm}^{3+}$

Chávez Martínez Margarita<sup>1\*</sup>, Salcedo Luna María Cecilia<sup>2</sup>, Hernández Martínez Leonardo<sup>1</sup>, Naranjo Castañeda Felix Antonio<sup>1</sup>, Ávila Jiménez Miguel<sup>1</sup>, Corral López Elpidio<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Área de Química Av. San Pablo No. 180, Col. Reynosa Tamps. Ciudad de México.

<sup>2</sup>Universidad Nacional Autónoma de México, USAI, Laboratorio de Rayos-X, Facultad de Química, Ciudad Universitaria, Ciudad de México.

\*Autor para correspondencia: cmm@azc.uam.mx

### Recibido:

5/Junio/2016

### Aceptado:

17/Julio/2016

### Palabras clave

Luminiscencia, Samario,  $\text{PbTiO}_3$

### Keywords

Luminescence, Samarium,  $\text{PbTiO}_3$

### RESUMEN

En este trabajo, se estudiaron las transformaciones orden-desorden estructural promovidas por los distintos tratamientos térmicos controlados. Las técnicas utilizadas de Difracción de Rayos-X (DRX) y Fotoluminiscencia (PL) fueron las técnicas analíticas para supervisar el grado de orden-desorden estructural. Con este fin, se han añadido iones de  $\text{Sm}^{3+}$  a la red de  $\text{PbTiO}_3$  vía síntesis de química suave del llamado método de precursor polimérico. Estos iones de tierras raras actúan como marcadores del grado de orden en el sistema  $\text{PbTiO}_3$ . Los resultados de DRX nos permitieron identificar el orden cristalino de largo alcance o estructura ordenada y los resultados PL nos permitieron identificar la estructura desordenada de corto alcance, el rango intermedio, y el orden de largo alcance.

### ABSTRACT

In this paper, the order-disorder structural promoted by various transformations controlled heat treatments were studied. The techniques used for X-ray Diffraction (XRD) and photoluminescence (PL) were analytical techniques to monitor the degree of order-disorder structural. To this end, they have been added  $\text{Sm}^{3+}$  ions  $\text{PbTiO}_3$  network via soft chemistry synthesis method called polymeric precursor. These rare-earth ions act as markers of the degree of order in the system  $\text{PbTiO}_3$ . XRD results allowed us to identify the long-range crystalline order or ordered structure and PL results allowed us to identify the disordered structure of short-range, intermediate range and long-range order.



## Introducción

La ciencia y la tecnología, nos han estado llevando constantemente al desarrollo de nuevos materiales con propiedades muy diversas, tales como, ferroeléctricas, fotoluminiscentes, ópticas, entre otras, (Blasse y Grabmaier, 2004). Nuestro grupo de investigación está interesado en estudios estructurales de orden y desorden atómico en estructuras tipo sal de roca, sal de roca ordenada y estructuras derivadas. El orden-desorden estructural puede ser promovido por tratamientos térmicos controlados (Castellanos et al, 2003) Esto ha generado mucho interés, debido a que, al entender el comportamiento estructural, se puede determinar las propiedades finales de un material. Consecuentemente esto conlleva a la obtención de materiales novedosos con aplicaciones tecnológicas específicas.

En la cristalografía de reacciones químicas en estado sólido, el término orden-desorden puede ser estudiado desde el punto de vista de la cinética, termodinámica, magnetismo, óptica, electrónica, como los más importantes. (West y Castellanos, 2003;). Básicamente el análisis se fundamenta en los cambios de orden-desorden atómico, estructural en materiales sólidos.

Se ha estudiado y demostrado, que una transferencia de carga se produce a partir de la agrupación  $TiO_5$  al clúster  $TiO_6$ , revelando la presencia intrínseca o agujeros atrapados y electrones atrapados, en la fase desordenada de  $PbTiO_3$  (Leite et al 2012). La presencia de los huecos y electrones, existente antes de la excitación, provoca la emisión radiactiva cuando la radiación de luz de longitud de onda adecuada cae en una muestra, que contribuye a la ampliación no homogénea o desordenada. En contraste, los iones positivos de tierras raras se caracterizan por presentar bandas estrechas en el espectro de fotoluminiscencia (Lasher et al, 2010). Por otra parte, las fases ordenadas se caracterizan por las señales de difracción muy bien definidas en ciertos ángulos de incidencia e intensidades; lo cual permite determinar la estructura cristalina con gran precisión (Orhan et al, 2005).

La técnica de Difracción de Rayos-X se utiliza ampliamente en la caracterización estructural de orden-desorden, esto es, Orden atómico significa alta simetría a menor temperatura; a alta temperatura, aumenta la entropía, ocurre el Desorden atómico y por lo tanto baja la simetría. Así que estructuralmente se esperaría la existencia de por lo menos dos fases cristalinas totalmente diferentes, lo cual puede ser demostrado con esta técnica analítica. En tanto, la Espectroscopía de

fotoluminiscencia, comprueba la existencia de un elemento químico en forma de catión presente en la red cristalina (Pontes et al, 2002).

En este trabajo, se estudiaron las transformaciones orden-desorden estructural promovidas por los distintos tratamientos térmicos controlados. Las técnicas utilizadas de Difracción de Rayos-X (DRX) y Fotoluminiscencia (PL) fueron las técnicas analíticas para supervisar el grado de orden-desorden estructural (Buterra y Waldeck, 2000). Con este fin, se han añadido iones de  $Sm^{3+}$  a la red de  $PbTiO_3$  vía síntesis de química suave del llamado método de precursor polimérico (Eckert, 2002). Estos iones de tierras raras actúan como marcadores del grado de orden en el sistema  $PbTiO_3$  (Hufnagel, 2004). Los resultados de DRX nos permitieron identificar el orden cristalino de largo alcance o estructura ordenada y los resultados PL nos permitieron identificar la estructura desordenada de corto alcance, el rango intermedio, y el orden de largo alcance.

## Metodología

### Síntesis de $PbTiO_3$ dopado con $Sm^{3+}$

El  $PbTiSm^{3+}$  se obtuvo dopando  $PbTi$  con  $Sm^{3+}$ . Primero se prepara el precursor polimérico (Bolsta y Díaz, 2002; Chávez 2009). Las sustancias químicas de partida fueron acetato de Plomo trihidratado,  $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ ; isopropóxido de Titanio  $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$  y óxido de Samario  $Sm_2O_3$ . El etilenglicol y ácido cítrico se utilizaron como agentes de polimerización de complejación. El hidróxido de amonio se utilizó para ajustar el pH y para evitar la precipitación de citrato de plomo.

El citrato de titanio fue formado por la disolución de  $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$  en solución acuosa de ácido cítrico en un vaso de precipitados con agitación y calentamiento a 60-70°C. Después la solución de Ti-citrato se homogeneizó. Por otra parte, se calculó y se preparó una cantidad estequiométrica de  $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ , se disolvió en agua y después se añadió a la solución de citrato de titanio, que se mantuvo bajo agitación lenta hasta que se obtuvo una solución clara. En la preparación de la solución de samario,  $Sm_2O_3$  se disolvió primero en ácido nítrico 1.4M y se añadió gradualmente a la solución / Ti-Pb.

Todos los reactivos químicos utilizados fueron marca Aldrich de 99.99% de pureza. Todas las pesadas se llevaron a cabo en una balanza analítica marca OHAUS PIONEER con 0.0001 g de precisión y capacidad máxima

de 200 g. Para los tratamientos térmicos se utilizó una mufla marca Thermolyne con capacidad máxima de 1200°C. El tamiz de malla 100 marca FIICSA proporciona un tamaño de partícula de 150µm. los materiales de vidrio fueron marca pyrex.

Se añadió amoníaco acuoso hasta que el pH alcanzó 6-7. Después de la homogeneización de la solución que contiene los cationes de  $Pb^{2+}$  y  $Sm^{3+}$ , se añadió etilenglicol. Tras la agitación continua y calentamiento a 80-90°C, la solución se hizo más viscosa, obteniéndose así una resina polimérica. La relación molar de cationes de  $Pb/Sm/Ti$  fue 0.96: 0.04: 1, respectivamente. La relación molar del ácido cítrico/metal fue 3:1, y la relación en masa del ácido cítrico/etilenglicol fue 60:40.

La resina polimérica contenida en un vaso de precipitados se calentó en una mufla para ser llevada a dos tratamientos térmicos; el primero a 250°C durante 3 horas y el segundo a 300°C durante 1 hora, la velocidad de calentamiento fue de 10°C/min. En esta etapa se llevó a cabo la pirólisis del polímero. El precursor polimérico obtenido se retiró del vaso de precipitados. Este aglomerado se molió en un mortero de ágata y después para obtener un polvo más fino se pasó a través de un tamiz de malla 100. Este polvo se calentó a 300°C durante 16 horas, a velocidad de calentamiento de 10°C/min en crisol de alúmina en una mufla para promover la eliminación de la materia orgánica. Después, el material resultante se dividió en siete muestras, se colocaron en crisoles de alúmina, y cada muestra se llevó dentro de una mufla durante 2 horas a una velocidad de calentamiento de 10°C/min bajo atmósfera de  $O_2$  a diferentes temperaturas de calor: 370, 380, 390, 400, 405 410 y 450°C. Esta última etapa se llevó a cabo para promover el orden estructural del material hasta que la cristalización completa.

Todas las muestras fueron analizadas por Difracción de Rayos - X de Polvos, (DR-X Polvos) para su caracterización. Se utilizó un Difractómetro marca BRUKER modelo D8 Advance con diseño DaVinci con tubo de cobre configurado para polvos, con detector Lynx eye de alta velocidad, supera las pérdidas de intensidad y los bordes de absorción asociados a los monocromadores secundarios y los filtros de metal; óptica secundaria twin-twin y porta muestras para 18 muestras automatizado, con software TOPAZ para realizar análisis cuantitativo. La radiación empleada fue  $CuK\alpha_1$  con  $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$ . Las muestras elegidas para todos los análisis fueron de la malla 325, cuyo tamaño de partícula corresponde a 44 µm. Todas las muestras fueron analizadas por Difracción de Rayos-X de Polvos, (DR-X Polvos) para su caracterización. Para los estudios

de fotoluminiscencia (PL) se utilizó espectrofotómetro marca Jovin-Yvon, modelo U1000, acoplado a un fotomultiplicador de GaAs con un sistema de recuento de fotones convencional. Se utilizó un láser de Argón con radiación excitante máxima de 488nm de longitud de onda y potencia de salida de 200mW. Todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente.

Los estudios realizados por Microscopía Electrónica de Barrido fueron con un microscopio marca JEOL JSM-6510LV, con voltaje de 20 kV, filamento de Tungsteno, y resolución de 300x con electrones secundarios, bajo vacío. Acoplado a detector de rayos - X, para hacer análisis químico por medio de Dispersión de energía (EDS) con resolución de 137 eV.

## Resultados y discusión

### Difracción de Rayos - X de Polvos

Los patrones de difracción de Rayos X de polvos para  $PbTiSm^{3+}$  calcinados a 370, 380, 390, 400, 405, 410, y 450°C se muestran en la Figura 1. Las muestras de  $PbTiSm^{3+}$  tratados de 370 a 405°C mostraron un patrón difuso en  $2\theta = 28,9^\circ$ , característica de una estructura no cristalina desordenada. El comienzo de orden estructural o periodicidad de largo alcance comenzó a 410 °C y se observó un patrón de difracción de material cristalino de estructura completamente ordenada que corresponde a la fase de tetragonal tipo Perovskita a 450°C. Grupo espacial  $I4/mmm$  de  $PbTiO_3$ ,  $a = 4.074(2)$ ,  $c = 9.0034 \text{ \AA}$  (ICDD-PDF: 22-153, 2013).

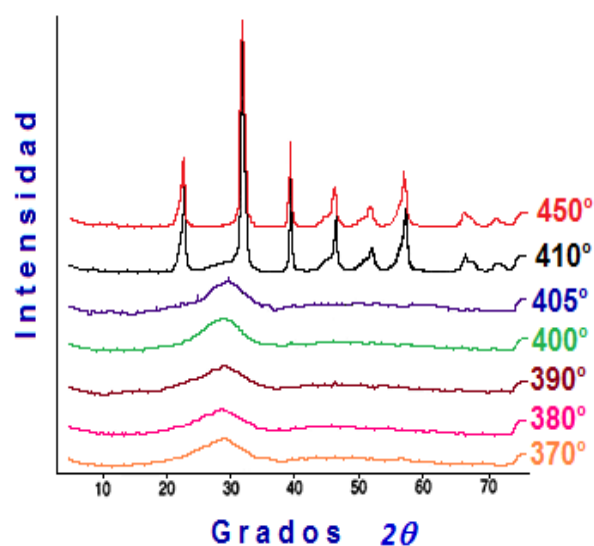


Figura 1. DRX del  $PbTiSm^{3+}$  a diferentes temperaturas.

### Luminiscencia

Los espectros de fotoluminiscencia de  $\text{PbTiSm}^{3+}$  a diferentes tratamientos térmicos de 370, 380, 390, 400, 405, 410 y 450°C se muestra en la Figura 2. En la que se observa una banda ancha correspondiente a la fotoluminiscencia de  $\text{PbTi}$  de 370°C a 405°C. La banda ancha de  $\text{PbTi}$  pertenece a la fase desordenada de una mezcla aleatoria de clusters de  $\text{TiO}_5$  y clusters  $\text{TiO}_6$ , lo cual es responsable de la fotoluminiscencia.

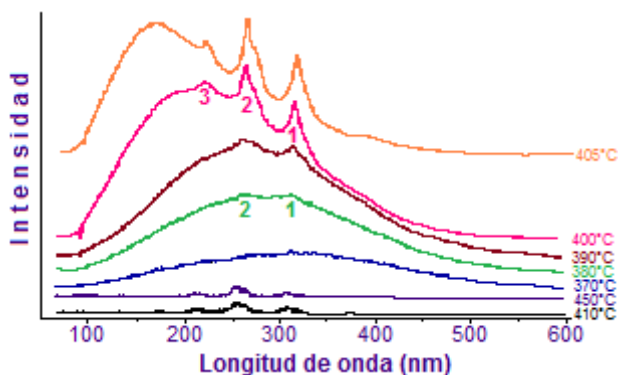


Figura 2. PL del  $\text{PbTiSm}^{3+}$  a diferentes temperaturas.

Dos bandas estrechas se observaron a 380°C que corresponde a la fotoluminiscencia del ión  $\text{Sm}^{3+}$  (Martín, et al, 2002). A esta temperatura, un cierto grado de orden estructural ya existe en las distancias cortas e intermedias de la estructura de los materiales. Por otra parte, el análisis por DRX mostrado en la Figura 2 del material obtenido a esta temperatura muestra un patrón completamente desordenado, lo que indica que el orden de corto alcance comenzaba.

Las bandas correspondientes de los iones  $\text{Sm}^{3+}$  son claramente visibles a 390°C. En el espectro de fotoluminiscencia para la muestra tratada térmicamente a 400°C, se puede observar que la tercera banda estrecha es atribuida a los iones de  $\text{Sm}^{3+}$ . A 405°C, se observa un aumento en la intensidad de estas bandas estrechas, así como un desplazamiento de la banda ancha de  $\text{PbTi}$  a una longitud de onda menor, pero de energía mayor con una disminución en la intensidad, lo que indica el comienzo de un orden de largo alcance.

Se puede observar en el espectro ampliado de la figura 3, que a 410°C se tiene una banda de fotoluminiscencia de baja intensidad correspondiente a  $\text{PbTi}$ ; en tanto, a 450°C se observa una estructura completamente cristalina única de bandas estrechas de alta intensidad correspondientes a los iones de  $\text{Sm}^{3+}$ . En tanto, a temperatura de 410°C, la estructura de  $\text{PbTi}$  presenta un orden de largo alcance que pertenece sólo a los

grupos  $\text{TiO}_6$  y no se observa fotoluminiscencia ya que este fenómeno depende de un cierto grado de desorden estructural en el material. Se requiere un límite de orden-desorden estructural para que el fenómeno de fotoluminiscencia pueda ocurrir (Chandler, 1993). Por lo que en el material  $\text{PbTi}$  completamente desordenados no se mostrará fotoluminiscencia. Sin embargo, las bandas estrechas características de  $\text{Sm}^{3+}$  a 450°C mostraron fotoluminiscencia.

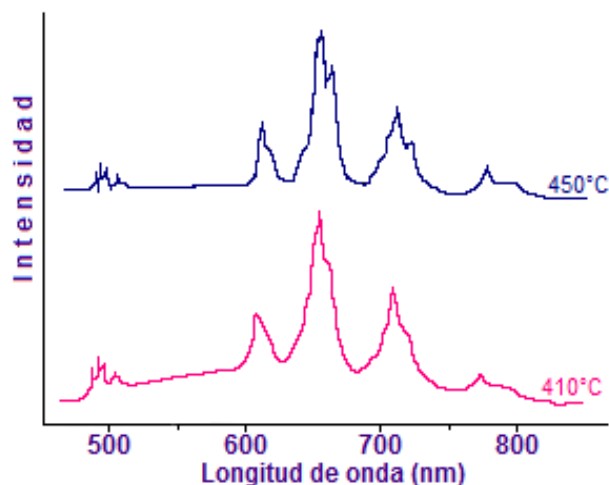


Figura 3. Espectro de luminiscencia ampliado a 410°C de  $\text{PbTi}$  y 450°C de  $\text{PbTiSm}^{3+}$ .

En la figura 4 se puede observar una ilustración de ensanchamiento no homogéneo. Las bandas ópticas individuales varían ligeramente de un sitio a otro en la red del anfitrión. La línea discontinua indica el espectro de fotoluminiscencia observada experimentalmente por el huésped que es el  $\text{Sm}^{3+}$ .

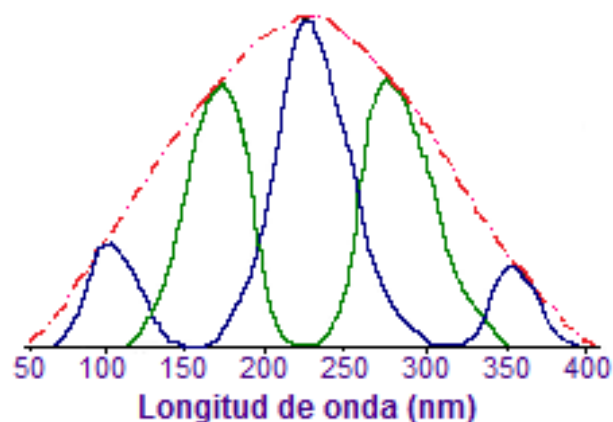
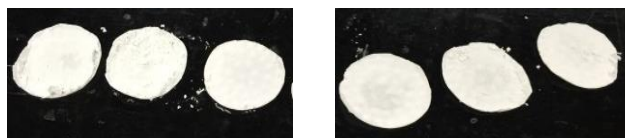


Figura 4. Bandas ópticas individuales no homogéneas y homogénea experimental para  $\text{PbTiO}_3$

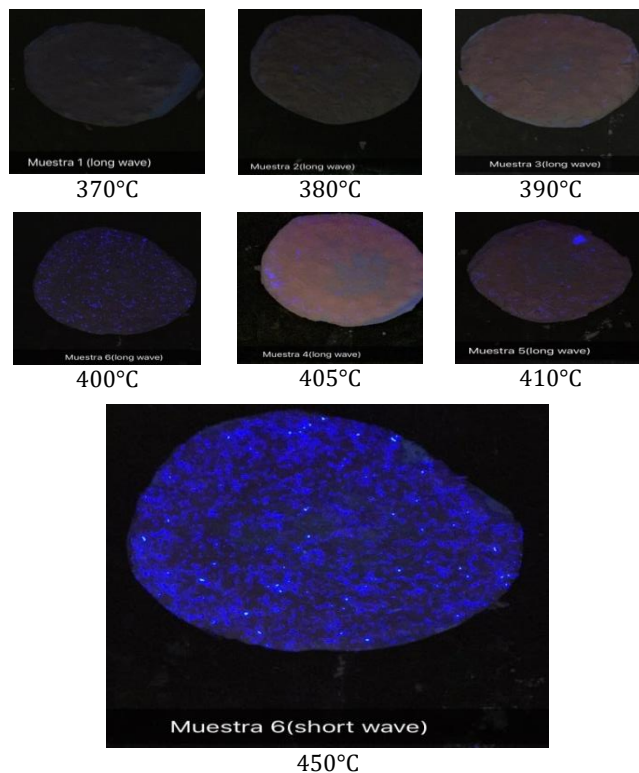


Cuando las muestras fueron sometidas a la influencia de la radiación ultravioleta, se manifestó el fenómeno de luminiscencia; cuya longitud de onda está comprendida entre los 400nm y ( $4 \times 10^{-7}m$ ) y 15nm ( $1.5 \times 10^{-8}m$ ). En el ultravioleta cercano, de onda corta de la radiación UV de longitud de onda comprendido entre 280 a 100nm, se logró observar mayor luminiscencia en el compuesto de  $PbTiOSm^{3+}$ .

En la figura 5, las muestras corresponden a los materiales luminiscentes de  $PbTiOSm^{3+}$  a diferentes temperaturas. Se observa que en el espectro visible no se ve luminiscencia. En tanto en la figura 6, las muestras expuestas a radiación ultravioleta, exhibieron luminiscencia sobretodo en onda corta.



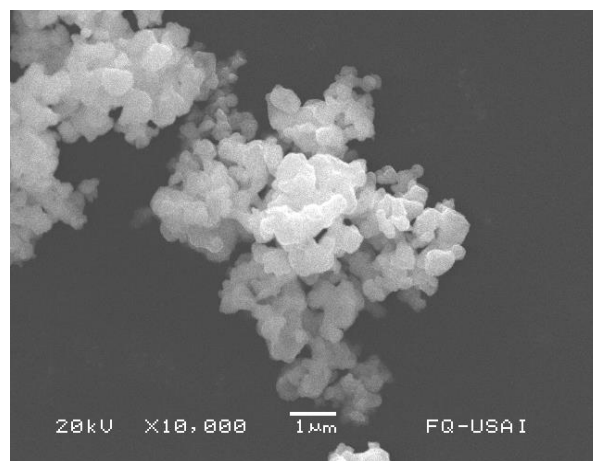
**Figura 5.** Muestras de  $PbTiOSm^{3+}$  en el espectro visible, en el que no es posible observar luminiscencia.



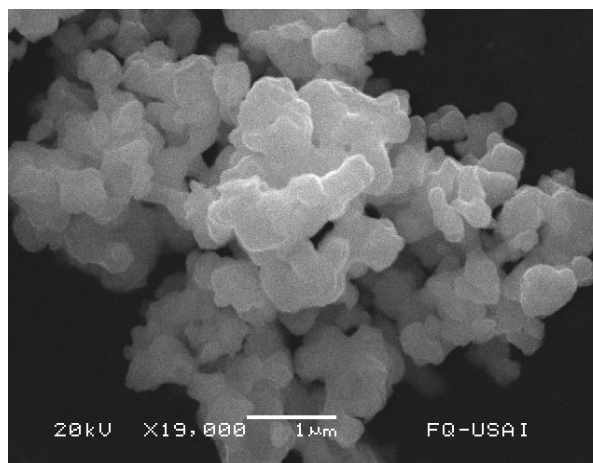
**Figura 6.** Muestras de  $PbTiOSm^{3+}$  expuestas a radiación Ultravioleta, dando como resultado luminiscencia. La muestra que presentó mayor luminiscencia, fue la que tuvo un tratamiento térmico de 450°C.

### Microscopía Electrónica de Barrido

El estudio realizado por MEB, permitió conocer la morfología, el tamaño de grano y la morfología de la muestra, así como la composición de la muestra de  $PbTiOSm^{3+}$  que se obtuvo mediante el microanálisis por Espectroscopía de Energía Dispersiva EDS. Se utilizó un Microscopio marca JEOL modelo 5900LV, con sonda EDS marca Oxford modelo 7274 con resolución de 133 eV. La figura 7 y 8 muestran las micrografías obtenidas a 20 kV en aumentos de 10 000X y 19 000X respectivamente. El tamaño de grano fue de 1  $\mu m$ .



**Figura 7.** Micrografía de  $PbTiO_3Sm^{3+}$  a 10 000 aumentos.



**Figura 8.** Micrografía de  $PbTiO_3Sm^{3+}$  a 19 000 aumentos.

Por medio del análisis EDS fue posible identificar y cuantificar la composición elemental de  $PbTiO_3Sm^{3+}$ , el cual fue bombardeado con electrones de un SEM y los rayos X producidos fueron medidos con un espectroscopio de rayos X. Cada elemento tiene una

longitud de onda característica y por eso fue posible realizar este estudio. Los porcentajes de para Pb, Sm y Ti fueron 45.69%, 33.11% y 10.59% respectivamente. En la figura 9 se exhibe el patrón de Espectroscopía de Energía Dispersiva para  $\text{PbTiO}_3\text{Sm}^{3+}$ .

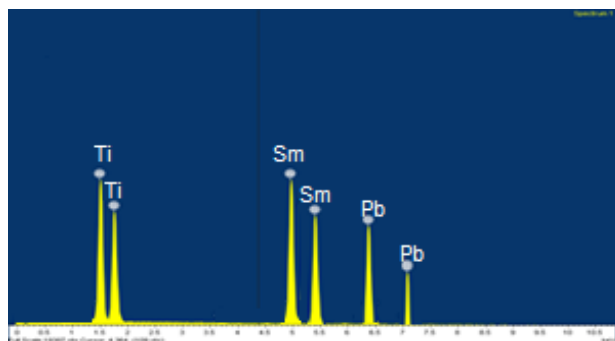


Figura 9. EDS para  $\text{PbTiO}_3\text{Sm}^{3+}$ .

## Conclusiones

Por DRX se logró determinar que la estructura ordenada corresponde a la fase de tetragonal tipo Perovskita a  $450^\circ\text{C}$ , con Grupo espacial  $I4/mmm$  de  $\text{PbTiO}_3$ , y parámetros de celda:  $a = 4.074(2)$ ,  $c = 9.0034\text{Å}$ .

De los espectros de fotoluminiscencia de  $\text{PbTiSm}^{3+}$ , la banda ancha correspondió a PbTi de  $370^\circ\text{C}$  a  $405^\circ\text{C}$ . La banda ancha de PbTi pertenece a la fase desordenada de una mezcla aleatoria de clusters de  $\text{TiO}_5$  y clusters  $\text{TiO}_6$ , los cuales fueron responsables de la fotoluminiscencia.

En tanto de  $380^\circ\text{C}$  a  $405^\circ\text{C}$ , la fotoluminiscencia correspondió al ión  $\text{Sm}^{3+}$ . A esta temperatura, se empezó a manifestar un cierto grado de orden estructural, pero a  $450^\circ\text{C}$  se observó una estructura completamente cristalina única de bandas estrechas de alta intensidad correspondientes a los iones de  $\text{Sm}^{3+}$ .

A  $410^\circ\text{C}$ , la estructura de PbTi presenta un orden de largo alcance que pertenece sólo a los grupos  $\text{TiO}_6$  y no se observa fotoluminiscencia ya que este fenómeno depende de un cierto grado de desorden estructural en el material, así que debajo de esta temperatura PbTi fue completamente desordenado por lo que mostrará fotoluminiscencia.

Mediante el estudio de Difracción de Rayos-X, fue posible seguir la cinética de la reacción comprobando en qué momento se manifestaba el orden-desorden estructural. Fue posible comprobar por Espectroscopía de fotoluminiscencia que los iones  $\text{Sm}^{3+}$  son distinguibles en la red de PbTi, por lo cual el material

obtenido de  $\text{PbTiO}_3\text{Sm}^{3+}$  puede servir como marcador en dosimetría.

La utilidad de la metodología experimental empleada aquí podría proponerse para producir otros materiales luminiscentes novedosos, a partir de matrices poliméricas. Por ejemplo, sería posible variar las concentraciones de otros iones, tales como,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ , entre otros. Así mismo, se podría probar con otras matrices poliméricas, como  $\text{CaTiO}_3$  y  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbSnO}_3$ . Otra ventaja es que los tratamientos térmicos son a temperaturas menores comparables a las que se utilizan por el método convencional por reacciones químicas en estado sólido.

## Referencias

- Blasse G., Grabmaier B.C. (2004). *Luminiscent Materials*, 1<sup>st</sup> ed., Springer-Verlag, Berlin, 1-19.
- Bolstad D.B., Diaz A.L. (2002). Synthesis of  $\text{PbTiO}_3$ : Eu Phosphor Materials Chemistry for the Inorganic or Instrumental Methods, *J. Chem. Educ.*, 791101-791104.
- Buttera R. A., Waldeck D.H. (2000). Transformations of order and disorder in ferrites, *J. Chem. Educ.*, 77, 1201-1203.
- Castellanos R.M., Chavez M.M., Reid J.M., Salcedo L.M.C. L. (2003). Application of the Response Surface Photoluminescence Iceland spar with  $\text{MnCl}_2$ , VI International Photoluminescence Conference, Johannesburg, South Africa.
- Chandler C. D. (1993). A limit order-disorder structural is required for the phenomenon of photoluminescence occur, *M. J. Chem Rev.*, 93, 125-164.
- Chavez M.M., Castellanos R.M.A. (2009). Photoluminescence in  $\text{PbTiO}_3$ , Congreso Mexicano de Química.
- Eckert T. (200). Polymeric precursor in Perovskites, *Phys. Rev. Lett.*, 89125125-125131.
- Hufnagel T.C. (2004). Lanthanides act as markers in ferroelectric perovskites systems, *Nature Mater.*, 3, 666-667.
- Hussain N.S., Aruna V. Buddhudu S. (2000). Order-disorder transformations structural promoted by controlled thermal treatments. *Mat. Res. Bull.* 35, 709-714.
- International Centre for Diffraction Data (ICDD), utilizando el Powder Diffraction File (PDF), (1997-



2013). 12 Campus Blvd., Newton Square, P. A. 19073-3273, USA.

Lasher D.P., De Graff B.A., Augustine B.H. (2000). Photoluminescence in calcites doped with  $MnBr_2$ , *J. Chem. Educ.* 77, 11-119.

Leite E.R., Pontes F.M., Pris E.C., Pascocimas C.A., Lee E.J.H., Varela J.A., Pizani P.S., Mastellaro V. (2000). Mixed ionic electronic conductivity of perovskite-type oxides. *Adv. Mat. Opt. Elect.*, 10, 235-240.

Martín J.D., Goettler S.J.L. (2002), Bands related photoluminescence samarium ion in different materials. *Nature* 2002, 419, 381-383.

Orhan E., Varela J. A., Zenatti A., Grabmaier B.C., Gurgel M.F.C., Pontes F.M., Leite E.R., Longo E., Pizani E.S., Anicete-Santos M., Silva M.S., Orhan E., Góes Marcio S., Zaghete M.A., Pavia-Santos C.O., Pizani P.S., Cilense M., Varela J.A., Longo E. (2007). Contribution of structural order-disorder to the room-temperature photoluminescence of lead zirconate titanate powders, *Journal of Luminiscence. B*, 71, 1851-1857.

Pontes F.M., Longo E., Leite E.R., Lee E.J.H., Varela J.A., Pizani P.S., Campos C.E.M., Lanciotti F. Jr., Mastellaro V., Pinheiro C. D. (2002). Photoluminescence Spectroscopy, found to exist a chemical element in the form of cation present in the crystal lattice, *Mater Chem. Phys*, 77 598-602.

Roger C., Hapden-Smith. (1997). Polymeric matrices in solid state reactions, *Chem. Mater*, 9, 451-459.

Sima V. (2004). Synthesis and photoluminescence of a Layered Manganese chloride, *J. Chrystallochemistry Solid State*, 378, 44-51.

West A.R., Castellanos R.M. (2000). Integrated Thermoluminescence Radiometrics in Calcites, Proceedings of the 17th International Geochemical Exploration Symposium, Australia. EGRU Contribution 54, p. 248-250.