

- HOSKINS, B. F. & WHILLANS, F. D. (1972/1973). *Coord. Chem. Rev.* **9**, 365–388.
- HUGHES, E. W. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1737–1752.
- HUQ, F. & SKAPSKI, A. C. (1971). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 1927–1931.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794.
- MUETTERTIES, E. L. & SCHUNN, R. A. (1966). *Quart. Rev.* **20**, 245–299.
- ORIOLO, P. L., DI VAIRA, M. & SACCONI, L. (1965). *Chem. Commun.* pp. 103–104.
- PAULING, P., ROBERTSON, G. B. & RODLEY, G. A. (1965). *Nature, Lond.* **207**, 73–74.
- RAYMOND, K. N., MEEK, D. W. & IBERS, J. A. (1968). *Inorg. Chem.* **7**, 1111–1117.
- STEWART, J. M. (1964). Univ. of Maryland Technical Report TR-64-6.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. J. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

*Acta Cryst.* (1976). **B32**, 692

## Structure Cristalline de $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$ ( $\gamma$ )

PAR N. RYSANEK, P. LARUELLE ET A. KATTY

*Laboratoire de Chimie Minérale Structurale, associé au CNRS (LA 200), Laboratoire de Physique, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris-Luxembourg, 4 avenue de l'Observatoire, 75270 Paris Cedex 06, France*

(Reçu le 17 février 1975, accepté le 26 juin 1975)

$\gamma\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  crystallizes in the cubic system with  $a=11.566$  (2) Å, space group  $F\bar{4}3m$ ,  $Z=4$ . The structure was solved by Patterson and Fourier methods, and refined by least-squares calculations to an  $R$  index of 0.074. The structure consists of a rigid body of Te atoms consolidated by GeTe<sub>4</sub> tetrahedra; the Ag atoms are disordered among the 132 other tetrahedra formed by the Te atoms.

### Introduction

Des études portant sur les composés sélénies et tellurés de l'argent et des éléments du groupe IVb ont été effectuées par Hahn, Schulze & Sechser (1965) et reprises par Gorochov (1968). Ces études par analyse thermique différentielle et diffraction des rayons X ont mis en évidence huit composés du type  $\text{Ag}_8\text{MX}_6$  où:  $\text{M}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ;  $\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ . Tous ces composés présentent plusieurs phases, dont trois phases pour les tellurures. La phase  $\gamma$  de haute température est commune à tous ces composés et dans le cas des tellurures comme  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  elle est stable à température ambiante, les points de transition étant pour ce composé situés à  $-29^\circ\text{C}$  pour la transformation  $\gamma, \beta$  et à  $-52^\circ\text{C}$  pour la transformation  $\beta, \alpha$ .

C'est la structure de  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6(\gamma)$ , phase de haute température que nous décrivons ici.

### Partie expérimentale

$\text{Ag}_8\text{GeTe}_6(\gamma)$  est préparé suivant les techniques décrites par Gorochov (1968). Le produit se présente sous forme d'une masse compacte de laquelle nous pouvons extraire des cristaux noirs, durs, présentant l'éclat métallique.

Les clichés d'oscillation puis de Weissenberg et de précession relèvent une maille cubique d'arête  $a=11,566$  (2) Å. Toutes les réflexions observées ont des

indices de même parité, ce qui indique un réseau  $F$ . La symétrie du groupe de Laue  $m\bar{3}m$  nous donne le choix entre trois groupes d'espace  $Fm\bar{3}m$ ,  $F432$  et  $F\bar{4}3m$ . Pour essayer de lever l'ambiguïté, nous avons effectué un test de piézoélectricité qui s'est révélé positif. Nous avons donc travaillé dans le groupe spatial  $F\bar{4}3m$ , groupe qui a été confirmé dans la suite de notre étude.

En introduisant quatre masses formulaires par maille, nous sommes conduits à adopter une masse volumique calculée de  $7,30 \text{ g cm}^{-3}$  en bon accord avec la masse volumique expérimentale  $7,22 \text{ g cm}^{-3}$  à  $20^\circ\text{C}$ .

Un premier monocristal de  $90 \mu\text{m}$  de dimensions moyennes a été choisi de façon à ce que l'absorption pour la radiation  $K\alpha$  du molybdène ne soit pas trop importante. Les intensités des réflexions intégrées ont été recueillies sur films, puis mesurées au microdensitomètre, ces intensités ont été corrigées des facteurs géométriques de Lorentz et de polarisation puis mises en échelle absolue par la méthode de Wilson.

Puis nous avons dû, comme cela est indiqué plus loin, trouver un cristal de meilleure qualité pour achever de résoudre la structure; ce deuxième cristal de dimensions identiques au premier a été obtenu à partir d'une nouvelle préparation utilisant la méthode de transport par l'iode; les intensités de 336 réflexions ont été mesurées, seules les réflexions contenues dans l'unité asymétrique ( $\frac{1}{6}$  d'octant) ont été conservées soit 169 réflexions.

### Détermination et affinement de la structure

La structure est résolue par la méthode de l'atome lourd. Les pics intenses de la fonction de Patterson permettent de déterminer les positions des atomes de tellure en 4(*a*), 4(*d*), 16(*e*) et de germanium en 4(*c*).

Un affinement par la méthode des moindres carrés d'après le programme de Busing, Martin & Levy (1962) conduit à une valeur de  $R=0,25$ .

Les cartes de densité font apparaître des pics faibles en position 48(*h*). Nous plaçons les 32 atomes d'argent Ag(1) sur ces sites, l'indice  $R$  atteint la valeur 0,19 après trois cycles d'affinement mais le facteur d'agitation thermique de Ag(1) est élevé, de l'ordre de  $9 \text{ \AA}^2$ . Nous faisons donc varier le facteur d'occupation du site qui se fixe à 0,31 ce qui correspond à placer 14,8 atomes d'argent; nous obtenons ainsi une valeur de  $R=0,17$ .

C'est à ce point que nous nous étions arrêtés dans l'étude de la structure sur le premier cristal, car les séries de Fourier ne donnaient plus de nouveaux atomes.

Sur le second cristal, à ce stade, l'atome de tellure Te(2) initialement en position 4(*d*), prend un coeffi-

cient d'agitation thermique élevé; d'autre part, son image sur les cartes de densité électronique est très différente de celles des autres atomes de la même espèce, beaucoup plus diffuse, avec des maxima en position octaédrique autour de site 4(*d*). Nous sommes donc amenés à placer cet atome de tellure dans une position plus générale 24(*g*), très proche de la position 4(*d*) avec un facteur d'occupation égal à  $\frac{1}{2}$ .

Un affinement et une nouvelle synthèse de Fourier met en évidence Ag(4) sur un site 48(*h*). Le facteur d'occupation de ce site ne peut évidemment pas être affiné en même temps que le facteur d'agitation thermique, car l'interaction des deux facteurs est trop importante pour qu'ils puissent être déterminés simultanément sur 169 réflexions indépendantes. Nous prendrons une valeur moyenne  $B=3 \text{ \AA}^2$  qui est la valeur prise par le facteur d'agitation thermique des atomes Ag(1). Nous obtenons 0,135 pour le multiplicateur ce qui cor-

Tableau 1. Valeurs numériques de la fonction d'apodisation  $f(\sin \theta/\lambda)$

|        |        |        |        |        |        |        |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 1      | 0,9999 | 0,9996 | 0,9971 | 0,9902 | 0,9762 | 0,9544 |
| 0,9520 | 0,8874 | 0,8434 | 0,7937 | 0,7360 | 0,6702 | 0,5922 |
| 0,5058 | 0,4110 | 0,3096 | 0,2014 | 0,1029 | 0,0246 | 0      |

Tableau 2. Positions atomiques

| Types d'atome          | Multiplicateur | <i>x</i>   | <i>y</i>   | <i>z</i>   | <i>B</i>                            |
|------------------------|----------------|------------|------------|------------|-------------------------------------|
| Te(1) 4( <i>a</i> )    | 1              | 0          | 0          | 0          | 1,78 (32)                           |
| Te(2) 24( <i>g</i> )   | 1/6            | 0,75       | 0,75       | 0,795 (2)  | $\beta_{11}=0,019$ (10)             |
|                        |                |            |            |            | $\beta_{12}=\beta_{13}=0$           |
|                        |                |            |            |            | $\beta_{22}=\beta_{33}=0,0022$ (12) |
|                        |                |            |            |            | $\beta_{23}=0,0020$ (11)            |
|                        |                |            |            |            | $\beta_{11}=0,0035$ (2)             |
|                        |                |            |            |            | $=\beta_{22}=\beta_{33}$            |
|                        |                |            |            |            | $\beta_{12}=-0,0006$ (2)            |
| Ge 4( <i>c</i> )       | 1              | 0,25       | 0,25       | 0,25       | 1,2 (4)                             |
| Ag(1) 48( <i>h</i> )   | 0,31 (2)       | 0,326 (2)  | 0,326 (2)  | 0,981 (2)  | 3,2 (5)                             |
| Ag(2) 48( <i>h</i> )   | 0,10 (2)       | 0,148 (3)  | 0,148 (3)  | 0,056 (5)  | 3                                   |
| Ag(2,1) 48( <i>h</i> ) | 0,041 (19)     | 0,11 (1)   | 0,11 (1)   | 0,04 (1)   | 3                                   |
| Ag(3) 48( <i>h</i> )   | 0,035 (20)     | 0,531 (7)  | 0,531 (7)  | 0,593 (10) | 3                                   |
| Ag(4) 48( <i>h</i> )   | 0,135 (25)     | 0,463 (3)  | 0,463 (3)  | 0,794 (5)  | 3                                   |
| Ag(4,1) 48( <i>h</i> ) | 0,04 (2)       | 0,442 (16) | 0,442 (16) | 0,782 (2)  | 3                                   |

Tableau 3. Distances interatomiques (Å)

Les écarts-type sont indiqués entre parenthèses.

|                       |           |                       |           |
|-----------------------|-----------|-----------------------|-----------|
| Interstices de type 0 |           | Interstices de type 2 |           |
| Te(3)–Te(3)           | 4,16 (1)  | Te(3)–Te(3)           | 4,16 (1)  |
| Ge–Te(3)              | 2,552 (5) | Te(3)–Te(1)           | 4,803 (5) |
| Interstices de type 1 |           | Ag(2)–Te(1)           | 2,63 (7)  |
| Te(1)–Te(2) moyenne   | 4,76 (2)  | Ag(2)–Te(3)           | 2,69 (8)  |
| Te(1)–Te(3)           | 4,803 (5) | Ag(2)–Te(3)           | 2,75 (7)  |
| Te(2)–Te(3) moyenne   | 4,64 (2)  | Ag(2,1)–Te(1)         | 2,4 (1)   |
| Te(3)–Te(3)           | 4,16 (1)  | Ag(2,1)–Te(3)         | 2,8 (2)   |
| Ag(1)–Te(2) moyenne   | 2,67 (4)  | Interstices de type 3 |           |
| Ag(1)–Te(1)           | 2,82 (1)  | Te(3)–Te(3)           | 4,01 (1)  |
| Ag(1)–Te(3)           | 2,92 (2)  | Ag(3)–Te(3) moyenne   | 2,5 (2)   |
| Interstices de type 4 |           |                       |           |
| Te(1)–Te(2) moyenne   | 4,76 (2)  | Ag(4)–Te(2) moyenne   | 3,40 (2)  |
| Te(1)–Te(3)           | 4,803 (5) | Ag(4)–Te(2)           | 2,87 (5)  |
| Te(2)–Te(3) moyenne   | 4,64 (2)  | Ag(4,1)–Te(1)         | 2,5 (2)   |
| Te(3)–Te(3)           | 4,01 (1)  | Ag(4,1)–Te(2) moyenne | 3,3 (2)   |
| Ag(4)–Te(1)           | 2,45 (6)  | Ag(4,1)–Te(3)         | 2,9 (1)   |

respond à placer 6,48 atomes d'argent. La valeur de  $R$  atteint 0,131.

Après cet affinement, sur les synthèses de Fourier, aucun atome d'argent n'apparaît et nous devons avoir recours au procédé d'apodisation, procédé mathématique qui atténue les effets de terminaison de série, sans risque d'introduire de faux pics. Cette fonction d'apodisation  $f(\sin \theta/\lambda)$  décroît de 1 à 0 entre l'origine du réseau réciproque et la valeur maximale de  $\sin \theta/\lambda$ , elle est indéfiniment dérivable sur cet intervalle fermé. Elle multiplie les facteurs de structure observés. Ses valeurs numériques sont données dans le Tableau 1; le pas de variation est 0,05 ( $\sin \theta/\lambda$  max).

Grâce à cette méthode, sur les synthèses de Fourier, apparaissent alors différents pics que nous considérons comme des fragments d'atomes d'argent. Nous les introduisons dans l'affinement successivement. La valeur du facteur d'occupation du site Ag(2) se fixe à 0,10 ce qui correspond à placer 4,80 atomes d'argent, le coefficient  $R$  atteint la valeur 0,102. Nous transformons alors les coefficients d'agitation thermique isotropes des atomes Te(2) et Te(3) en anisotropes, les atomes Te(1) et Ge ayant une agitation thermique isotrope à cause du groupe ponctuel de leur site. Nous remarquons que les écarts-type sur les  $\beta_{ij}$  de l'atome Te(2) sont nettement supérieurs à ceux de Te(3). Cette particularité tient à la difficulté de description de cet atome qui, nous le verrons plus loin, est en désordre statistique sur son site 24(g).  $R$  prend la valeur 0,087.

Sur les cartes de densité, nous voyons apparaître alors trois autres sites pour l'argent Ag(2,1), Ag(3), Ag(4,1) avec des facteurs d'occupation faibles. Les distances de ces sites aux atomes de tellure sont toutes compatibles avec leur occupation par un atome d'argent nous leur laissons le poids déterminé par le programme d'affinement, quand le  $B$  est fixé à la valeur de celui de Ag(1). Le coefficient  $R$  atteint finalement la valeur 0,074 pour l'ensemble des 119 réflexions non nulles. Nous sommes ainsi arrivés à tirer tout le parti possible des réflexions mesurées. Si nous faisons la somme des facteurs d'occupation des sites de l'argent par la multiplicité du site, comme l'indique le Tableau 4, nous trouvons un total de 31,82 atomes d'argent. Pour quatre masses formulaires, aux erreurs sur les facteurs d'occupation des sites près, nous retrouvons donc ainsi la formule  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$ . Les positions atomiques sont donnés dans le Tableau 2, les distances interatomiques dans le Tableau 3.\*

### Description de la structure

Nous avons d'abord été étonnés par le fait que l'argent soit en désordre sur de nombreux sites, mais ce

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31263: 4 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

fait s'accorde avec les deux transitions de phase à basse température et, de façon indépendante, avec les

Tableau 4. Répartition des atomes d'argent dans les interstices tétraédriques formés par les atomes de tellure

| Type d'atome | Nombre d'atomes d'argent dans la maille | Pourcentage d'occupation des interstices |      |
|--------------|---|--|------|
| Ag(1)        | 14,88                                   | type 1                                   | 31 % |
| Ag(2)        | 4,80                                    | type 2                                   | 30   |
| Ag(2,1)      | 1,97                                    | type 2                                   | 12,3 |
| Ag(3)        | 1,70                                    | type 3                                   | 42   |
| Ag(4)        | 6,48                                    | type 4                                   | 13,5 |
| Ag(4,1)      | 1,99                                    | type 4                                   | 4,2  |
| Total        | 31,82 atomes                            |  |      |

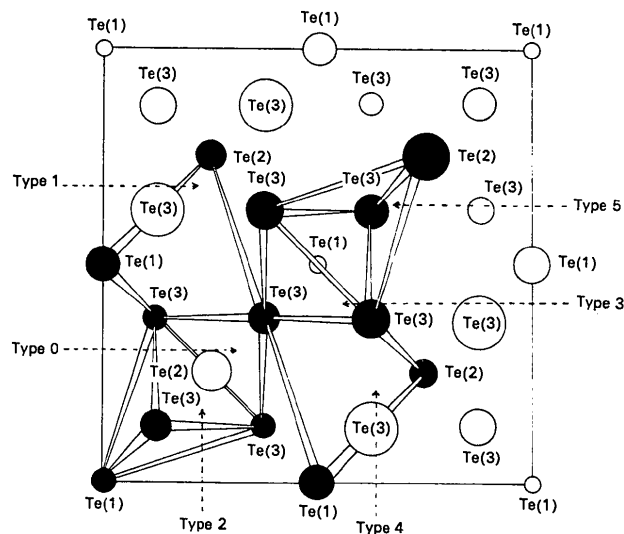


Fig. 1. Les six types d'interstices tétraédriques formés par les atomes de tellure. Projection sur le plan (001).

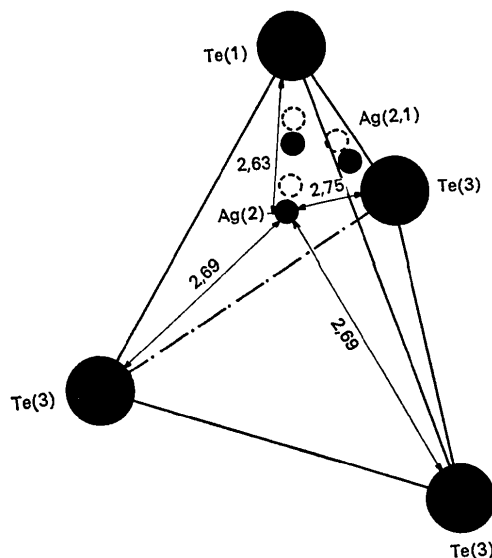


Fig. 2. Interstice tétraédrique de type 2.

structures de nombreux autres composés de l'argent:  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Te}$ ,  $\text{Ag}_3\text{SI}$ ,  $\text{Ag}_2\text{HgI}_4$ ;  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  (Geller, 1967).

D'autre part, l'atome de tellure  $\text{Te}(2)$  nous donne une image en désordre statistique sur six sites  $24(g)$  voisins de la position  $4(d)$ :  $x=y=z=0,75$ ; mais il occupe évidemment l'une seule de ces six positions dans une maille donnée. C'est vraisemblablement la position des atomes d'argent dans cette maille particulière qui est responsable du site réellement occupé par le tellure.

L'arrangement de l'ensemble des 24 atomes de tellure laisse 136 interstices tétraédriques par maille. Nous classerons ces interstices en six catégories (voir Fig. 1).

#### Les interstices tétraédriques de type 0

Ils sont au nombre de quatre par maille; ce sont des tétraèdres réguliers d'atomes de tellure de  $4,12 \text{ \AA}$  d'arête, au centre desquels se trouve le germanium.

La distance du germanium aux quatre atomes de tellure environnant est de  $2,552 (5) \text{ \AA}$ . Nous sommes en présence d'un groupement compact et parfaitement symétrique contenant  $\text{GeTe}_4$ .

#### Les interstices tétraédriques de type 1

Tout tétraèdre de type 0 met en commun chacune de ses arêtes avec deux tétraèdres de type 1, ce qui donne 48 interstices tétraédriques de ce type dans la maille. Pratiquement au centre de chaque interstice, se trouve un site  $\text{Ag}(1)$ . Tous les interstices de type 1 ne sont pas occupés, seuls 14,88 sont occupés en moyenne par maille.

#### Les interstices tétraédriques de type 2 (voir Fig. 2)

Ces tétraèdres ont une face commune avec les tétraèdres de type 0, auxquels ils adhèrent par groupe de quatre; étant donné qu'il y a quatre tétraèdres de type

0, il existe donc 16 interstices tétraédriques de type 2 dans la maille.

A l'intérieur de chaque interstice, il y a six sites de deux types différents; trois peuvent accueillir alternativement les atomes  $\text{Ag}(2)$ , les trois autres les atomes  $\text{Ag}(2,1)$ ; ces six sites sont situés presque exactement dans les trois faces du tétraèdre, la quatrième étant justement la face mise en commun avec le tétraèdre, de type 0 qui contient le germanium.

La première série de sites  $\text{Ag}(2)$  a un facteur d'occupation de 0,10; les atomes en position  $\text{Ag}(2)$  occupent donc en moyenne 4,8 interstices tétraédriques tandis que les atomes en position  $\text{Ag}(2,1)$  en occupent 1,97 en moyenne par maille.

#### Les interstices de type 3

Ils sont au nombre de 4 par maille et ont des dimensions presque identiques aux interstices de type 0, à cause des positions particulières des atomes de  $\text{Te}(3)$  en  $x=y=0,377$  valeur très proche de  $\frac{1}{3}$ . Ces tétraèdres sont réguliers d'arête  $4,01 \text{ \AA}$ ; ils relient par leurs sommets quatre tétraèdres de type 0.

A l'intérieur de chaque interstice de type 3, douze sites de même type  $\text{Ag}(3)$  peuvent accueillir alternativement les atomes d'argent. 1,70 interstice de ce type est occupé en moyenne par maille.

#### Les interstices de type 4

Chaque tétraèdre de type 3 met en commun chacune de ses arêtes avec deux tétraèdres de type 4, ce qui donne 48 interstices tétraédriques de ce type.

A l'intérieur de chaque interstice, il y a deux sites de type différent  $\text{Ag}(4)$  et  $\text{Ag}(4,1)$ , ces deux sites ne pouvant naturellement pas être occupés à la fois dans un même interstice, compte tenu des distances entre ces deux sites:  $0,3 \text{ \AA}$ .

La première série de sites a un facteur d'occupation de 0,135; les atomes en position  $\text{Ag}(4)$  occupent donc en moyenne 6,48 interstices de type 4 tandis que les atomes en position  $\text{Ag}(4,1)$  en occupent 1,99 en moyenne par maille. Les sites  $\text{Ag}(4)$  sont assez décentrés et tendent à se rapprocher d'une face du tétraèdre d'atomes de tellure.

#### Les interstices tétraédriques de type 5

Par analogie aux interstices de type 2, ils ont une face commune avec les tétraèdres de type 3 et une face commune avec les tétraèdres de type 4, ils sont donc au nombre de 16 par maille.

Nous n'avons pas trouvé de sites d'argent à l'intérieur de ces interstices, mais les sites d'argent situés dans les interstices de type 3 sont pratiquement dans les quatre faces que cet interstice met en commun avec quatre interstices de type 5.

#### Arrangement des interstices formés par les atomes de tellure

Nous pouvons résumer schématiquement cet arrangement de la façon suivante:

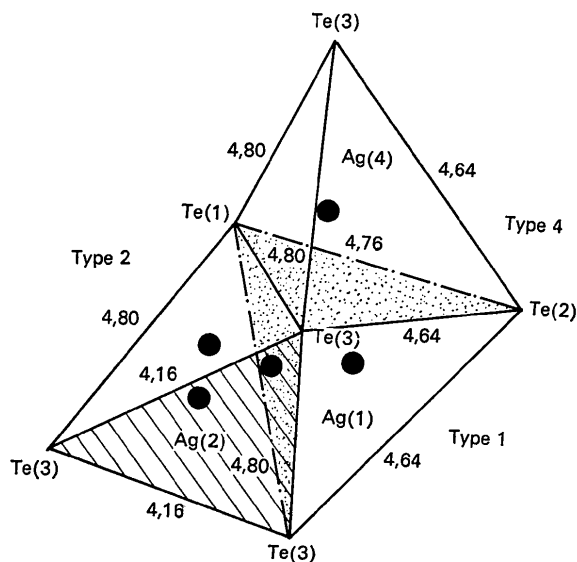


Fig. 3. Arrangement des tétraèdres de tellure.

