

Síntesis en medio poli-alcohólico y caracterización de Perovskitas BaHfO₃ y BaZrO₃

Polyalcoholic medium synthesis and BaHfO₃, BaZrO₃ Perovskite characterization

M. Villanueva-Ibáñez¹, M. A. Hernández-Pérez²,
P. N. Rivera Arzola¹, M. A. Flores-González¹

¹ Laboratorio de Nanotecnología y Bioelectromagnetismo Aplicado (LaNBA) - Universidad Politécnica de Pachuca (UPP), Zempoala, Hidalgo, México

e-mail: villanueva@upp.edu.mx; palmira@upp.edu.mx; flores@upp.edu.mx

² Departamento de Investigación Metalúrgica, ESQIE – Instituto Politécnico Nacional.

e-mail: mhernandezp0606@ipn.mx

RESUMEN

Los materiales tipo perovskita (ABO₃) presentan considerable interés tecnológico, sus propiedades dependen de los elementos A y B que los sustituyan. Para la elaboración de materiales tipo perovskita se han empleado diversos métodos. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos para el BaHfO₃ y BaZrO₃ utilizando la síntesis polioliol. Se usaron sales inorgánicas disueltas en dietilenglicol y los materiales recuperados han sido tratados térmicamente a 700 °C y 900 °C. El análisis por difracción de rayos X reveló la estructura cúbica tipo perovskita y se observaron adicionalmente picos correspondientes a las fases secundarias de BaCO₃ y MO₂ (M=Hf o Zr) en ambos materiales. Los espectros obtenidos por FTIR pusieron en evidencia la presencia de BaCO₃. Las observaciones por microscopía electrónica de barrido revelaron para ambos casos, materiales muy compactos conformados por sub-estructuras más pequeñas en forma de alambre de diámetro aproximado a 900 nm. Para temperaturas de calcinado entre 700°C y 900°C se observó un cambio remarcable en la morfología con materiales disgregados conformados por partículas más pequeñas. Los análisis en microscopía electrónica en transmisión revelaron que los materiales tratados a la mayor temperatura están constituidos por pequeños cristales inferiores a 15 nm.

Palabras clave: BaHfO₃, BaZrO₃, método polioliol, perovskita, materiales nanoestructurados.

ABSTRACT

Perovskite materials (ABO₃) present considerable technological interest, their properties depend on the A and B elements. A variety of methods have been used for the elaboration of perovskite materials. In the present paper we present the results of the BaHfO₃ and BaZrO₃ obtained by polyol method. Inorganic salts of barium and hafnium or zirconium were dissolved in di-ethylenglicol and the products were heat treated at 700 °C and 900 °C. X-ray diffraction revealed the cubic structure perovskite-type and diffractions corresponding to the secondary phases of BaCO₃ and MO₂ (M=Hf or Zr). The spectra obtained by FTIR show the presence of BaCO₃. At 700 °C, the scanning electronic microscopy observations revealed a very compact morphology conformed by smaller sub-structures in the form of wire with a diameter around to 900 nm. At 900 °C it was observed a remarkable change in the morphology with dispersed materials conformed by small particles. Transmission electronic microscopy showed that the materials annealed at 900 °C are constituted by small crystals with size lower than 15 nm.

Keywords: BaHfO₃, BaZrO₃, polyol method, perovskite, nanostructured materials.

1. INTRODUCCIÓN

La obtención de materiales nanoestructurados ha generado gran interés desde hace algunos años ya que pueden presentar diferentes propiedades en comparación con los materiales masivos debido a que sus características físicas y químicas están basadas en efectos de tamaño cuántico [1], de ahí que la elaboración de materiales cerámicos avanzados sea uno de los dominios de mayor interés en la tecnología de procesamiento de materiales. Dentro de los materiales avanzados se encuentran los denominados perovskitas que responden a la forma ABX_3 . Usualmente A y B son cationes y el componente X es un anión (oxígeno, nitrógeno, halógeno, hidrógeno) comúnmente oxígeno. Las posiciones A y B pueden ser ocupadas por casi cualquier metal o semimetal de la tabla periódica. El gran sitio del átomo A está situado en el centro de un cubo con 12 átomos de O coordinados, mientras que el radio pequeño del catión del sitio B está octaédricamente coordinado con 6 átomos de oxígeno.

Debido a que la estructura perovskita es capaz de incorporar un gran número de átomos, los óxidos tipo perovskita presentan muchas propiedades útiles, tales como conductividad iónica [2], superconductividad [3], magnetorresistencia [4] y ferroelectricidad [5], entre otras. Recientemente han cobrado un gran interés este tipo de óxidos debido a la diversidad en composiciones y estructuras que pueden presentar las propiedades antes mencionadas. Por ejemplo, los zirconatos de tierras alcalinas en forma de óxidos $A^{2+}B^{4+}O_3$ con estructura tipo perovskita, son conocidos por sus aplicaciones como cerámicos eléctricos, materiales refractarios, SOFCs y sensores de hidrógeno debido a su conducción protónica a altas temperaturas cuando son dopados con iones aceptores [6,7]. Particularmente los zirconatos $CaZrO_3$ [8,9], $SrZrO_3$ [10,11] y $BaZrO_3$ [12,13] cuando se dopan con iones aceptores como $B = Ga^{3+}, Sc^{3+}, In^{3+}, Lu^{3+}, Y^{3+}$ y Gd^{3+} presentan este tipo de conducción cuyas aplicaciones tecnológicas incluyen: celdas combustibles, electrólisis y separación de hidrógeno [14]. Adicionalmente, los zirconatos pueden presentar interés de aplicación en metalurgia y en el dominio de la energía nuclear debido a su estabilidad química, altos puntos de fusión y elevada resistencia a la corrosión [15]. El zirconato de bario es un material refractario que puede ser usado como crisol para recubrimientos térmicos [16] y como un capacitor dieléctrico ($k \sim 15-40$, según la porosidad) [17,18] particularmente el $BaZrO_3$ presenta la estructura cristalina ideal cúbica [19,20].

Por otro lado, las perovskitas a base de hafnio ($AHfO_3$) han tenido creciente interés. Estos materiales son bien conocidos en su aplicación como materiales con alto punto de fusión [21]. Al dopar al $BaHfO_3$ con ytrio se encontró que estas perovskitas pueden ser aplicadas en celdas combustibles [22]. Se ha encontrado además que el dopaje con otros iones de tierras raras presentan interesantes propiedades ópticas como luminóforos [23,24,25] o materiales cintiladores [26].

Para la elaboración de estos materiales comúnmente se emplea el método de reacción en estado sólido (RES) el cual emplea temperaturas elevadas ($T > 700$ K) con la finalidad de acelerar el proceso de difusión sólido-sólido y asegurar fases termodinámicamente estables. En particular perovskitas del tipo ABO_3 se han preparado por este método a temperaturas superiores a 1400 °C [27]. El problema que regularmente se presenta al emplear este tipo de métodos de alta temperatura es el inevitable crecimiento del tamaño de partícula. Alternativamente se han empleado otros métodos de química suave (*Chimie Douce*) que se llevan a cabo en condiciones de temperatura moderadas ($T < 700$ K) aunque pueden presentar algunos problemas en el control de la reacción debido a las diferentes propiedades químicas de los cationes que pueden ocasionar dificultades en la estequiometría. Los procedimientos de obtención basados en la técnica sol-gel han sido probados como una buena opción para la obtención de materiales tipo perovskita [28] siempre que las condiciones de síntesis estén bien controladas [29]. Zhang et al. emplearon un método sol-gel tipo Pechini para la elaboración de $AZrO_3:Eu$ en donde $A = Ba, Sr$ o Ca [30], identificando una estructura ortorrómbica para el caso de zirconatos de calcio y de estroncio y cúbica para el caso de zirconato de bario. De igual manera, el $BaHfO_3$ ha sido obtenido también por el método Pechini [26] o por sol-gel por combustión [25].

Por otro lado, en aplicaciones tales como luminóforos, es bien sabido que existe un tamaño de partícula crítico en el cual se tiene un mejor rendimiento [31], de ahí la importancia de encontrar métodos que permitan el control del tamaño de partícula, y de otro tipo de características tales como una estrecha distribución de tamaños, polvos dispersos y morfología esférica. En nuestro laboratorio hemos empleado el método poliol para la obtención de una amplia variedad de materiales, desde óxidos metálicos puros o dopados con iones de tierras raras [32] hasta nanopartículas metálicas [33] observando que dependiendo de los precursores y de las condiciones de síntesis se puede lograr control sobre la morfología y tamaños de las partículas obtenidas. En este trabajo reportamos los resultados sobre la síntesis y caracterización estructural del hafnato de bario y zirconato de bario usando una síntesis a baja temperatura en medio polialcohólico denominada poliol. Según nuestro conocimiento no hay información reportada sobre la elaboración de $BaZrO_3$ y $BaHfO_3$ por este método.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Síntesis de los materiales

En la **Figura 1** se muestra el esquema del procedimiento empleado en la obtención del zirconato (**Fig. 1a**) y del hafnato (**Fig.1b**) de bario. Cantidades estequiométricas de los precursores empleados, ya sea oxiclورو de zirconio ($ZrOCl_2 \cdot H_2O$ 99.8% *Sigma*) para el caso del zirconato, o cloruro de hafnio ($HfCl_4$ 99.95% *Aldrich*) para el caso del hafnato, así como el nitrato de bario ($Ba(NO_3)_2$ 99.9% *Sigma*), se pesaron y se disolvieron bajo agitación vigorosa durante aproximadamente 1 hora a 60 °C en un alcohol de alto punto de ebullición como el di-etilenglicol (99%, *Aldrich*) hasta observar una solución completamente transparente. Dependiendo de la síntesis se adicionan cantidades calculadas de HNO_3 concentrado para promover la obtención de una fase pura. Se continúa agitando la mezcla bajo reflujo a 120°C durante 1 hora y posteriormente se aumenta la temperatura s 180°C, última rampa a la cual se efectúa la síntesis, y en cuyo inicio en promovida la aglomeración de las partículas primarias. El precipitado blanco es recuperado por medio de membranas de 0.4 μm y lavado con etanol, para posteriormente ser secado a 100°C durante 12 h. Los polvos así obtenidos se trataron a diferentes temperaturas durante 1 hora para posteriormente caracterizarlos por FTIR, DRX, MET y MEB.

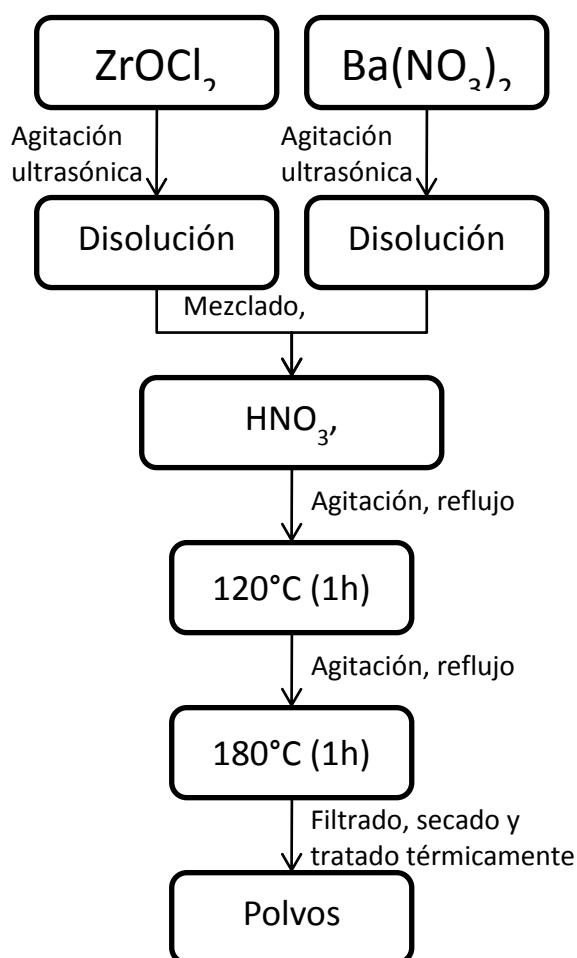


Figura 1. Procedimiento empleado en la obtención del $BaZrO_3$ a) y $BaHfO_3$ b) por el método poliol.

2.2. Caracterización estructural

Los polvos se caracterizaron por espectroscopia infrarroja con un dispositivo de atenuación acoplado (FT-IR/ATR). Se realizaron análisis en difracción de rayos X (DRX) empleando un difractómetro Siemens D-5000 con $Cu-K\alpha_1$ y $Cu-K\alpha_2$ ($\lambda=0.15406$ nm y $\lambda=0.15444$ nm) para observar la estructura cristalina presente. Se realizaron observaciones en microscopía electrónica de transmisión (MET, JEOL 2010, voltaje de aceleración 200 kV) para conocer el tamaño de cristal y microscopía electrónica de barrido (MEB, Microscopio Electrónico de Barrido Zeiss DSM 940A) para permitir apreciar la morfología de los materiales obtenidos.

3. RESULTADOS

La **Figura 2** muestra el patrón de DRX del BaZrO₃. El difractograma de la muestra tratada a 900°C durante 1 h corresponde mayoritariamente a la fase BaZrO₃ cúbica tipo perovskita (JCPDS 06-399). Adicionalmente se puede notar la presencia de fases secundarias minoritarias de BaCO₃ (*) y ZrO₂ (°) con estructura cúbica.

En la **Figura 3** se muestran los análisis realizados en DRX para el BaHfO₃. Con la finalidad de conocer la influencia que tiene el tratamiento térmico en la formación de las fases secundarias, se trata al material a 700°C y 900°C durante 1 hora. Para la menor temperatura (700°C) se observan picos anchos, lo que denota por una parte la baja cristalinidad, y por otra, la presencia de partículas en tamaños nanométricos, las cuales generan baja intensidad de los picos de difracción. Para esta temperatura se observan los picos de mayor intensidad (110) y (211) que corresponden a los picos característicos para la difracción del BaHfO₃. Para el caso del material tratado a 900°C, las difracciones son bien definidas y se identifica una estructura cristalina cúbica tipo perovskita tal como lo reporta Ji et al. [25]. Adicionalmente a los picos característicos (110), (200), (211), (220) y (310) se observa un pico que corresponde al BaCO₃ en fase Witherite (PDF 71-2394) y que es indicado por un asterisco (*). Este último resultado reitera la tendencia del bario a formar compuestos con el carbonato.

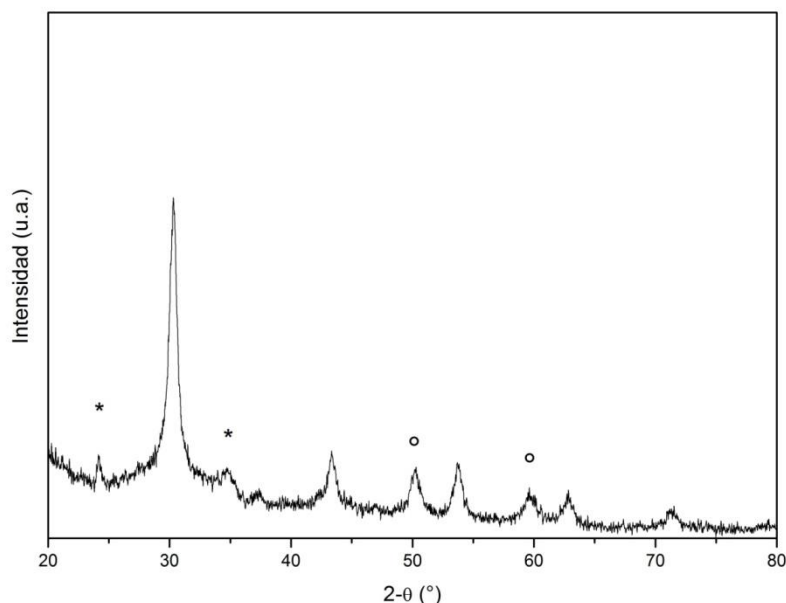


Figura 2. Análisis DRX de la muestra de BaZrO₃ tratada 1 h a 900 °C. (*) Indica la difracción correspondiente a BaCO₃ y (°) las que corresponde al ZrO₂.

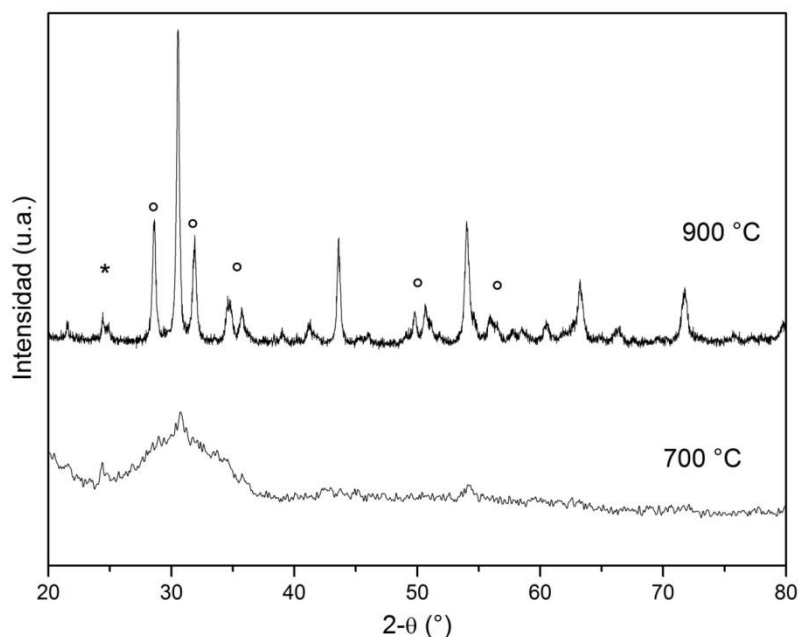


Figura 3. Análisis DRX de la muestra de BaHfO_3 tratada a 700 °C y 900 °C durante 1 h. (*) Indica la difracción correspondiente a BaCO_3 y (°) las correspondientes al ZrO_2 .

En la **Figura 4** se presentan los espectros infrarrojos obtenidos mediante FT-IR/ATR para el BaZrO_3 a diferentes temperaturas (500, 600 y 800 °C). De manera general se observan regiones importantes, como por ejemplo la región comprendida entre 1700 cm^{-1} y 1340 cm^{-1} , y aquella que abarca desde 860 cm^{-1} hasta 390 cm^{-1} . De la primera región nos enfocamos a analizar la sección marcada por un recuadro en los espectros principales ya que nos proporciona valiosa información que respalda los resultados obtenidos en DRX. En el recuadro insertado en la **Figura 4**, a temperaturas de 500 °C y 600 °C, se aprecia la banda centrada a aproximadamente 1450 cm^{-1} que corresponde al enlace C–O, e indica que a esas temperaturas se tiene cierta cantidad de compuestos orgánicos menos volátiles [34]. A 800 °C los compuestos orgánicos se eliminan completamente y se hace evidente la banda centrada a 1426 cm^{-1} que confirma la presencia de BaCO_3 en la muestra a esa temperatura [35]. Por otro lado, se puede apreciar que conforme aumenta la temperatura desde 500 °C hasta 800 °C en la región comprendida entre 860 cm^{-1} y 390 cm^{-1} se hace presente una banda ancha que indica la formación del enlace M–O. Cuando la temperatura alcanza los 800°C la banda es más definida y parecida a aquella reportada por Chen *et al.* que correspondería a la vibración del ZrO_6 octaédrico [34], sin embargo, el aspecto de esta banda no es fina como regularmente se puede apreciar para materiales de este tipo [28], sino más bien ancha y centrada a aproximadamente 500 cm^{-1} . Lo anterior se debe a la contribución de otra vibración M–O, como lo es la del Zr–O del HfO_2 [36]. Los anteriores resultados confirman por un lado la obtención de BaZrO_3 y por otro lado la presencia de una fase secundaria minoritaria de ZrO_2 así como BaCO_3 . Este mismo comportamiento se observó con el BaHfO_3 .

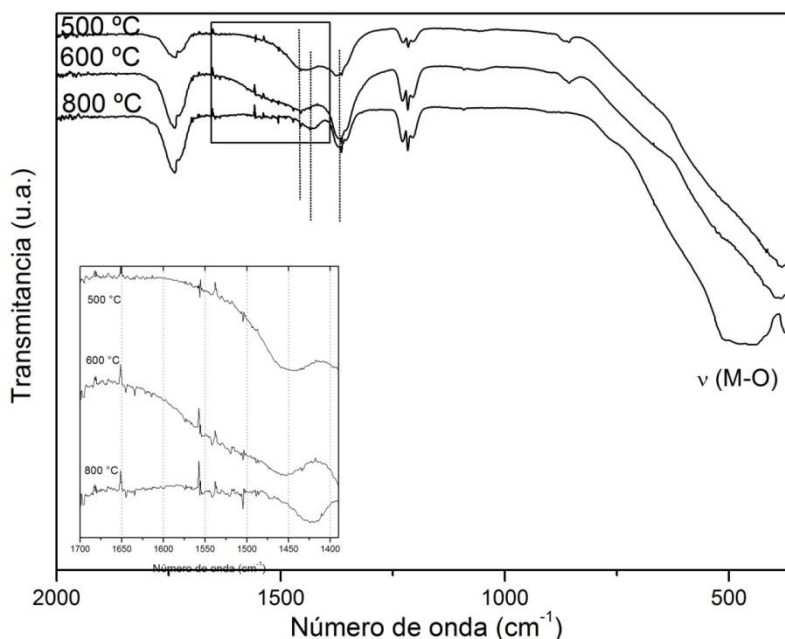


Figura 4. Espectros obtenidos por FTIR/ATR para BaZrO₃ tratado durante una hora a 500, 600 y 800 °C.

Las observaciones realizadas en MET proporcionan información sobre el tamaño de cristal. En la **Figura 5** se presenta una imagen MET para el BaZrO₃ calcinado a 900 °C durante 1 hora. El material se observa conformado homogéneamente por pequeños cristales del orden de 10 a 15 nm. Este mismo orden presenta el BaHfO₃ tratado bajo las mismas condiciones que el BaZrO₃. En la **Figura 6** se muestra la morfología observada para el BaHfO₃ tratado a 700 °C y 900 °C durante 1 hora. De manera general se advierte un material sumamente compacto con poca o nula porosidad (**Fig. 6a**). Al hacer un acercamiento se puede percatar que esta estructura densa está conformada por otras más pequeñas en forma de alambre cuyo diámetro es aproximadamente 0.9 μm. Estas sub-estructuras están ordenadas de tal forma que permiten que el material adquiriera esa morfología compacta (**Fig. 6b**). En la **Fig. 6c** se presenta la imagen en MEB del mismo material con tratamiento térmico a 900 °C. La morfología del material cambia considerablemente notándose un material disgregado con porosidad superior. Una razón por la cual la morfología del material cambia drásticamente es que a esa temperatura se han eliminado completamente los compuestos orgánicos que aún estaban presentes a 700 °C, tal y como se registra en el espectro obtenido por FTIR.

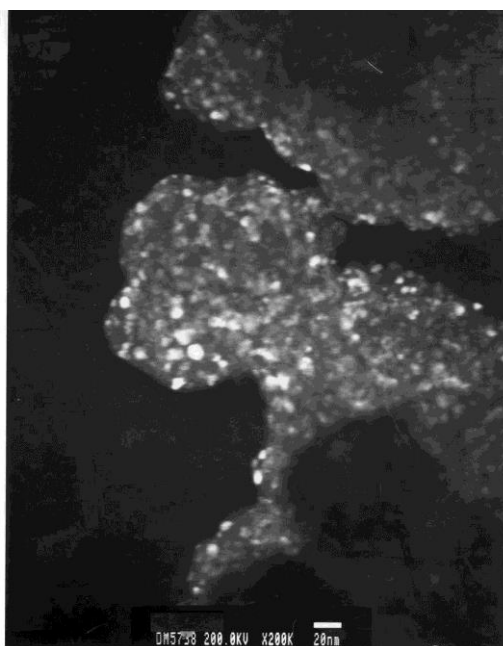


Figura 5. Observación en MET del BaZrO₃ calcinado a 900 °C.

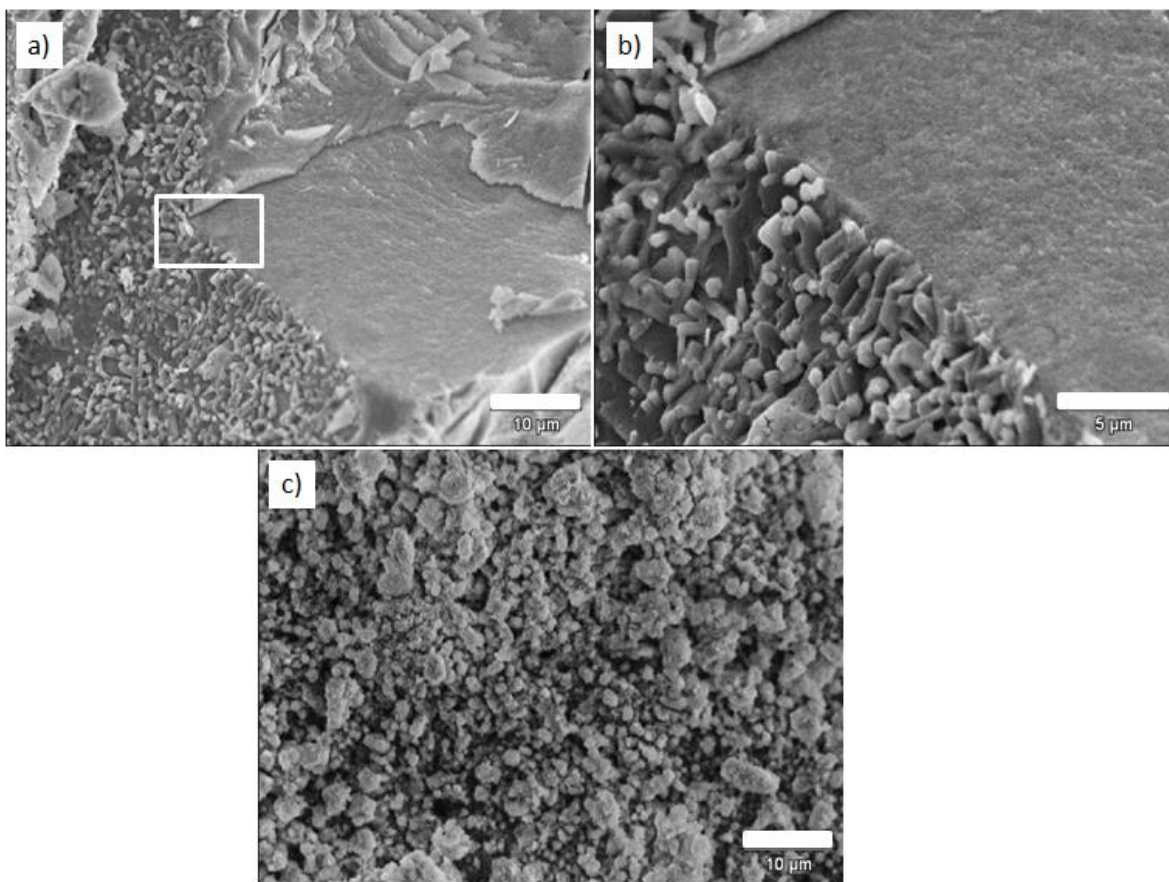


Figura 6. Observaciones en MEB para el BaHfO₃ tratado a 700 °C a), observación a detalle de estructuras en forma de alambres con diámetro aproximado 0.9 µm y b) y material tratado a 900 °C c).

4. CONCLUSIONES

Se ha logrado la síntesis de BaZrO₃ y BaHfO₃ por el método poliol. Los materiales presentan a la menor temperatura (700°C) una morfología compacta conformada por sub-estructuras más pequeñas en forma de alambre. Con el tratamiento térmico a 900 °C esta morfología se pierde al desprenderse los compuestos orgánicos, adquiriendo un aspecto más poroso. El tamaño de cristal de estos materiales nanoestructurados es del orden de 10 a 15 nm cuya fase se identifica como cúbica tipo perovskita en ambos casos. Se han observado fases adicionales en los dos materiales de BaCO₃ y MO₂ (M=Zr o Hf).

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al CONACYT por su programa de apoyo Ciencia Básica – CONACYT (No. 100981) para la realización de este proyecto.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] HENGLEIN, A., “Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles”, *Chemical Reviews*, v. 89, n. 8, pp.1861-1873, Dec. 1989.
- [2] INAGUMA, Y., LIQUAN, C., ITOH, M., et al., “High ionic conductivity in lithium lanthanum titanate”, *Solid State Communications*, v.86, n.10, pp.689 – 693, Jun 1993.
- [3] FUKUOKA, H., ISAMI, T., YAMANAKA, S., “Superconductivity of Alkali Metal Intercalated Niobate with a Layered Perovskite Structure”, *Chemistry Letters*, v. 8, pp. 703-704, Apr.1997.

- [4] MORIMOTO, Y., ASAMITSU, A., KUWAHARA, H., et al., “Giant magnetoresistance of manganese oxides with a layered perovskite structure”, *Nature*, v.380, pp. 141-144, Mar.1996.
- [5] SCHULZE, W.A., BIGGERS, J.V., CROSS, L.E., “Aging of Dielectric Dispersion in PLZT Relaxor Ceramics”, *Journal of American Ceramic Society*, v.61, n. 1-2, pp. 46-49, Jan. 1978.
- [6] IWARA, H., YAJIMA, T., HIBINO, T., et al., “Protonic conduction in calcium, strontium and barium zirconates”, *Solid State Ionics*, v.61, n.1-3, pp. 65-69, May 1993.
- [7] IWARA, H., ASAKURA, Y., KATAHIRA, K., et al., “Effect of transition metal oxides on densification and electrical properties of Si-containing $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-\delta}$ ceramics”, *Solid State Ionics*, v. 168, n. 1–2, pp. 187-195, March 2004.
- [8] ZHOU, M., AHMAD, A., “Sol–gel processing of In-doped $CaZrO_3$ solid electrolyte and the impedimetric sensing characteristics of humidity and hydrogen”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 129, n. 1, pp. 285-291, Jan. 2008.
- [9] HIGUCHI, T., YAMAGUCHI, S., KOBAYASHI, K., et al., “Electronic structures in the bulk and surface states of protonic conductor $CaZrO_3$ by soft-X-ray spectroscopy”, *Solid State Ionics*, v. 162–163, pp. 121-125, Sep. 2003.
- [10] KAMISHIMA, O., ABE, Y., ISHII, T., et al., “Dielectric relaxation of protonic defects in hydrated and dehydrated $SrZrO_3:Yb$ ”, *Solid State Ionics*, v. 177, n. 26–32, pp. 2375-2379, Oct. 2006.
- [11] KREUER, K.D., ADAMS, ST., MUNCH, W., et al., “Proton conducting alkaline earth zirconates and titanates for high drain electrochemical applications”, *Solid State Ionics*, v. 145, n. 1–4, pp. 295-306, Dec. 2001.
- [12] CERVERA, R.B., OYAMA, Y., MIYOSHI, S., et al., “Structural study and proton transport of bulk nanograined Y-doped $BaZrO_3$ oxide protonics materials”, *Solid State Ionics*, v. 179, n. 7–8, pp. 236-242, Apr. 2008.
- [13] TAO, S., IRVINE, J.T.S., “Conductivity studies of dense yttrium-doped $BaZrO_3$ sintered at 1325 °C”, *Journal of Solid State Chemistry*, v. 180, n. 12, pp. 3493-3503, Dec. 2007.
- [14] OMATA, T., NOGUCHI, Y., OTSUKA-YAO-MATSUO, S., “Infrared study of high temperature proton conducting $Sr(Zr_{0.95}M_{0.05}III)O_{3-\delta}$; formation of $MIII O_6$ -cluster depends on dopant species”, *Solid State Ionics*, v. 176, n. 39–40, pp. 2941-2944, Dec. 2005.
- [15] LONGO, V.M., CAVALCANTE, L.S., FIGUEIREDO, A.T. de, et al., “Highly intense violet-blue light emission at room temperature in structurally disordered $SrZrO_3$ powders”, *Applied Physics Letters*, v. 90, pp. 091906, Feb. 2007.
- [16] AZAD, A.M., SUBRAMANIAM, S., DUNG, T.W., “On the development of high density barium metazirconate ($BaZrO_3$) ceramics”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 334, n. 1–2, pp. 118-130, Feb. 2002.
- [17] KOENIG, J., JAFFE, B., “Barium Zirconate Modified with Lanthanum, a High-Temperature Capacitor Dielectric”, *Journal of American Ceramic Society*, v.47, n. 3, pp. 87–89, Feb. 1964.
- [18] AZAD, A.M., SUBRAMANIAM, S., “Temperature dependence of the dielectric response of $BaZrO_3$ by immittance spectroscopy”, *Materials Research Bulletin*, v. 37, n. 1, pp. 11-21, Jan. 2002.
- [19] MATHEWS, M.D., MERZA, E.B., MOMIN, A.C., “High-temperature X-ray diffractometric studies of $CaZrO_3$, $SrZrO_3$ and $BaZrO_3$ ”, *Journal of Materials Science Letters*, v. 10, n.6, pp 305-306, March 1991.
- [20] DAVIES, R.A., ISLAM, M.S., GALE, J.D., “Dopant and proton incorporation in perovskite-type zirconates”, *Solid State Ionics*, v. 126, n. 3–4, pp. 323-335, Nov 1999.
- [21] LUKIN, E.S., SOYUZOVA, A.Y., “The synthesis, sintering, and properties of strontium hafnate”, *Refractories and Industrial Ceramics*, v. 14, n. 3-4, pp. 174-180, March-Apr. 1973.

- [22] SNIJKERS, F.M.M., BUEKENHOUDT, A., LUYTEN, J.J., et al., “Proton conductivity in perovskite type yttrium doped barium hafnate”, *Scripta Materialia*, v. 51, n. 12, pp. 1129-1134, Dec. 2004.
- [23] ARAI, N., KIM, T.W., KUBOTA, H., et al., “Combinatorial fabrication and cathodoluminescence properties of composition spread $\text{MHfO}_3:\text{Tm}^{3+}$ (M = Ca, Sr and Ba) films”, *Applied Surface Science*, v. 197–198, pp. 402-405, Sep. 2002.
- [24] DOBROWOLSKA, A., ZYCH, E., “White colour emission from $\text{BaHfO}_3:\text{Eu}$ phosphor”, *Radiation Measurements*, v. 45, n. 3–6, pp. 621-623, March–July 2010.
- [25] JI, Y., JIANG, D.Y., CHEN, J.J., et al., “Preparation, luminescence and sintering properties of Ce-doped BaHfO_3 phosphors”, *Optical Materials*, v. 28, n. 4, pp. 436-440, March 2006.
- [26] GREZER, A., ZYCH, E., KEPINSKI, L., “ BaHfO_3 : Ce sintered ceramic scintillators”, *Radiation Measurements*, v. 45, n. 3–6, pp. 386-388, March–July 2010.
- [27] YAHIMA, T., KASEOKA, H., YOGO, T., et al., “Proton conduction in sintered oxides based on CaZrO_3 ”, *Solid State Ionics*, v. 47, n. 3–4, pp. 271-275, Sep. 1991.
- [28] VILLANUEVA-IBÁÑEZ, M., LE LUYER, C., PAROLA, S., et al., “A new elaboration route by sol-gel process for cerium doped SrHfO_3 films and powders”, *Journal of Sol-gel Science and Technology*, v. 31, n. 1-3, pp. 277-281, 2004.
- [29] VILLANUEVA-IBÁÑEZ, M., LE LUYER, C., PAROLA, S., et al., “Influence of Sr/Hf ratio and annealing treatment on structural and scintillating properties of sol-gel Ce^{3+} -doped strontium hafnate powders”, *Optical Materials*, v. 27, n. 9, pp. 1541-1546, July 2005.
- [30] ZHANG, H., FU, X., NIU, S., et al., “Synthesis and photoluminescence properties of Eu^{3+} -doped AZrO_3 (A = Ca, Sr, Ba) perovskite”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 459, n. 1-2, pp. 103-106, July 2008.
- [31] MERCIER, B., DUJARDIN, C., LEDOUX, G., et al., “Synthesis and optical characterization of $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanocrystals: surface states and VUV excitation”, *Radiation Measurements*, v. 38, n. 4–6, pp. 763-766, Aug. - Dec. 2004.
- [32] FLORES-GONZÁLEZ, M.A., VILLANUEVA-IBÁÑEZ, M., BAZZI, R., “Preparation of luminescent Y_2O_3 : Eu^{3+} , Tb^{3+} nanoparticles and nanostructures by polyol mediated synthesis”, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, v. 48, n. 3, pp.141-146, 2009.
- [33] FLORES-GONZÁLEZ, M. A., MONTIEL, H., GONZÁLEZ, R., et al, “Primeras evidencias de la obtención de materiales nanométricos Fe-Co sintetizados mediante el método polioli”, *Suplemento dela Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, v. S1, n.3, pp. 913-917, Jul. 2009.
- [34] CHEN, C., ZHU, W., YU, T., et al., “FT-IR, structure and dielectric property investigation of strontium zirconate thin films prepared by MOD technique”, *Surface and Coatings Technology*, v. 167, n. 2–3, pp. 245-248, Apr. 2003.
- [35] BOSCHINI, F., RULMONT, A., CLOOTS, R., et al., “Rapid synthesis of submicron crystalline barium zirconate BaZrO_3 by precipitation in aqueous basic solution below 100 °C”, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 29, n. 8, pp. 1457-1462, May 2009.
- [36] VILLANUEVA-IBÁÑEZ, M., LE LUYER, C., PAROLA, S., et al., “ Structural and optical properties of Eu^{3+} : HfO_2 nanothick sol-gel waveguiding films”, *Review on Advanced Materials Science*, v. 5, n.4, pp. 296-301, Jul. 2003.