

Dans chacune des couches successives notées: a, b, c, a', b' ... dérivant de l'empilement ABC , cette répartition se fait selon une symétrie d'ordre 6, chaque lacune étant entourée de six atomes de gallium situés aux sommets d'un hexagone plan régulier (si l'on ne tient pas compte des déformations du sous-réseau et des faibles déplacements des atomes par rapport aux positions idéales de la blende). Ainsi, dans le plan, la distribution des lacunes correspond à la règle de leur éloignement maximal, statistiquement possible pour une répartition hexagonale avec un rapport $Ga/\square = 2$. Par contre, lorsqu'on passe d'une couche à la couche suivante, la distance séparant deux lacunes est la plus courte possible entre deux sites équivalents d'un réseau blende: elle est égale à l'arête des tétraèdres d'environnement caractéristiques de cette structure et conduit à l'existence de sites de sélénium entourés de deux atomes de gallium seulement et de deux lacunes. C'est de cette manière que se forment des chaînes lacunaires infinies, dans la direction de l'axe b de la maille de la surstructure monoclinique.

L'empilement des couches a, b, c, a', b' ... s'effectue de telle façon qu'il faut faire intervenir six couches successives pour retrouver une couche dont les atomes et les lacunes se projettent respectivement sur les atomes et les lacunes de la première couche. Dans Ga_2Se_3 , forme ordonnée, il existe ainsi une séquence d'empilement $abca'b'c'$ — selon un axe dérivant d'un axe d'ordre 3 du sous-réseau cubique de type blende, avec une période de l'ordre de 18 Å selon cet axe. Cette description de la mise en ordre gallium-lacunes permet ainsi de retrouver certaines caractéristiques des réseaux de type blende qui n'apparaissent pas directement dans la maille monoclinique de la surstructure.

Nous approfondissons actuellement, à l'aide des rayons X et de la microscopie électronique, l'étude de cristaux de Ga_2S_3 obtenus lors de recuits à des températures supérieures à 823 K qui présentent des phénomènes d'ordre partiel, associés à l'existence de défauts de réseau répétés.

Au moment où nous publions, nous prenons connaissance d'un travail récent concernant la structure de β - Ga_2Se_3 (Lübbbers & Leute, 1982). Ce travail décrit la structure de Ga_2Se_3 réalisée à partir de diagramme de poudre. Il s'agit d'une résolution semi-quantitative où les positions des atomes n'ont pas été affinées et occupent les sites de la blende.

Références

- BUERGER, J. (1959). *Vector Space*. New York: John Wiley.
 BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683–684.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Report ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 EHOLIÉ, R. (1971). Thèse, Abidjan.
 GHEMARD, G., OLLITRAULT-FICHET, R. & FLAHAUT, J. (1976). *C. R. Acad. Sci. Paris Sér. C*, **282**, 831–833.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Tome III. Birmingham: Kynoch Press.
 LÜBBERS, D. & LEUTE, V. (1982). *J. Solid State Chem.* **43**, 329–345.
 PALATNIK, L. S. & BELOVA, E. K. (1965). *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.* **1**, 1883–1885.

Acta Cryst. (1983). **C39**, 971–974

Sur les Composés III–V–VI: Etude Structurale du Disulfure d'Antimoine et de Thallium, $TlSbS_2$

PAR N. REY, J. C. JUMAS, J. OLIVIER-FOURCADE ET E. PHILIPPOT

Laboratoire de Chimie Minérale C, ERA 314, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier CEDEX, France

(Reçu le 21 juin 1982, accepté le 17 mai 1983)

Abstract. $M_r = 390.2$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 6.123$ (6), $b = 6.293$ (10), $c = 11.838$ (13) Å, $\alpha = 101.34$ (7), $\beta = 98.39$ (5), $\gamma = 103.21$ (19)°, $Z = 4$, $V = 427$ Å³, D_m (pycnometry) = 6.09, $D_x = 6.07$ Mg m⁻³, λ (Mo $K\alpha$) = 0.71069 Å, μ (Mo $K\alpha$) = 45.17 mm⁻¹, $F(000) = 1000$. The crystal structure was solved by the symbolic addition method and refined by least squares to a final $R = 0.064$, $R_w = 0.097$ (1160 observed

reflections). The structure is built up from sheets, parallel to the (010) plane, formed by SbS_4E trigonal bipyramids which are linked together. Sb atoms have four bonds to S atoms of 2.41–2.96 Å. The Sb lone pair of electrons (E) is stereochemically active. These sheets are linked together by weak $Tl \cdots S$ (3.50–3.66 Å), $Tl \cdots Sb$ (3.60–3.73 Å) and $Tl \cdots Tl$ (3.62 Å) interactions.

Introduction. De nombreux composés binaires mettant en jeu des éléments des colonnes II et VI, IV et VI, ou V et VI sont remarquables pour leurs propriétés électroniques et font l'objet actuellement de multiples travaux (Abrikosov, Bankina, Poretskaya, Shelimova & Skudnova, 1969).

Dans l'optique de cette recherche de nouveaux composés semiconducteurs l'étude de combinaisons ternaires du type III-IV-VI ou III-V-VI a été entreprise. C'est le cas par exemple des systèmes Tl_2S-SnS (Del Bucchia, 1981) ou $Tl_2S-Sb_2S_3$ (Bohac, Brönnimann & Gäumann, 1974; Botgros, Zbigli, Stepanov, Stanchu & Chumak, 1976). Le diagramme de phase de celui-ci (Bohac *et al.*, 1974) met en évidence l'existence de trois phases: Tl_3SbS_3 (fusion congruente, 615 K), $TlSbS_2$ (fusion congruente, 757 K) et $TlSb_5S_8$ (fusion non congruente, 695 K).

Nous présentons ici l'étude structurale détaillée de l'une d'entre elles, $TlSbS_2$, intéressante pour ses propriétés de photoconductivité. Il faut également noter que cette phase existe à l'état naturel et porte le nom de weissbergite (Dickson & Radtke, 1978).

Partie expérimentale. Les monocristaux de $TlSbS_2$ ont été obtenus à partir du mélange stoechiométrique $Tl_2S + Sb_2S_3$ chauffé à 873 K, en tube de quartz scellé sous vide, pendant 4 jours puis refroidi lentement. Le produit obtenu se présente sous forme d'une masse compacte noirâtre, à éclat métallique, formée par de nombreux cristaux lamellaires. Ceux-ci une fois broyés donnent un diagramme de diffraction X sur poudre en accord avec celui observé par Dickson & Radtke (1978), les seules différences concernent les intensités relatives de quelques raies. L'étude préliminaire par diffraction X sur monocristal à l'aide d'une chambre de précession de Buerger nous a permis de mettre en évidence pour $TlSbS_2$ une maille de symétrie triclinique, groupes d'espace $P1$ ou $P\bar{1}$. Les paramètres cristallins ont été affinés à l'aide des données du diagramme de diffraction X sur poudre et diffèrent sensiblement de ceux proposés antérieurement ($a = 6,12$, $b = 6,31$, $c = 11,59$ Å, $\alpha = 97,50$, $\beta = 100,40$, $\gamma = 104^\circ$) par Botgros *et al.* (1976).

Les mesures d'intensité ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre automatique Nonius CAD-4 utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène monochromatisée par une lame de graphite. Volume du cristal: $0,627 \times 10^{-3}$ mm³; mode de balayage: ω - θ ; largeur de balayage: $1,20^\circ$; vitesse de balayage: variable en fonction de l'intensité; $4 < 2\theta < 60^\circ$; h : 0 à 8; k : -8 à 8; l : -16 à 16. Trois réflexions standards (stabilité: $\pm 3\%$) prises comme références permettent de contrôler périodiquement la stabilité d'orientation du cristal et des intensités mesurées. Nombre de réflexions mesurées: 2685; nombre de réflexions observées [$\sigma(I)/I \leq 0,30$]: 1160. Les intensités ainsi enregistrées ont été corrigées des facteurs de Lorentz, de polarisation et des effets dûs à l'absorption. Le facteur de transmission varie de 0,033 à 0,255 [programme de calcul *DATAPH* (Coppens & Hamilton, 1968)].

L'analyse de la distribution statistique des modules des facteurs de structure normalisés E nous a permis de choisir le groupe d'espace centrosymétrique $P1$.

La structure de $TlSbS_2$ a alors été résolue à l'aide du processus d'addition symbolique [programme de calcul *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971)] appliqué à 174 facteurs de structure normalisés de module supérieur à 1,20. Parmi les 16 solutions possibles, dont plusieurs sont équivalentes, celle retenue a le résidu le plus bas (4,27). Une synthèse de Fourier tridimensionnelle calculée en prenant pour coefficients les valeurs de E accompagnées de leurs phases fait apparaître quatre pics indépendants dans des positions $2(i)$ correspondants aux deux Tl et deux Sb attendus. La localisation des atomes de soufre dans quatre positions $2(i)$ a été réalisée à l'aide du calcul d'une synthèse 'différence' de Fourier tridimensionnelle [programme de calcul *DRF* (Zalkin, 1968)].

L'affinement de la structure a été effectuée par moindres carrés à matrice complète [programme de calcul *LINUS* (Coppens & Hamilton, 1970)] en tenant compte tout d'abord d'une agitation thermique isotrope des atomes, puis dans un deuxième temps d'une agitation thermique anisotrope. $\sum w(\Delta F)^2$ minimisée, nombre de variables: 73; $R = 0,064$, $R_w = 0,097$; $w = (\sigma + 0,01F_o^2 + 0,001F_o^3)^{1/2}$. En fin d'affinement une synthèse 'différence' de Fourier tridimensionnelle ne laisse apparaître aucune anomalie. Rapport de moindres carrés changement maximum à erreur: 0,6%. Facteurs de diffusion atomique: Doyle & Turner (1968).

Discussion. Les paramètres finals pour $TlSbS_2$ sont rassemblés dans le Tableau 1.* Comme le laissait supposer la forme lamellaire des cristaux la structure de $TlSbS_2$ est essentiellement constituée de feuillets, formés

à partir d'enchaînements infinis $Sb \begin{matrix} \diagup S \diagdown \\ \diagdown S \diagup \end{matrix} Sb$, faiblement reliés entre eux.

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38590: 10 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 1. Paramètres finals pour $TlSbS_2$ et facteurs de température ($B = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle$) obtenus avant l'affinement anisotrope (écarts types entre parenthèses)

	Positions	x	y	z	$B(\text{Å}^2)$
Tl(1)	2(i)	0,5616 (2)	0,3084 (3)	0,6619 (1)	2,21 (4)
Tl(2)	2(i)	0,1056 (2)	0,2846 (3)	0,9180 (1)	2,25 (4)
Sb(1)	2(i)	0,5961 (4)	0,2163 (5)	0,1583 (2)	1,84 (5)
Sb(2)	2(i)	0,0359 (4)	0,2156 (5)	0,4070 (2)	1,90 (6)
S(1)	2(i)	0,412 (1)	0,820 (2)	0,0956 (9)	1,7 (2)
S(2)	2(i)	0,001 (1)	0,222 (2)	0,1769 (9)	1,5 (2)
S(3)	2(i)	0,632 (2)	0,221 (2)	0,3806 (8)	1,8 (2)
S(4)	2(i)	0,985 (1)	0,811 (2)	0,3603 (8)	1,6 (2)

Tableau 2. Angles ($^{\circ}$) et distances (\AA) interatomiques pour TlSbS_2

Les écarts types sont donnés entre parenthèses.

Code de symétrie: (i) x, y, z ; (ii) $1-x, 1-y, 1-z$; (iii) $1-x, -y, 1-z$; (iv) $2-x, 1-y, 1-z$; (v) $x, y, 1+z$; (vi) $-x, 1-y, 1-z$; (vii) $-x, -y, 1-z$; (viii) $x, y-1, z$; (ix) $1-x, 1-y, -z$; (x) $1+x, y, z$; (xi) $-1+x, y, z$; (xii) $-1+x, -1+y, z$; (xiii) $-x, 1-y, 1+z$; (xiv) $x, y, z-1$.

Polyèdres Tl-S		Polyèdres Sb-S	
Tl(1 ¹)-S(4 ^{1v})	3,071 (8)	Sb(1 ¹)-S(1 ^{viii})	2,41 (1)
-S(1 ⁱⁱ)	3,12 (1)	-S(2 ^x)	2,448 (7)
-S(3 ⁱⁱⁱ)	3,18 (1)	-S(3 ^y)	2,60 (1)
-S(4 ⁱⁱ)	3,217 (7)	-S(1 ⁱ)	2,96 (1)
-S(3 ⁱ)	3,37 (1)	-S(2 ⁱ)	3,690 (8)
-S(2 ⁱⁱ)	3,50 (1)*		
-S(3 ⁱⁱ)	3,53 (1)*		
$\langle \text{Tl}(1)-\text{S} \rangle$	3,28	$\langle \text{Sb}(1)-\text{S} \rangle$	2,61
Sommet Tl(1 ¹)		Sommet Sb(1 ¹)	
S(1 ⁱⁱ)-S(2 ⁱⁱ)	82,8 (3)	S(1 ^{viii})-S(1 ^{ix})	83,9 (4)
S(1 ⁱⁱ)-S(3 ⁱ)	151,5 (3)	S(1 ^{viii})-S(2 ^x)	101,8 (4)
S(1 ⁱⁱ)-S(3 ⁱⁱⁱ)	70,8 (3)	S(1 ^{viii})-S(3 ^y)	93,6 (4)
S(1 ⁱⁱ)-S(3 ⁱⁱ)	120,6 (3)	S(1 ^{ix})-S(2 ^x)	86,4 (3)
S(1 ⁱⁱ)-S(4 ⁱⁱ)	87,1 (2)	S(1 ^{ix})-S(3 ^y)	174,0 (3)
S(1 ⁱⁱ)-S(4 ^{iv})	89,6 (2)	S(2 ^x)-S(3 ^y)	88,9 (4)
S(2 ⁱⁱ)-S(3 ⁱ)	107,0 (3)		
S(2 ⁱⁱ)-S(3 ⁱⁱⁱ)	144,7 (3)		
S(2 ⁱⁱ)-S(3 ⁱⁱ)	74,4 (3)		
S(2 ⁱⁱ)-S(4 ⁱⁱ)	131,8 (3)		
S(2 ⁱⁱ)-S(4 ^{iv})	73,4 (3)		
S(3 ⁱ)-S(3 ⁱⁱⁱ)	87,8 (3)		
S(3 ⁱ)-S(3 ⁱⁱ)	87,9 (3)		
S(3 ⁱ)-S(4 ⁱⁱ)	104,0 (3)		
S(3 ⁱ)-S(4 ^{iv})	68,8 (3)		
S(3 ⁱⁱⁱ)-S(3 ⁱⁱ)	139,4 (4)		
S(3 ⁱⁱⁱ)-S(4 ⁱⁱ)	71,1 (4)		
S(3 ⁱⁱⁱ)-S(4 ^{iv})	83,1 (4)		
S(3 ⁱⁱ)-S(4 ⁱⁱ)	70,9 (3)		
S(3 ⁱⁱ)-S(4 ^{iv})	131,9 (3)		
S(4 ⁱⁱ)-S(4 ^{iv})	153,7 (4)		
		Sb(2 ¹)-S(4 ^{xii})	2,43 (1)
		-S(3 ^{xi})	2,46 (1)
		-S(2 ⁱ)	2,71 (1)
		-S(4 ⁱⁱ)	2,81 (1)
		-S(3 ⁱ)	3,70 (1)
		$\langle \text{Sb}(2)-\text{S} \rangle$	2,61
		Sommet Sb(2 ¹)	
		S(4 ^{xii})-S(3 ^{xi})	99,1 (4)
		S(4 ^{xii})-S(2 ⁱ)	91,3 (4)
		S(4 ^{xii})-S(4 ⁱⁱ)	87,4 (3)
		S(3 ^{xi})-S(2 ⁱ)	86,3 (3)
		S(3 ^{xi})-S(4 ⁱⁱ)	87,4 (3)
		S(2 ⁱ)-S(4 ⁱⁱ)	173,2 (2)
Distances métal-métal < 4,00 Å			
Tl(1 ¹)-Sb(1 ¹)	3,718 (6)*	Tl(2 ¹)-Sb(1 ¹)	3,604 (7)*
-Sb(2 ¹)	3,726 (8)*	-Tl(2 ^{xiii})	3,613 (6)*
-Sb(2 ¹)	3,927 (5)	-Sb(1 ¹)	3,984 (4)
Sb(1 ¹)-Tl(2 ¹)	3,604 (7)*	Sb(2 ¹)-Sb(1 ¹)	3,690 (5)
-Sb(2 ¹)	3,690 (5)	-Tl(1 ¹)	3,726 (8)*
-Tl(1 ¹)	3,718 (6)*	-Sb(2 ^{xiii})	3,807 (5)
-Tl(2 ^{xiv})	3,984 (4)	-Sb(2 ^y)	3,969 (8)*

* Distances mettant en jeu des atomes de deux feuilletts successifs.

Les angles et distances interatomiques [programme de calcul *DISTAN* (Zalkin, 1968)] les plus caractéristiques de cette structure sont rassemblés dans le Tableau 2.

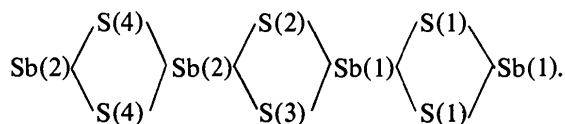
Chaque atome d'antimoine est environné par cinq atomes de soufre dont quatre sont situés à des distances variant de 2,41 à 2,96 Å, le cinquième étant nettement plus éloigné (3,69 et 3,70 Å). Les quatre atomes de

soufre les plus proches forment autour de l'antimoine une bipyramide à base triangulaire dans laquelle une des directions équatoriales est inoccupée.

Les liaisons Sb-S axiales [Sb(1¹) - S(3ⁱ) et S(1¹); Sb(2¹) - S(2ⁱ) et S(4ⁱⁱ)] sont nettement plus longues que les liaisons Sb-S équatoriales ce qui est généralement le cas dans ce type d'environnement. L'existence de liaisons Sb-S de longueurs nettement inférieures à la somme des rayons ioniques (2,64 Å, Shannon, 1976) et de déformations importantes dans les angles S-Sb-S (Tableau 2) montre que la paire électronique non liée *E* de l'antimoine(III) est active stéréochimiquement. Son influence se manifeste selon une direction voisine de la troisième direction équatoriale vacante de la bipyramide compte tenu de la présence du cinquième atome de soufre situé à une distance encore inférieure à la somme des rayons de van der Waals (3,85 Å, Bondi, 1964) dont l'interaction avec Sb ne peut être totalement négligée.

L'environnement des atomes de thallium est plus complexe. Il est constitué par sept atomes de soufre situés à des distances variant de 3,05 à 3,66 Å, valeurs voisines de la somme des rayons ioniques (3,34 Å) et inférieures à la somme des rayons de van der Waals (3,76 Å). Ces sept atomes de soufre forment ainsi une bipyramide pentagonale déformée. Dans ces environnements volumineux l'existence de liaisons Tl-S aux longueurs relativement homogènes constitue une indication sur la perte d'activité stéréochimique de la paire électronique non liée du thallium(I). Ceci différencie nettement le comportement du thallium dans ce composé de celui présenté dans des phases de compositions voisines telles Tl_4SnS_3 (Del Bucchia, Jumas, Philippot & Maurin, 1981) ou $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{S}_3$ (Del Bucchia, Jumas, Philippot & Maurin, 1982) pour lesquelles des liaisons Tl-S de longueurs inférieures à 2,90 Å sont présentes et où la paire électronique non liée du thallium manifeste une activité stéréochimique caractéristique.

L'étude de ces divers environnements montre donc que les interactions les plus fortes de cette structure sont constituées par les liaisons Sb-S qui interviennent au sein de feuilletts infinis disposés suivant un empilement parallèle au plan (010) (Fig. 1). Ainsi chaque bipyramide triangulaire SbS_4E partage deux arêtes S-S avec deux bipyramides voisines pour former des chaînes infinies de composition globale $(\text{SbS}_2)_n$ qui se développent parallèlement à la direction [101] (Fig. 2). Le motif de répétition comprend quatre atomes d'antimoine et peut s'écrire (Sb_4S_8) , sa formule développée étant:



Dans ce motif, les atomes Sb(2) se correspondent par un centre de symétrie. Il en est de même pour les atomes Sb(1). Deux atomes consécutifs d'antimoine, Sb(1) et Sb(2), ont leur paire électronique non liée qui

pointe d'un même côté de la couche, les deux suivants de l'autre et ainsi de suite alternativement (Fig. 1). La cohésion entre ces chaînes est alors assurée par l'intermédiaire d'interaction plus faible Sb—S...Sb mettant en jeu la cinquième liaison Sb...S plus longue (3,69 et 3,70 Å), chaque atome d'antimoine participant à une de ces liaisons (Fig. 2). Elle est également renforcée par l'intermédiaire des polyèdres de coordination des atomes de thallium dans des interactions Sb—S...Tl où chaque atome de thallium intervient dans cinq liaisons Tl...S de longueur inférieure à 3,40 Å (Tableau 2). Ces feuillets sont limités par des plans, ne contenant que des atomes de thallium, distants de 2,32 Å (Fig. 1).

Entre feuillets successifs n'existent que des interactions plus faibles:

—Tl...S: chaque atome de thallium d'un feuillet est relié à deux atomes de soufre du feuillet voisin par l'intermédiaire des deux liaisons Tl...S les plus longues (Tableau 2).

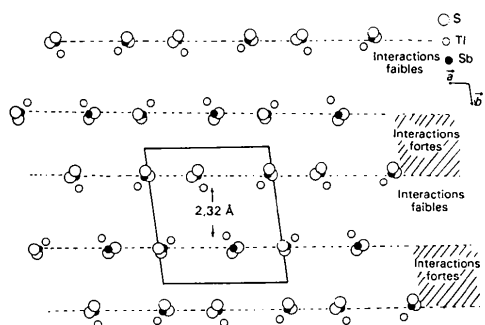


Fig. 1. Projection schématique de la structure de TlSbS₂ sur le plan (110).

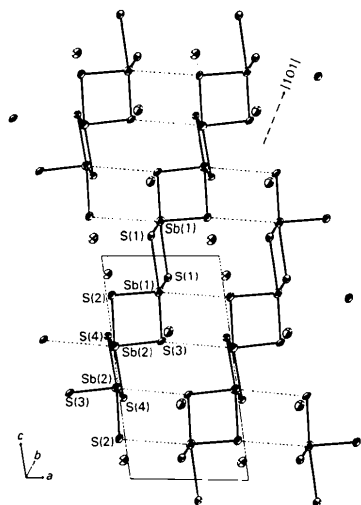


Fig. 2. Projection d'un feuillet de la structure de TlSbS₂ sur le plan (101).

—métal...métal: par l'intermédiaire de la paire électronique non liée E de l'antimoine dans des interactions Sb—E...Tl [Sb(1^I)...Tl(2^{II}) 3,604; Sb(1^I)...Tl(1^{II}) 3,718; Sb(2^I)...Tl(1^{II}) 3,726 Å] ou Tl...Tl [Tl(2^I)...Tl(2^{III}) 3,613 Å].

Le caractère bidimensionnel marqué de cette structure qui se traduit par une cristallisation lamellaire est particulièrement remarquable. Les éléments porteurs de paires électroniques non liées (Tl^I, Sn^{II}, Sb^{III}), plus ou moins actives stéréochimiquement, conduisent souvent à la formation de ces structures feuilletées comme par exemple celles de Tl₂S (Man, 1970), Tl₄SnS₃ (Del Bucchia, Jumas, Philippot & Maurin, 1981), SnS (Del Bucchia, Jumas & Maurin, 1981), BaSn₂S₃ (Del Bucchia, Jumas & Maurin, 1980), NaSbS₂ (Volk & Schafer, 1978) ou Li_{3-x}Sb_{6-x}S₉ (Olivier-Fourcade, Izghouti & Philippot, 1981).

Pour TlSbS₂, semiconducteur de largeur de bande interdite 1,7 eV (1 eV = 1,6 × 10⁻¹⁹J) et photoconducteur (λ_{max} = 7450 Å, Bohac *et al.*, 1974), cette structure lamellaire nous paraît être particulièrement favorable pour la préparation de couches minces orientées intéressantes pour l'utilisation des propriétés électroniques du matériau.

Les auteurs remercient M le Professeur M. Maurin, Directeur de l'ERA, 314 du CNRS, pour l'intérêt et les discussions fructueuses qu'il a apportés à ce sujet.

Références

- ABRIKOSOV, N. K., BANKINA, V. F., PORETSKAYA, L. V., SHELIKOVA, L. E. & SKUDNOVA, E. V. (1969). *Semiconducting II-VI, IV-VI and V-VI Compounds*. New York: Plenum.
- BOHAC, P., BRÖNNIMANN, E. & GÄUMANN, A. (1974). *Mater. Res. Bull.* **9**, 1033-1040.
- BONDI, A. (1964). *J. Phys. Chem.* **68**, 441-451.
- BOTGROS, I. V., ZBIGLI, K. R., STEPANOV, G. I., STANCHU, A. V. & CHUMAK, G. D. (1976). *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.* **12**, 1545-1548.
- COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1968). *DATAPH*. Brookhaven National Laboratory, Upton, NY 11973, Les Etats-Unis.
- COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1970). *Acta Cryst.* **A24**, 71-83.
- DEL BUCCHIA, S. (1981). Thèse de 3^{ème} cycle, Montpellier.
- DEL BUCCHIA, S., JUMAS, J. C. & MAURIN, M. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 2935-2940.
- DEL BUCCHIA, S., JUMAS, J. C. & MAURIN, M. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 1903-1905.
- DEL BUCCHIA, S., JUMAS, J. C., PHILIPPOT, E. & MAURIN, M. (1981). *Rev. Chim. Minér.* **18**, 224-234.
- DEL BUCCHIA, S., JUMAS, J. C., PHILIPPOT, E. & MAURIN, M. (1982). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **48**, 199-206.
- DICKSON, F. W. & RADTKE, A. S. (1978). *Am. Mineral.* **63**, 720-724.
- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390-397.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368-376.
- MAN, L. I. (1970). *Sov. Phys. Crystallogr.* **15**, 299-341.
- OLIVIER-FOURCADE, J., IZGHOUTI, L. & PHILIPPOT, E. (1981). *Rev. Chim. Minér.* **18**, 207-217.
- SHANNON, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751-767.
- VOLK, K. & SCHAFFER, H. (1978). *Z. Naturforsch.* **33**, 827-828.
- ZALKIN, A. (1968). Univ. de Berkeley, Californie, Les Etats-Unis.