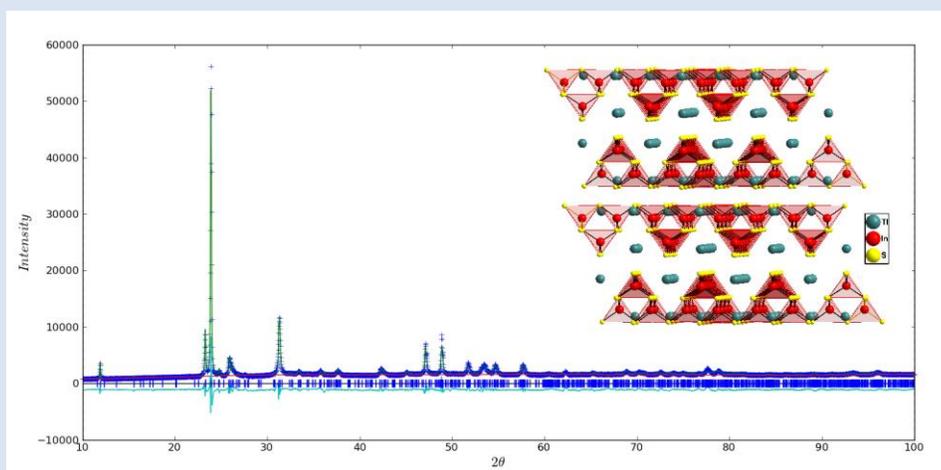


SOBRE LA ESTRUCTURA DEL SEMICONDUCTOR TlInS_2

Anelio Dugarte¹, Jines Contreras¹, Graciela Díaz de Delgado¹, Miguel Delgado^{1*}, Ildelfonso Molina-Molina², Christian Power²

1: Laboratorio de Cristalografía-LNDRX, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela. 2: Centro de Estudios de Semiconductores, Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela.

* e-mail: miguel.d@ula.ve.



RESUMEN

En la revisión de un estudio estructural del semiconductor TlInS_2 reportado recientemente se encontró que la celda unidad propuesta no indexa satisfactoriamente el patrón de difracción de rayos X de polvo registrado en dicho estudio, para el mencionado semiconductor. En el presente trabajo se propone una celda unidad monoclinica diferente que es capaz de indexar correctamente los 28 máximos registrados del patrón de difracción reportado. Los parámetros de esta celda monoclinica son: $a=10,884(4)$ Å, $b=10,921(5)$ Å, $c=15,113(6)$ Å, $\beta=100,54(8)^\circ$. Estos parámetros son similares a los de una de las celdas reportadas previamente para este material. El refinamiento estructural realizado usando el Método de Rietveld demostró que la celda encontrada es la correcta y que la estructura del material estudiado es la misma que la reportada previamente en el grupo espacial $C2/c$ (No. 15).

Palabras claves: TlInS_2 , Semiconductores, Difracción de rayos X, Método de Rietveld.

ON THE STRUCTURE OF THE SEMICONDUCTOR TlInS_2

ABSTRACT

After reviewing a recently reported structural study of the semiconductor TlInS_2 , it was found that the unit cell proposed in the study does not satisfactorily index the X-ray powder diffraction pattern recorded for the above mentioned semiconductor. In this contribution, a different monoclinic unit cell that is able to properly index the 28 diffraction maxima of the registered pattern is presented. The parameters of the monoclinic unit cell obtained are: $a=10.884(4)$ Å, $b=10.921(5)$ Å, $c=15.113(6)$ Å, $\beta=100.54(8)^\circ$, which are very similar to the parameters of one of the unit cells previously reported for this material. The structure refinement carried out using the Rietveld Method showed that the structure of the material under study is the same one reported previously in space group $C2/c$ (No. 15).

Keywords: TlInS_2 , Semiconductors, X-Ray Diffraction, Rietveld method.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales semiconductores pertenecientes a la familia de compuestos del tipo $TlBX_2$, donde $B = Ga$ o In y $X = S, Se$ o Te , han sido objeto de numerosos estudios en atención a la marcada anisotropía de sus interesantes propiedades físicas. Por estas propiedades se les ha considerado como buenos candidatos para diversas aplicaciones optoelectrónicas [1-2]. Debido a la disposición de sus átomos, en forma de cadenas o láminas, sus electrones están limitados a moverse preferentemente en una o dos direcciones. Por ello son considerados como semiconductores de baja dimensionalidad [3].

Como se señala en un trabajo anterior [4], se ha reportado la existencia de varios polimorfos del $TlInS_2$ pertenecientes a distintos sistemas cristalinos. Algunos de ellos sólo existen en condiciones de altas temperaturas y altas presiones. En el banco de datos cristalográficos *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)*, que contiene alrededor 180.000 reportes estructurales de materiales inorgánicos [5], se encuentran 8 reportes para el $TlInS_2$. En dos de ellos se señala que la celda unidad en la que cristaliza este material es hexagonal. Uno de esos estudios se realizó en condiciones de altas presiones [6] mientras que el otro se realizó sobre una película delgada [7]. A temperaturas superiores a 788 K, se encontró que este material exhibe una estructura romboédrica [6]. En condiciones normales de temperatura y presión se han reportado dos tipos estructurales. Uno de ellos está basado en una celda monoclinica [8,9,10] mientras que un segundo tipo de estructura se describe en una celda tetragonal [11,12]. Se ha argumentado que la celda en la que cristaliza este material es la monoclinica porque la tetragonal reportada resulta por maclado de la celda monoclinica debido a que en esta celda los parámetros a y b tienen valores muy cercanos [13]. Otro factor que pudiera haber contribuido a la confusión acerca de la naturaleza de la estructura de este material es la complicación generada por el fenómeno de orientación preferencial presente en patrones de difracción de polvo producidos por materiales con una marcada morfología laminar. Este es el caso de la mayoría de los miembros de la familia de semiconductores del tipo $TlBX_2$, antes señalada.

En un estudio estructural realizado recientemente por Molina-Molina *et al.* [4], usando difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión, se reportó que el $TlInS_2$ cristaliza en una celda monoclinica con parámetros $a=8,609$ Å, $b=14,904$ Å, $c=9,471$ Å, $\beta=110,44(8)^\circ$. Sin embargo, al comparar la posición de los máximos de difracción observados en el patrón de difracción registrado con los calculados usando la celda propuesta, ésta no logra explicar la posición de un importante número de máximos del patrón registrado. Ante las serias inconsistencias encontradas con los resultados reportados se planteó la necesidad de revisar dicho estudio. Los resultados de esa revisión se presentan en esta contribución.

2. PARTE EXPERIMENTAL

El patrón de difracción de polvo analizado en el presente estudio para el $TlInS_2$ (ver Figura 1) es el mismo patrón registrado en un estudio anterior reportado por Molina-Molina *et al.* [4], que se corresponde con el mostrado en la figura 2 del mencionado estudio. Dicho patrón se registró en un difractómetro de rayos X de polvo con goniómetro Philips PW 1050/25, automatizado por Crystal Logic Inc., que posee geometría Bragg-Brentano. Se usó radiación de Cu, con un filtro de Ni ($\lambda(CuK\alpha_1)=1,54059$ Å y $\lambda(CuK\alpha_2)=1,54443$ Å), proveniente de una fuente operada a 40 kV y 25 mA. El barrido se realizó desde 10° hasta 90° (en 2θ), en pasos de $0,02^\circ$ con un tiempo de exposición de 10 seg/paso. Este difractómetro está equipado con un monocromador de grafito, colocado en la región del haz difractado.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

La Tabla 2 de un trabajo anterior [4], cuyos datos se transcribieron en la Tabla 1 del presente reporte, sólo contiene una fracción de los máximos registrados en el patrón de difracción mostrado en la Figura 2 del mencionado trabajo. En esa tabla sólo se reportan los máximos observados con valores de 2θ menores a 36° . Igualmente se observa en dicha tabla que al primer y tercer máximo (registrados a $11,940^\circ$ y $13,360^\circ$, respectivamente) se les asignó el mismo conjunto de índices de Miller (001). Este hecho es inadmisibles desde el punto de vista cristalográfico. En el mencionado trabajo se señala que del patrón SAED tomado a lo largo de la dirección [010] "...se obtiene los parámetros de red

aproximadamente igual a: $a=14,75 \text{ \AA}$ y $b=15,00 \text{ \AA}$.” Se afirma que estos parámetros están “...en excelente acuerdo con los encontrados hasta el momento por los estudios de difracción de rayos-X” ($a=8,609 \text{ \AA}$, $b=14,904 \text{ \AA}$, $c=9,471 \text{ \AA}$, $\beta=110,44(8)^\circ$). Estos factores motivaron la revisión del indexado reportado, usando los mismos datos del patrón de difracción registrado por Molina-Molina *et al.* [4].

Para visualizar mejor la posición de los máximos del patrón se graficó, con el Programa WinPlotr [14], la raíz cuadrada de la intensidad en función de 2θ (ver Figura 2). Al comparar el patrón de difracción registrado con el calculado con el programa Mercury [15], usando los parámetros cristalográficos que describen la estructura monoclinica reportada en la entrada número 600863 del ICSD [5,8], se encontró que el patrón calculado contiene todos los máximos del patrón de difracción registrado, aunque un importante número de máximos calculados no aparece en el patrón registrado (ver Figura 3). La naturaleza laminar de la estructura del TlInS_2 hizo sospechar que el fenómeno de orientación preferencial pudiera haber disminuido considerablemente la intensidad de las reflexiones provenientes de planos cristalinos ortogonales al plano de la lámina haciendo que muchas de ellas no aparezcan en el patrón registrado.

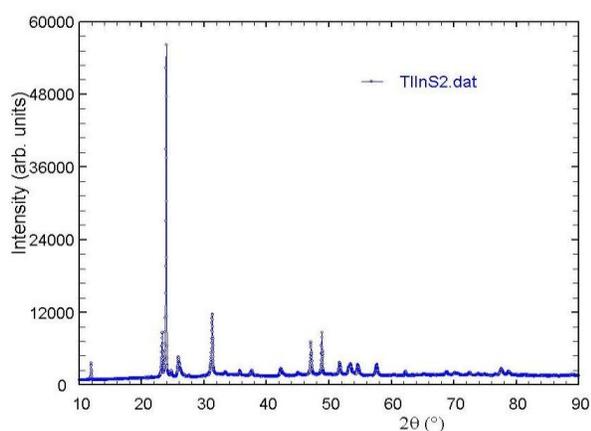


Figura 1. Patrón de difracción de polvo registrado para el TlInS_2 , reportado en [4].

Si al calcular el patrón de difracción se incorpora el fenómeno de orientación preferencial generada por una estructura laminar, perpendicular al eje c de la celda unidad, con un factor de March-Dollase de 0,4 [16] se obtiene un patrón de difracción que es muy

similar al registrado experimentalmente. Ello se puede evidenciar en la superposición de ambos patrones que se presenta en la Figura 4.

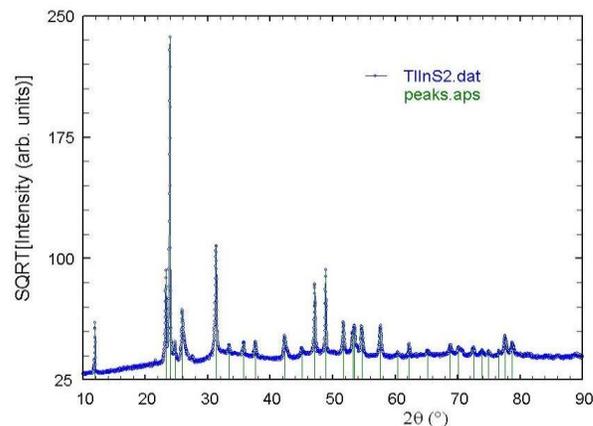


Figura 2. Máximos de difracción observados en el patrón registrado para el TlInS_2 . Para mejor visualización de la posición de los máximos se graficó la raíz cuadrada de la intensidad vs. 2θ

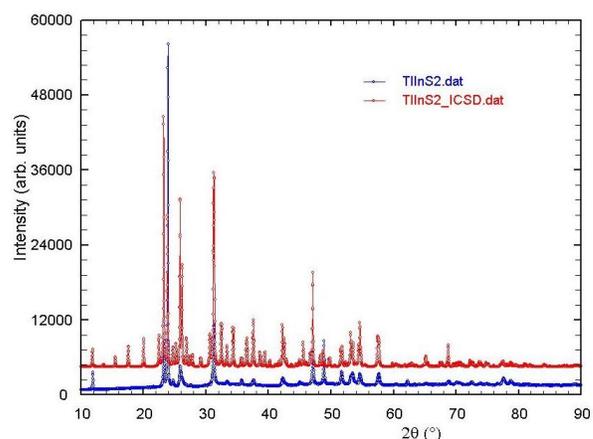


Figura 3. Superposición del patrón registrado con el calculado usando los datos cristalográficos reportados para el TlInS_2 (ICSD-No. 600863).

La coincidencia observada demuestra que los parámetros de la celda unidad del material que produjo el patrón registrado son muy similares a los parámetros de celda que fueron usados en el cálculo del patrón de difracción. Estos parámetros son: $a=10,91(3) \text{ \AA}$, $b=10,91(3) \text{ \AA}$, $c=15,14(3) \text{ \AA}$, $\beta=100,0(2)^\circ$. Al analizar el patrón de difracción registrado con el programa NBS*AIDS83 [17], usando los parámetros de celda antes señalados como parámetros iniciales en el proceso de ajuste por mínimos cuadrados y luego de varios ciclos, el refinamiento condujo a los siguientes parámetros:

$a=10,884(4)$ Å, $b=10,921(5)$ Å, $c=15,113(6)$ Å, $\beta=100,54(8)^\circ$. En la tabla 2 se muestra el resultado del ajuste realizado. Puede verse que la celda

obtenida en este estudio reproduce correctamente la posición de todos los máximos (28) del patrón de difracción registrado para el TlInS₂.

Tabla 1. Índices de Miller, distancias interplanares y ángulos (2θ) observados y calculados (Transcripción de la Tabla 2 de [4]).

h	k	l	d Obs	d Calc	Dif (d)	2θ Obs	2θ Calc	Dif (2θ)
0	0	1	7.40618	7.40416	0.00202	11.940	11.943	-0.003
1	1	-1	7.12101	7.10663	0.01437	12.420	12.445	-0.025
0	0	1	6.62202	6.63208	-0.01006	13.360	13.340	0.020
1	2	0	5.71223	5.71481	-0.00258	15.500	15.493	0.007
1	2	-1	5.46695	5.48112	-0.01417	16.200	16.158	0.042
0	3	0	4.98176	4.97398	0.00778	17.790	17.818	-0.028
1	1	-2	4.11463	4.11568	-0.00105	21.580	21.574	0.006
1	2	1	3.94151	3.93671	0.00480	22.540	22.568	-0.028
2	2	0	3.81618	3.81610	0.00008	23.290	23.291	0.000
1	2	-2	3.71739	3.71315	0.00423	23.918	23.946	-0.028
0	1	2	3.58721	3.58988	-0.00268	24.800	24.781	0.019
1	4	0	3.43654	3.43831	-0.00177	25.906	25.892	0.014
2	4	0	2.85491	2.85537	-0.00046	31.307	31.301	0.005
1	5	1	2.51007	2.50784	0.00223	35.743	35.776	-0.033
4	0	-1		2.51003	0.00004		35.744	

La similitud que se observa en la figura 4, entre el patrón de difracción registrado y el calculado usando los datos cristalográficos reportados para el TlInS₂ por Voroshilov *et al.* [8], sugiere que la estructura del material que produjo el patrón registrado se corresponde con la estructura reportada para este semiconductor, por estos autores, en la celda monoclinica con grupo espacial C2/c (No. 15). Para verificar esta suposición se realizó el refinamiento estructural por el Método de Rietveld, con el programa GSAS-II [18], usando como modelo inicial las posiciones atómicas reportadas para dicha estructura [8]. En el refinamiento se ajustaron inicialmente el factor de escala, el desplazamiento del cero del patrón, 18 coeficientes de Chebychev para definir la radiación de fondo, los cuatro parámetros de la celda unidad (a , b , c y β), los tres parámetros asociados con el ancho de los máximos de difracción (U , V , W), un parámetro con la corrección de la asimetría de los picos y los dos parámetros que expresan la contribución gaussiana y lorentziana de dichos máximos en la función pseudo-Voigt utilizada y su dependencia con el

ángulo 2θ.

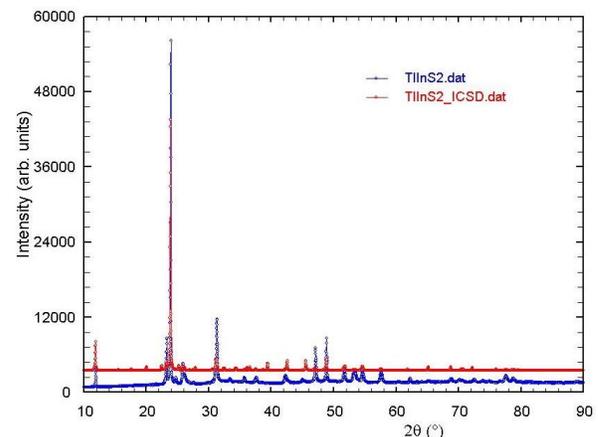


Figura 4. Superposición del patrón registrado para el TlInS₂ con el calculado incorporando el fenómeno de orientación preferencial.

Luego de haberse realizado el ajuste del patrón se observó una notable diferencia entre las intensidades medidas y las calculadas para varios máximos de

difracción, similar a la observada en la figura 3. Este hecho ratificó la presencia de una importante “orientación preferencial” en la muestra analizada. Esto es, los cristalitas presentes en la muestra no están orientados al azar. Por su naturaleza laminar, un gran número de ellos se depositan preferencialmente en el portamuestra sobre su plano laminar. Ello aumenta considerablemente la

intensidad de las reflexiones provenientes de dichos planos mientras que la intensidad de las reflexiones provenientes de planos cristalinos ortogonales al plano de la lámina disminuye notablemente haciendo que muchas de dichas reflexiones no aparezcan en el patrón de difracción registrado o se manifiesten muy débilmente.

Tabla 2. Análisis del patrón de difracción registrado para el TlInS₂.

<i>N</i>	$2\theta_{obs}$	d_{obs}	I/I_o	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$2\theta_{calc}$	d_{calc}	$\Delta 2\theta$
1	11,936	7,4087	5,1	0	0	2	11,903	7,4290	-0,033
2	23,290	3,8163	13,0	-2	2	0	23,257	3,8216	-0,033
3	23,918	3,7175	100,0	0	0	4	23,937	3,7145	0,019
4	24,778	3,5903	1,5	2	2	1	24,783	3,5897	0,005
5	25,906	3,4365	58	-3	1	1	25,896	3,4379	-0,010
6	31,307	2,8549	18,2	-2	2	4	31,285	2,8568	-0,022
7	33,402	2,6804	0,8	-4	0	2	33,434	2,6780	0,032
8	35,743	2,5101	1,4	-2	2	5	35,740	2,5103	-0,003
9	37,630	2,3884	1,5	-4	0	4	37,639	2,3879	0,009
10	42,330	2,1335	2,3	-5	1	1	42,335	2,1332	0,005
11	45,036	2,0114	0,7	0	4	5	45,056	2,0105	0,020
12	47,115	1,9273	9,8	-4	4	1	47,115	1,9274	0,000
13	48,859	1,8625	12,7	-3	5	0	48,854	1,8627	-0,005
14	51,715	1,7662	3,6	-5	1	6	51,728	1,7658	0,013
15	53,190	1,7206	2,1	-6	2	2	53,247	1,7189	0,057
16	53,465	1,7124	2,9	-4	4	5	53,470	1,7123	0,005
17	54,648	1,6781	3,0	-1	3	8	54,696	1,6768	0,048
18	57,610	1,5987	3,4	2	6	3	57,616	1,5985	0,006
19	60,379	1,5318	0,4	1	7	1	60,396	1,5315	0,017
20	62,229	1,4907	1,2	-6	4	0	62,116	1,4931	-0,113
21	65,266	1,4284	0,5	-4	4	8	65,268	1,4284	0,002
22	68,805	1,3634	0,9	-3	3	10	68,802	1,3634	-0,003
23	70,189	1,3398	0,7	-5	3	9	70,191	1,3398	0,002
24	72,562	1,3017	0,8	-2	6	8	72,540	1,3021	-0,022
25	73,939	1,2809	0,5	3	1	10	73,905	1,2814	-0,034
26	74,979	1,2657	0,4	-5	7	2	74,978	1,2657	-0,001
27	76,632	1,2424	0,4	-5	1	11	76,657	1,2421	0,025
28	77,589	1,2295	1,9	-2	8	5	77,601	1,2293	0,012

Para modelar la orientación preferencial presente inicialmente se utilizó la función de March-Dollase con un coeficiente de 0,600. Los factores de discrepancia entre el patrón calculado y el registrado, R_p y R_{wp} , disminuyeron de 0,12132 y 0,23174 a 0,11577 y 0,19557, respectivamente, confirmando la presencia de orientación preferencial. Para modelar de una mejor manera este fenómeno, se usó el algoritmo basado en una función de esféricos armónicos implementado en el programa GSAS-II [18]. En la figura 5 se muestra el ajuste final obtenido entre el patrón de difracción

calculado y el registrado, luego de haber incorporado la orientación preferencial, en el refinamiento de las posiciones y los factores de desplazamiento de todos los átomos cristalográficamente independientes. Los parámetros estructurales y los factores de desacuerdo obtenidos en el último ciclo de refinamiento están contenidos en la tabla 3.

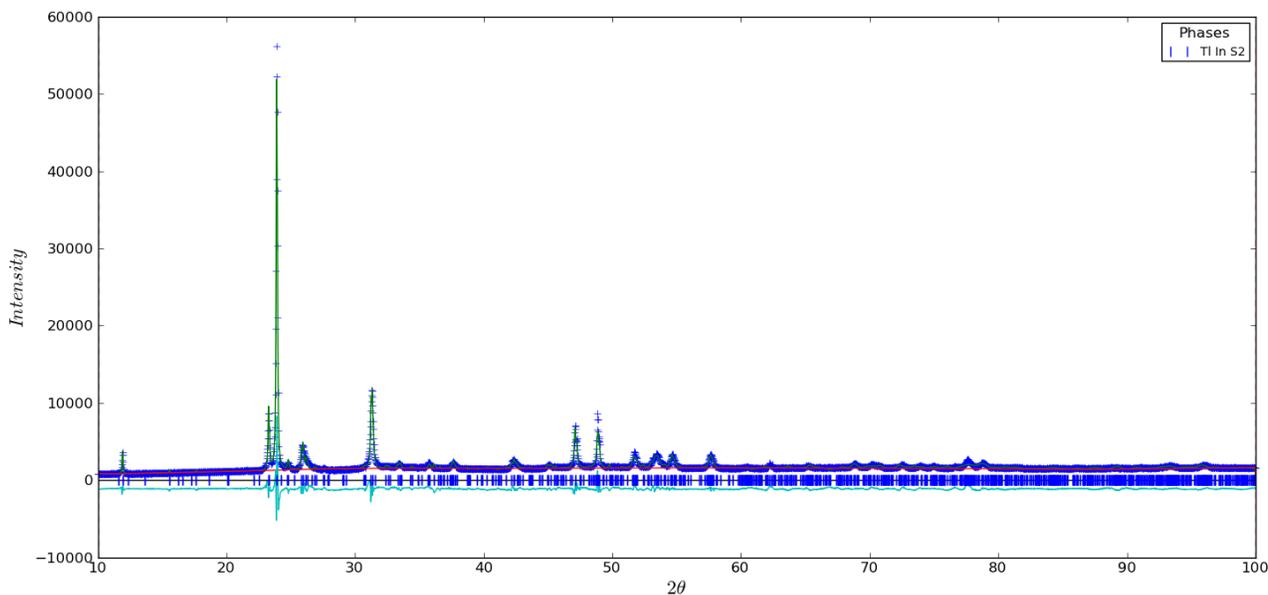


Figura 5. Ajuste final del modelo refinado por el método de Rietveld con el programa GSAS-II [18].

Las posiciones de los átomos que constituyen la estructura se presentan en la tabla 4 mientras que en la tabla 5 se presentan las distancias y ángulos de enlaces de la estructura.

Tabla 3. Datos cristalográficos del semiconductor TIInS₂ obtenidos por el Método de Rietveld.

Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	C2/c (N° 15)
<i>a</i> (Å)	10,8798(5)
<i>b</i> (Å)	10,9464(5)
<i>c</i> (Å)	15,1440(2)
β (°)	100,091(6)
<i>V</i> (Å ³)	1775,68(9)
<i>Z</i>	4
<i>R_e</i>	0,02369
<i>R_p</i>	0,05373
<i>R_{wp}</i>	0,07747
<i>R_b</i>	0,08207
<i>GoF</i>	3,277

En la figura 6 se presenta una vista de la estructura del TIInS₂ a lo largo de la dirección [110], que evidencia la naturaleza laminar de este material. Esta figura fue elaborada con el programa Diamond [19]. Allí se observan las capas formadas por

tetraedros InS₄ que comparten vértices y se apilan a lo largo del eje *c*. En la estructura, algunos de los átomos de TI se intercalan entre las capas de los tetraedros.

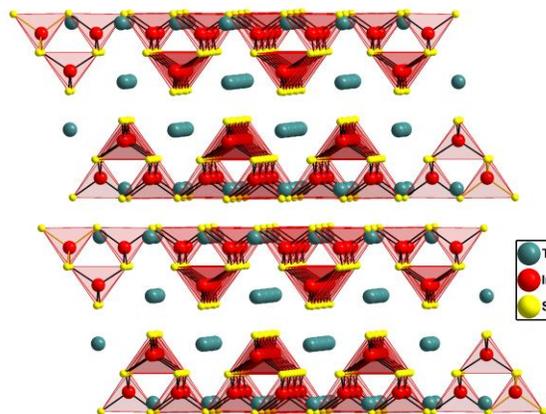


Figura 6. Proyección de la estructura laminar del TIInS₂ a lo largo de la dirección [110].

Se debe señalar que este tipo de estructura se ha reportado para otros dos semiconductores pertenecientes a la familia de compuestos del tipo TIBX₂, donde B = Ga o In y X = S, Se o Te. Ellos son el TIGaS₂ y TIGaSe₂ [5].

Tabla 4. Coordenadas atómicas del TlInS₂ obtenidas luego del refinamiento estructural del TlInS₂ realizado por el Método Rietveld.

Átomos	x	y	z	U_{iso} (Å ²)
Tl(1)	0,4613(5)	0,3102(5)	0,10930(23)	0,0161(10)
Tl(2)	0,2809(4)	0,0625(8)	0,38818(24)	0,0161(10)
In(1)	0,1018(5)	0,1891(8)	0,16142(25)	0,0121(21)
In(2)	0,1462(5)	0,4370(8)	0,33859(23)	0,0121(21)
S(1)	0	0,0547(9)	1/4	0,028(4)
S(2)	0	0,5683(8)	1/4	0,028(4)
S(3)	0,2573(5)	0,3142(6)	0,2499(4)	0,028(4)
S(4)	0,0439(12)	0,3117(13)	0,4322(8)	0,028(4)
S(5)	0,2063(10)	0,0617(11)	0,0710(6)	0,028(4)

Tabla 5. Distancias y ángulos de enlaces en la estructura del TlInS₂.

Enlace	Distancia (Å)	Átomos	Ángulos (°)	Átomos	Ángulos (°)
In1-S1	2,390(9)	S1-In1-S3	112,9(2)	S3-In2-S4	110,3(5)
In1-S3	2,396(9)	S1-In1-S5	106,1(5)	S3-In2-S5 _c	107,1(4)
In1-S5	2,379(13)	S1-In1-S4 _a	111,1(4)	S4-In2-S5 _c	109,2(4)
In1-S4 _a	2,353(15)	S3-In1-S5	107,2(4)	In1-S1-In1 _a	104,0(5)
In2-S2	2,377(8)	S3-In1-S4 _a	110,3(5)	In2-S2-In2 _a	105,6(4)
In2-S3	2,375(9)	S4 _a -In1-S5	109,1(4)	In1-S3-In2	105,1(3)
In2-S4	2,384(15)	S2-In2-S3	112,3(2)	In1 _a -S4-In2	107,8(5)
In2-S5 _c	2,354(12)	S2-In2-S4	110,3(4)	In1-S5-In2 _b	110,6(4)
		S2-In2-S5 _c	107,4(5)		

Condiciones de simetría (^a = -x, y, 1/2-z; ^b = 1/2-x, -1/2+y, 1/2-z; ^c = 1/2-x, 1/2+y, 1/2-z).

4. CONCLUSIONES

El análisis del patrón de difracción de rayos X de polvo registrado en un estudio anterior para el semiconductor TlInS₂ mostró que este material cristaliza en una celda monoclinica con parámetros: $a=10,884(4)$ Å, $b=10,921(5)$ Å, $c=15,113(6)$ Å, $\beta=100,54(8)^\circ$ y no en una celda con parámetros $a=8,609$ Å, $b=14,904$ Å, $c=9,471$ Å, $\beta=110,44(8)^\circ$ como erróneamente se reportó en dicho estudio. Los parámetros obtenidos en el presente trabajo son semejantes a los reportados en caracterizaciones estructurales del mencionado semiconductor, realizados con anterioridad. El refinamiento estructural por el Método de Rietveld usando el programa GSAS-II demostró que la celda unidad obtenida en el presente trabajo describe correctamente la posición de todos los máximos de difracción del patrón registrado. De igual manera, la

estructura reportada en el grupo espacial C2/c (No. 15) ajusta correctamente el perfil completo del patrón de difracción registrado por lo que efectivamente dicho patrón se corresponde con la estructura monoclinica reportada para el semiconductor TlInS₂.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo del FONACIT a través del Proyecto LAB-97000821.

6. REFERENCIAS

- [1]. Johnsen S, Z. Liu Z, Peters JA, Jung-Hwan Song, Peter SC, Malliakas CD, Cho NK, Jin H, Freeman AJ, Wessels BW, Kanatzidis MG. Chem. Mater. 2011; 23 (12): 3120-3128.
- [2]. Ibragimov TD, Aslanov II. Solid State Commun. 2002; 123: 339-341.

- [3]. A.M. Panich. *J. Phys. Condens. Matter.* 2008; 20: 293202-1–293202-42.
- [4]. Molina-Molina I, Avila-Godoy R, Acosta DR, Mora AJ, Delgado GE, Paredes-Dugarte S, Power CH, Nieves L. *Acta Microscopica*, 2014; 23 (1): 18-22.
- [5]. ICSD, Inorganic Crystal Structure Database, Karlsruhe (Germany), 2015: FIZ
- [6]. Range KJ, Engert G, Mueller W, Weiss A. *Z. Naturforsch.* 1974; 29b: 181-185.
- [7]. Agaev KA, Gasymov VA, Chiragov MI. *Soviet Physics, Crystallography*, 1973; 18: 226-227.
- [8]. Voroshilov YuV, Potorii MV, Shevchenko SV. *Inorg. Mater.* 1986; 22 (3): 434-436.
- [9]. Guseinov GD, Abdinbekov SS, Godzhaev MM, Agamaliev DG. *Inorg. Mater.* 1989; 25 (2): 184-187.
- [10]. Guseinov GD, Seidov FM, Dzhuraev SN, Kerimova EM. *Inorg. Mater.* 1991; 27 (3): 377-379.
- [11]. Godzhaev EM, Bairamov DD, Mamedov SD, Guliev LA, Godzhaeva FM. *Inorg. Mater.* 1989; 25 (1): 13-16.
- [12]. Godzhaev EM, Nazarov AM. *Inorg. Mater.* 1992; 28 (9): 1483-1486.
- [13]. Henkel W, Hochheimer HD, Carlone C, Werner A, Ves S, Schnering HG. *Phys. Rev.* 1982; B 26 (6): 321-3221.
- [14]. Roisnel T, Rodríguez-Carvajal J, “WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis”. En *Proceeding of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC-7)*, Materials Science Forum. Ed. R. Delhez and E.J. Mittenmeijer, 2000, p.118-123.
- [15]. Macrae CF, Bruno IJ, Chisholm JA, Edgington PR, McCabe P, Pidcock E, Rodriguez-Monge L, Taylor R, van de Streek J, Wood PA. *J. Appl. Cryst.* 2008; 41 (2): 466-470.
- [16]. Dollase WA. *J. Appl. Cryst.* 1986; 19 (4): 267-272.
- [17]. Mighell AD, Hubbard CR, Stalick J. “NBS* AIDS80: A Fortran Program for Crystallographic Data Evaluation”, National Bureau Standards (USA), 1981. Tech. Note 1141.
- [18]. Toby BH, Von Dreele RB. *J. Appl. Cryst.* 2013; 46(2), 544–549
- [19]. K. Brandenburg. “DIAMOND Release 3.0”, Crystal Impact GbR. Bonn, Germany. 2004.